

Показана возможность использования промышленного электроудного графита марки ПГ-50 для эффективной электрохимической деструкции щавелевой кислоты. Максимальные выходы по току анодной деструкции оксалат-ионов достигали 93%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Острейковский В. А. Эксплуатация атомных станций // М. : Энергоатомиздат, 1999. – 923 с.
2. Очистка радиоактивных сточных вод электрофлотационным способом / В. И. Ильин, В. А. Колесников // Атомная энергия. – 2001. – 91, №1.- С. 35-39.
3. Лебедев В. Н. Очистка жидких радиоактивных отходов // Радиохимия. 2003.- 45.- №2. - С.140-141.

УДК 66.097.3

И. М. Жарский, С. Е. Орехова, И. Л. Жукова,  
И. И. Курило, А. Ф. Мазец (БГТУ, г. Минск)

### ИЗВЛЕЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Известно, что при получении серной кислоты на стадии окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  используются ванадиевые катализаторы (ВК) на носителе из кремнезема. На каждом предприятии их количество определяется производительностью: на 1 т суточного выпуска кислоты используется 100 кг катализатора, содержащего до 10%  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Только на ОАО «Гродно Азот» для загрузки используется порядка 100 тонн ВК. При этом ежегодно 20% катализатора теряет свою активность и подлежит замене. Основными причинами дезактивации ВК являются изменение структуры активного компонента вследствие частичного восстановления  $\text{V}_2\text{O}_5$  и накопление контактных ядов.

В настоящее время в республике переработка отработанных ВК (ОВК) не производится. Дезактивированные ВК вывозятся на переработку в РФ за счет собственных средств предприятия. Долгосрочное хранение ОВК перед вывозом создает возможность попадания соединений ванадия в окружающую среду, а они относятся ко второму классу опасности.

Высокая стоимость основных компонентов ОВК обуславливает необходимость разработки высокоэффективной ресурсосберегающей экологически безопасной технологии переработки и утилизации ОВК.

Целью нашей работы было определение составов ОВК типа сульфованадата на силикагеле (СВС-5, марка А), используемого на ОАО «ГродноАзот», а также кинетических особенностей процесса

растворения  $V_2O_5$  и химического выщелачивания соединений ванадия из ОВК в кислых и щелочных водных растворах.

Для определения составов ОВК и нерастворимых осадков после выщелачивания использовали метод электрошлюп сканирующей микроскопии.

О скорости растворения  $V_2O_5$  (марки х.ч.) и измельченных образцов ОВК различной дисперсности судили по относительному изменению массы навески, определяемому гравиметрически. Содержание ванадия в растворе определяли титриметрически. Температурный режим поддерживали с помощью термостата УТУ-2/77 с точностью  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . Изменение величины рН контролировали с помощью рН-метра-милливольтметра типа рН-150 с точностью  $\pm 0,1\text{мВ}$ . В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод при температуре проведения опытов.

Исследования показали, что ОВК имеет следующий элементный состав (мас. %): О – 43,39; Si – 18,90; С – 10,30; S – 10,20; К – 9,00; V – 4,20; Na – 2,01; а также Al, Ca, Fe, Cu, Zn (менее 1%).

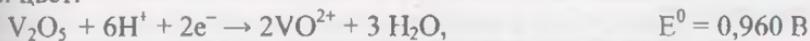
В пересчете на оксиды состав ОВК выражается следующим образом (мас. %):  $\text{SiO}_2$  – 40,43;  $\text{SO}_3$  – 25,47;  $\text{K}_2\text{O}$  – 10,95;  $\text{V}_2\text{O}_5$  – 7,40;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 2,71; FeO – 0,74; ZnO – 0,68;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0,64; CuO – 0,41; CaO – 0,17; остальное – С.

Определение растворимости  $V_2O_5$  марки х.ч. в воде показало, что при температуре  $20^\circ\text{C}$  его содержание в насыщенном растворе составляет 0,465 г/л, рН = 2,8. При увеличении температуры от  $20$  до  $90^\circ\text{C}$  содержание оксида возрастает в 1,8 раз и составляет 0,81 г/л. Дальнейшее повышение температуры приводит к усилению процессов гидролиза и снижению содержания  $V_2O_5$  в растворе.

Растворимость ОВК в воде при соотношении твердой фазы в жидкой Т:Ж = 1:200 составляет 2,1 г/л при  $20^\circ\text{C}$  (рН раствора равен 1,37) и 3,1 г/л при  $90^\circ\text{C}$ . При изменении соотношения Т:Ж = 1:100 растворимость при  $20^\circ\text{C}$  составила 4,03–4,20 г/л и при увеличении температуры менялась незначительно. Наличие дисульфатов в катализаторе приводит к образованию в водном растворе серной кислоты, присутствие которой способствует переходу в раствор, как сульфата ванадила так и  $V_2O_5$ . В разбавленных растворах сильных кислот растворимость  $V_2O_5$  увеличивается по сравнению с его растворимостью в воде. Степень извлечения ванадия при этом составляла 80–95% и соответствовала степени технологического вскрытия катализатора.

