

24 // 693997
(29)
ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 541.13: 621.357+66.097

КРЫШИЛОВИЧ
Елена Владимировна

**ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТРАБОТАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

по специальности 02.00.04 – физическая химия

Минск, 2015

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Научные руководители

Орехова Светлана Ефимовна,

кандидат химических наук, доцент;

Жарский Иван Михайлович, кандидат химических наук, профессор, ректор учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет», профессор кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники

Официальные оппоненты:

Воробьева Татьяна Николаевна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры неорганической химии Белорусского государственного университета;

Хмыль Александр Александрович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры электронной техники и технологии учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Оппонирующая организация: государственное научное учреждение «Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси»

Защита состоится «24» сентября 2015 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 01.20.01 при государственном научном учреждении «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»

Адрес: 220072, г. Минск, ул. Сурганова 9/1, тел/факс (+375 17) 332-16-40; 284-27-03, e-mail: secretar@igis.bas-net.by.

Автореферат разослан «__» августа 2015 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций
кандидат химических наук

Бондарева Г. В.

24 / 19 3797
(СВВ)

ВВЕДЕНИЕ

Вовлечение в хозяйственный оборот в качестве вторичного сырья отходов производства и потребления обеспечивает эффективное решение задач ресурсосбережения и охраны окружающей среды. В некоторых случаях переработка отходов с целью выделения ценных компонентов значительно продуктивнее, чем добыча их из руд. К таким ценным компонентам относится ванадий, главным природным источником которого являются железные руды, где его содержание колеблется от 0,1 до 0,2%. В то же время, содержание ванадия в таких отходах производства, как отработанные ванадиевые катализаторы, значительно превышает его содержание в природных материалах и в среднем составляет 8 мас.% (в пересчете на V_2O_5).

Устойчивая потребность промышленности в ванадиевом сырье, высокая стоимость оксида ванадия (V), отсутствие в Республике Беларусь производств по переработке ванадийсодержащих отходов обуславливают необходимость разработки научных основ химических и электрохимических способов переработки ванадийсодержащих отходов.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами, темами.

Диссертационная работа выполнялась в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» на кафедре общей и неорганической химии и кафедре химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Тематика соответствует приоритетному направлению фундаментальных и прикладных исследований Республики Беларусь на 2011–2015 гг. «Физико-химические эколого-безопасные технологии переработки и утилизации органических и неорганических отходов» (п. 10.2 Постановления Совета Министров Республики Беларусь от 19.04.2010 г. №585).

Работа выполнена в рамках следующих научных программ:

– ГКПНИ «Химические реагенты и материалы» на 2006–2010 годы: задание 46 «Разработка ресурсосберегающей технологии переработки отработанных ванадиевых катализаторов серноокислотного производства» (2006–2010 гг., № госрегистрации 20063592);

– ГПНИ «Химические технологии и материалы» на 2011–2015 годы: задание 1.23 «Разработка научных основ создания способов извлечения соединений ванадия из шламов электростанций» (2011–2013 гг., № госрегистрации 20113292);

– ГПНИ «Химические технологии и материалы» на 2011–2015 годы: задание 1.43 «Разработка способов получения импортозамещающих материалов на основе продуктов комплексной переработки ванадийсодержащих промышленных отходов» (2014–2015 гг., № госрегистрации 20141344).

Цель и задачи исследования. Цель диссертационной работы – установить закономерности протекания физико-химических процессов с участием соединений ванадия и разработать химический и электрохимический способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи научного и прикладного характера:

– установить влияние ионного состава электролита и условий проведения процесса на растворимость V_2O_5 и отработанных ванадиевых катализаторов в водных растворах, а также степень выделения соединений ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов;

– выявить кинетические закономерности и механизмы химического и электрохимического восстановления соединений ванадия (IV, V) в кислых электролитах и растворах выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов;

– определить кинетические закономерности и механизмы химического и электрохимического окисления соединений ванадия (IV) в сернокислых электролитах и предгидролизных растворах выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов;

– изучить влияние условий получения предгидролизных растворов на степень выделения соединений ванадия из растворов выщелачивания ОБК;

– разработать экологически безопасные ресурсосберегающие способы переработки отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства типа СВС с получением импортозамещающего продукта – V_2O_5 .

