

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДЕЗАКТИВИРОВАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

И.М. Жарский, С.Е. Орехова, И.И. Курило

УО «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск
september@tut.by

В настоящее время мировое потребление ванадия достигает около 50 тыс. тонн в год. При отсутствии в Республике Беларусь ванадийсодержащих руд, большое значение приобретает использование вторичных ресурсов, в частности, отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) сернокислотного производства. Срок службы катализаторов составляет 1–2 года на верхних полках контактного аппарата и 4–5 лет – на нижних полках. Основными причинами дезактивации ВК являются:

- изменение структуры активного компонента вследствие перехода значительной части ванадия (V) в четырехвалентное состояние;
- перекристаллизация носителя при нарушении теплового режима работы, что приводит к изменению пористой структуры и снижению удельной поверхности ВК;
- накопление контактных ядов – мышьяка, сульфата железа (II), тумана серной кислоты;
- потери части ванадия в виде летучих соединений, образующихся с некоторыми компонентами газа при некачественной газоочистке.

Анализ элементного состава ОВК типа сульфованадата на силикагеле, используемого на ОАО «Гродно Азот», показал, что содержание ванадия в них в десятки раз превосходит его количество в традиционном рудном сырье и составляет в среднем 7% V_2O_5 .

Разработка и внедрение в Республике Беларусь высокоэффективной комплексной технологии утилизации и переработки ОВК позволит предусмотреть рециркуляцию всех их основных составляющих, а также решить экологические проблемы, связанные с опасностью загрязнения окружающей среды ванадийсодержащими веществами при долгосрочным хранением дезактивированных катализаторов перед их вывозом на переработку за рубеж.

Проведенные исследования показали целесообразность использования для этих целей гидрометаллургического способа, включающего:

- стадию измельчения ОВК;
 - стадию выщелачивания водой всех водорастворимых компонентов ОВК.
- Установлено, что для оптимизации водопотребления процесс целесообразно проводить при соотношениях твердой и жидкой фаз (Т : Ж) от 1 : 5 до 1 : 6. При этом в раствор переходит до 85 % ванадийсодержащих соединений. Повышение температуры до 50 °С приводит к образованию новых гидратированных в различной степени форм ванадия (V) и увеличению скорости его извлечения.
- стадию восстановительного выщелачивания. Использование восстановителей (SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $N_2H_5^+$ и другие) позволяет получать соединения V^{3+} и VO^{2+} , более растворимые в водных растворах, а также полианионы смешанной валентности. Степень извлечения соединений ванадия при этом повышается в 2–3 раза.
 - термогидролитическое осаждение V_2O_5 из растворов выщелачивания.

Предложенная схема позволяет извлекать до 98 масс.% V_2O_5 , содержащегося в ОВК.

С целью интенсификации отдельных стадий предлагаемого способа, включающих окислительно-восстановительные процессы, были проведены электрохимические исследования модельных кислых электролитов, содержащих соединения ванадия в различных степенях окисления, а также электролитов первичного и восстановительного выщелачивания ОВК. Методами хроновольтамперометрии, стационарной вольтамперометрии, вращающегося дискового электрода изучены

кинетические и термодинамические характеристики окислительно-восстановительных процессов, протекающих на платиновом, графитовом и модифицированном диоксидсвинцовом электродах в изучаемых электролитах. На основании полученных экспериментальных данных установлена зависимость между скоростью развертки потенциала и величиной пика анодного тока, рассчитаны значения коэффициентов b уравнения Тафеля, величины эффективной энергии активации анодных и катодных процессов и сделан вывод о природе лимитирующих факторов (кинетический, диффузионный или смешанный контроль), а также обратимости электродных процессов. Рассчитаны значения констант реакций диспропорционирования и репропорционирования для равновесных систем, содержащих соединения ванадия. Изучено влияние состава электролита, присутствия восстановителей, окислителей и комплексообразователей на устойчивость различных валентных форм ванадия в кислых растворах электролитов. Установлено, что наиболее устойчивой формой в исследованных системах являются соединения V(IV), что подтверждается данными химического анализа.

Проведенные исследования показали целесообразность использования электрохимического метода утилизации и переработки ОВК для проведения процессов:

- выщелачивания ОВК, что позволяет совместить стадии первичного и восстановительного выщелачивания и увеличить степень извлечения ванадийсодержащих компонентов в процессе электрохимического выщелачивания ОВК. Катодная поляризация ОВК при первичном выщелачивании приводит к существенному увеличению степени растворения катализатора – более 60% от массы исходного катализатора, что соответствует количеству ванадия, содержащегося на носителе. При этом с учетом потери массы степень извлечения V_2O_5 из ОВК в процессе катодного выщелачивания составляет около 95%, что сопоставимо с результатами двухэтапного (водного и восстановительного) химического выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из дезактивированных катализаторов.

- катодного восстановления ванадийсодержащих компонентов из рабочих электролитов непосредственно в процессе выщелачивания. При этом в прикатодной области формируется осадок, содержащий около 40% ванадия.

- анодного окисления предгидролизных растворов, содержащих соединения ванадия (III, IV) до соединений V(V) с целью интенсификации процессов и увеличения степени выделения ванадийсодержащих компонентов (до 95%) из растворов выщелачивания в процессе термогидролиза;

- выделения ванадийсодержащих продуктов непосредственно в процессе прямого электролиза растворов первичного и восстановительного выщелачивания в прикатодном пространстве. В процессе электрохимического окисления ванадийсодержащих кислых электролитов выщелачивания на аноде формируется осадок, содержащий около 85% V_2O_5 , в то время как требования ТУ–14-5-92–90 на технический оксид ванадия (V) не менее 72% V_2O_5 и не более 0,5% $S_{общ}$.

Результаты проведенных исследований имеют существенную значимость для оптимизации стадии выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ОВК, увеличения степени извлечения соединений ванадия, уменьшения расхода реагентов, оптимизации водопотребления, разработки замкнутого цикла «выщелачивание - регенерация рабочих растворов», обеспечения экологической безопасности процесса переработки ОВК.