Введение в водные растворы  $V_2O_5$  сульфита натрия в количестве 0,01–1,0 моль/л ( $E^0(\text{SO}_4^{2-}, \text{H}^+/\text{H}_2\text{SO}_3) = 0,172\text{ В}$ ) приводит к изменению окраски раствора от желтой до темно-зеленой, что объясняется обра-

наибольшим соединений V(IV) голубого цвета и V(III), окрашенных в зеленый цвет:



Кроме того, в этих средах возможно образование полианионов смешанной валентности типа  $[\text{V}_3^{+5}\text{V}_7^{+4}\text{O}_{24}\text{H}]^{4-}$  и  $[\text{V}_7^{+5}\text{V}_3^{+4}\text{O}_{26}\text{H}]^{4-}$ , так же имеющих светло-зеленую окраску.

Растворимость в пересчете на  $\text{V}_2\text{O}_5$  в 0,01–0,20 М  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  при 20°C увеличивается до 1,05 – 2,07 г/л в результате образования более растворимых по сравнению с  $\text{V}_2\text{O}_5$  в водных средах соединений ванадия низкой валентности. Однако дальнейшее повышение концентрации восстановителя приводит к уменьшению растворимости, что возможно объясняется образованием малорастворимых сульфатов и сульфитов.

В присутствии анионов  $\text{SO}_3^{2-}$  в водных растворах выщелачивания растворимость ОВК также увеличивается на порядок. Однако при концентрации  $\text{SO}_3^{2-}$  более 1 моль/л она несколько снижается, что можно объяснить образованием малорастворимых сульфитов металлов, входящих в состав ОВК, а также неустойчивостью сульфит-анионов в растворах с низким рН.

Использование растворов КОН в качестве фоновой электролита позволило увеличить растворимость  $\text{V}_2\text{O}_5$  в 200 и более раз по сравнению с чистой водой, что объясняется образованием хорошо растворимых ванадатов калия. При этом с увеличением концентрации КОН от 0,92 М до 4,23 М растворимость соединений ванадия в пересчете на оксид V(V) увеличивается от 35 до 98 г/л.

Растворимость ОВК в щелочной среде при соотношении Т:Ж = 1:100 в 0,92 – 2,0 М растворах КОН составляет 4,6 – 4,8 г/л. При повышении концентрации щелочи до 3 моль/л наблюдается некоторое уменьшение растворимости, что объясняется образованием малорастворимых основных солей и гидроксидов металлов, входящих в состав ОВК. При концентрациях КОН выше 3 моль/л наблюдается взаимодействие кремнезема со щелочью, что приводит к увеличению растворимости ОВК. Но при увеличении концентрации КОН содержание соединений ванадия в растворе не изменялось и составляло в пересчете на  $\text{V}_2\text{O}_5$  0,64 г/л. Это соответствует 85–87% от содержания  $\text{V}_2\text{O}_5$  в навеске и технологическому вскрытию при данной степени измельчения ОВК.

Проведенные исследования позволяют предложить схему поэтапного выщелачивания ОВК. Первичное выщелачивание предлагается проводить в водном растворе при соотношении Т:Ж = 1:5. При

этом в раствор переходит около 85% ванадия. Для увеличения скорости и степени извлечения процесс можно проводить при повышенных температурах.

Для более полного извлечения ванадия на втором этапе предлагается проводить восстановительное выщелачивание с использованием различных восстановителей, в том числе и природного происхождения, что позволяет повысить растворимость оксида ванадия (V) в несколько раз. На втором этапе извлекается не менее 8,5% оставшегося в носителе ванадия.

Таким образом, предложенная схема выщелачивания ОВК позволяет извлекать более 93,5% ванадия, что находится в соответствии с лучшими известными технологическими схемами извлечения  $V_2O_5$ .

УДК 628.515 + 541.8

И. Б. Жданович Т. Г. Рудаковская, Ф. Ф. Можейко, В. В. Шевчук  
(ИОНХ НАН Беларуси, г. Минск)

## **ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОСФОГИПСА ГОМЕЛЬСКОГО ХИМЗАВОДА**

При получении экстракционной фосфорной кислоты образуется большое количество фосфогипса, который складывается на открытой поверхности в отвалы, являясь опасным источником загрязнения подземных и поверхностных вод фтором, фосфатами и сульфатами. Одним из способов снижения отрицательного влияния фосфогипса на окружающую среду в промрайоне Гомельского химического завода является утилизация фосфогипса в различных отраслях народного хозяйства.

Нами разработана технология приготовления фосфогипсового вяжущего, включающая операции обезвреживания фосфогипса путем промывки водой в присутствии нейтрализатора, электролитической доочистки, последующей прокалки и механического помола.

На основе полученного фосфогипсового вяжущего разработаны составы гидроизоляционных материалов для создания атмосферостойких покрытий различных поверхностей. Показано, что добавки минеральных веществ различной природы (каолин, монтмориллонит, песок, цемент, негашеная известь и др.) позволяют регулировать процессы структурообразования вяжущего и получать на его основе покрытия с достаточно высокими показателями прочности и низкой водопоглощающей способностью. Минеральные добавки, вводимые в количестве 10-20% от массы смеси, замедляют время схватывания композиций до 16-48 мин, против 7-11 мин для исходного вяжущего,