Объектами исследования явились отработанные ванадиевые катализаторы сернокислотного производства типа сульфованадат на силикагеле марки А, содержащие в среднем 5–10 мас.% ванадия в пересчете на V_2O_5 , а также модельные системы на основе V_2O_5 (х.ч.) и VO_2 (х.ч.). Предметом исследования явились зависимости растворимости ОБК и V_2O_5 от ионного состава электролита и условий проведения процесса, кинетические закономерности и механизмы химического и электрохимического восстановления соединений ванадия (IV, V) и окисления соединений ванадия (IV) в кислых электролитах и растворах выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов.

Научная новизна:

– впервые установлены зависимости растворимости V_2O_5 и ОБК, а также степени выделения соединений ванадия из ОБК от состава электролита, температуры, параметров ультразвуковой обработки и катодной поляризации;

– впервые определены кинетические закономерности химического и электрохимического восстановления соединений ванадия (V, IV) и окисления соединений ванадия (IV), выявлены лимитирующие стадии этих процессов и наиболее электрокаталитически активные электродные материалы;

– научно и экспериментально обоснованы условия восстановительного выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ОБК, термогидролитического вы-

деления соединений ванадия из растворов выщелачивания, установлен химический и фазовый состав образующихся осадков;

– впервые получены термодинамические характеристики образования и устойчивости соединений ванадия в различных степенях окисления в кислых электролитах, позволившие обосновать выбор способов выделения ванадийсодержащих компонентов из растворов выщелачивания в процессе переработки ОВК;

– получены результаты сравнительной оценки составов выделенных соединений ванадия и твердых остатков после выщелачивания ванадийсодержащих компонентов химическим и электрохимическим способами.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Зависимости растворимости V_2O_5 и отработанных ванадиевых катализаторов типа сульфованадат на силикагеле в водных растворах электролитов, а также степени выделения ванадийсодержащих соединений из них от ионного состава электролита, температуры, параметров ультразвуковой обработки и катодной поляризации, позволяющие оптимизировать условия выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ОВК в процессе их переработки.

2. Кинетические закономерности химического и электрохимического восстановления соединений ванадия (V, IV), заключающиеся в выявлении лимитирующих стадий процессов, позволяющие обосновать параметры восстановительного выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ОВК с высокой степенью извлечения и выявить наиболее электрокаталитически активные электродные материалы.

3. Термодинамические характеристики образования и устойчивости соединений ванадия в различных степенях окисления в кислых электролитах, позволяющие обосновать выбор способов выделения ванадийсодержащих компонентов из растворов выщелачивания в процессе переработки ОВК.

4. Кинетические закономерности химического и электрохимического окисления соединений ванадия (IV), заключающиеся в выявлении лимитирующих стадий процессов, позволяющие обосновать параметры процесса термогидролитического выделения ванадийсодержащих компонентов из растворов выщелачивания.

5. Разработанные принципиальные схемы переработки отработанных ванадиевых катализаторов, включающие химические и электрохимические стадии, позволяющие выделять до 98% ванадийсодержащих компонентов из ОВК и получать продукты, пригодные для использования в различных отраслях промышленности.

Личный вклад соискателя. Соискателем самостоятельно получены экспериментальные данные, составляющие основу диссертации, проведен их анализ, выполнены расчеты, обобщен и изложен материал диссертации. Планирование эксперимента, выбор и разработка методик исследований, изложение материала в опубликованных работах проводилось совместно с научными руководителями доцентом, к.х.н. С.Е. Ореховой и профессором, к.х.н. И.М. Жарским. Соавторами публикаций соискателя являются сотрудники кафедры общей и неорганической

химии и кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники БГТУ. Участие соавторов заключалось в совместной постановке задач исследования и обсуждении полученных результатов работы. Изучение электромагнитных свойств ванадийсодержащих растворов проводилось совместно с сотрудниками физического факультета БГУ.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: 5th и 6th International Conference on Chemistry and Chemical Education «Sviridov Readings» (Минск, 6–9 апреля 2010 г. и 9–12 апреля 2012 г.), Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (Минск, 24–26 ноября 2010 г.), 75, 76 и 77-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ (Минск, 24–29 января 2011 г., 13–20 февраля 2012 г. и 4–9 февраля 2013 г.), «The 1st and the 2nd PhD seminar of Belarusian partners in the EC Tempus project EnGo – Environmental Governance for Environmental Curricula» (Минск, 15 апреля 2011 г. и 22 декабря 2011 г.), Международной научно-технической конференции «Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии» (Могилев, 21–22 апреля 2011 г., 19–20 апреля 2012 г. и 18–19 апреля 2013 г.), 64-ой и 65-ой Региональной научно-технической конференции студентов, магистрантов, аспирантов с международным участием (Ярославль, 20 апреля 2011 г. и 18 апреля 2012 г.), Международной конференции «Актуальные проблемы экологии и природопользования» (Москва, 21–22 апреля 2011 г.), XV Международной научно-практической конференции «Промышленные и бытовые отходы: проблемы хранения, захоронения, утилизации, контроля» (Пенза, май 2011 г.), V Международном студенческом форуме «Образование, наука, производство» (Белгород, 15–16 апреля 2011 г.), IX и X Международной научно-технической конференции «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии» (Гродно, 20–21 октября 2011 г., 15–16 октября 2013 г.), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 25–30 сентября 2011 г.), XI Республиканской научной конференции студентов и аспирантов высших учебных заведений Республики Беларусь «НИРС–2011» (Минск, 18 октября 2011 г.), II Международной молодежной научно-практической конференции «Научные стремления – 2011» (Минск, 14–18 ноября 2011 г.), IV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии (Киев, 4–6 апреля 2012 г.), Международной научно-технической конференции «Технология–2012» и «Технология–2013» (Северодонецк, 6–7 апреля 2012 г., 26–27 апреля 2013 г.), XXVI Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Минск, 2–4 октября 2012 г.), Ежегодной конференции РХО им. Д.И. Менделеева «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов» (Москва, 24–25 октября 2012 г.).

Опубликованность результатов. Основные положения диссертации изложены в 43 печатных работах: 9 статьях в научных журналах и сборниках статей, 11 статьях в материалах конференций, тезисах 20 докладов, 1 патенте Республики Беларусь. Пройдена первичная экспертиза (от 26.09.2013 г.) заявки на изобретение № а20130930 «Масса для получения лицевого керамического материала» заявл. от 01.08.2013 г. Подана заявка на изобретение № а20140566 «Способ переработки отработанного ванадиевого катализатора» от 28.10.2014 г. Общий объем публикаций составляет 8,64 авторских листа.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, шести глав с краткими выводами по каждой главе, заключения, библиографического списка и приложений. Работа изложена на 175 страницах машинописного текста, включает 50 иллюстраций на 28 страницах, 27 таблиц на 14 страницах, 4 приложения на 11 страницах. Библиографический список состоит из 192 наименований на 19 страницах, включая 43 опубликованные работы соискателя.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе содержатся обобщенные сведения о физико-химических и электрохимических свойствах ванадия, его соединений в различных степенях окисления в растворах электролитов и систем на основе соединений ванадия. Рассмотрены возможные области их применения. Описаны современные методы переработки отработанных ванадиевых катализаторов и другого вторичного ванадийсодержащего сырья. Из аналитического обзора литературы сделан вывод о необходимости изучения химических и электрохимических процессов при переработке отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК), а также разработки высокоэффективных способов комплексной переработки ОВК. На основании аналитического обзора литературы обоснованы направления и сформулированы задачи исследований.

Во второй главе дана характеристика объектов исследования, в качестве которых использовали отходы широко применяемых на заводах по производству серной кислоты ванадиевых катализаторов типа сульфованадат на силикагеле марки А – отработанные ванадиевые катализаторы следующего усредненного состава, мас. %: О – 43,4; Si – 18,9; С – 10,3; S – 10,2; К – 9,1; V – 4,2; Na – 2,0; а также Al, Ca, Fe, Cu, Zn (менее 1). В пересчете на оксиды состав ОВК выражается следующим образом (мас. %): SiO₂ – 40,4; SO₃ – 25,5; K₂O – 11,0; V₂O₅ – 7,5; Na₂O – 2,7; FeO – 0,7; ZnO – 0,7; Al₂O₃ – 0,6; CuO – 0,4; CaO – 0,2; остальное – С. Приведено описание экспериментальных установок. Описаны методики проведения титриметрического, фотоколориметрического и гравиметрического анализов, электрохимических исследований, рентгенофазового анализа (РФА), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), термогравиметрического, спектральных методов исследований. Приведены методы расчетного определения констант реакций диспропорциониро-

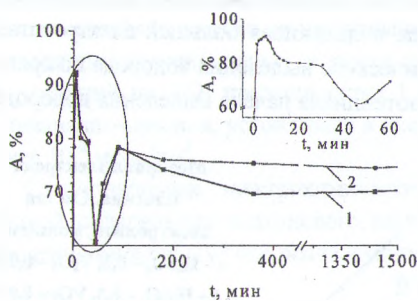
вания (ДПП) и репропорционирования (РПП), эффективной энергии активации процессов окисления и восстановления, коэффициентов a и b в уравнении Тафеля.

В третьей главе приведены результаты изучения влияния гидродинамических и температурного режимов, а также состава электролитов на растворимость V_2O_5 марки х.ч. Установлено, что при увеличении температуры от 20 до 90 °С содержание оксида в растворе возрастает в 4 раза и составляет 0,81 г/дм³. Дальнейшее повышение температуры приводит к усилению процессов гидролиза и снижению содержания V_2O_5 в растворе. Зафиксирован экстремальный характер зависимости растворимости V_2O_5 от pH растворов при 20 °С. Показано, что в щелочных растворах растворимость V_2O_5 увеличивается в 200 и более раз по сравнению с чистой водой, а в кислых (pH < 1) – практически в 20 раз.

Изучены особенности процессов растворения оксида ванадия (V) марки х.ч. в кислых средах в присутствии восстановителей различной природы. Установлено, что наибольшая растворимость V_2O_5 наблюдается в растворах сульфата гидразония и щавелевой кислоты. Определено, что при стехиометрическом мольном соотношении оксида ванадия (V) и восстановителя время восстановления составляет для сульфата гидразония – 180 минут, диоксида серы – 360 минут, сульфита натрия – 5 минут.

Определено изменение степени восстановления V_2O_5 сульфитом натрия в кислых средах во времени. Гравиметрическим методом, методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) (рисунок 1) и ЭПР (рисунок 2) установлено, что в процессе взаимодействия V_2O_5 с Na_2SO_3 наблюдается протекание обратимой реакции: в течение первых пяти минут происходит преимущественное восстановление V_2O_5 сульфитом натрия, а затем образующийся ванадий (IV) частично окисляется до ванадия (V). Методом ЭПР доказано, что продуктом восстановления V_2O_5 является $VOSO_4$. Спектрометрическим методом изучена кинетика процесса превращения V_2O_5 в $VOSO_4$ и рассчитана его скорость в первые 5 минут, равная $1,97 \cdot 10^{-7}$ моль/(дм³·мин). Определено, что осадки, выделенные из растворов термогидролитическим способом в точках максимального и минимального восстановления (время восстановления 5 минут и 45 минут соответственно) представляют собой V_2O_5 .

Установлено, что электрохимическое восстановление V_2O_5 в растворах 0,5 М серной кислоты протекает на платиновом электроде в области потенциалов (–0,3)–0,95 В, на графитовом электроде – (–0,45)–0,7 В. Анализ зависимостей эффективных энергий активации катодных процессов от величины катодных потенциалов для платинового электрода показал (рисунок 3 а), что в интервале потенциалов 0,5–0,8 В процесс катодного восстановления V_2O_5 лимитируется электрохимической стадией, далее наблюдается область смешанной кинетики, а при потенциалах отрицательнее (–0,1) В процесс лимитируется диффузией. Кажущиеся порядки реакций по V_2O_5 при потенциалах 0,00 В и 0,20 В, соответствующих токам максимумов на поляризационных кривых, равны 0,15 и 0,22 соответственно, что может свидетельствовать о параллельном протекании химических и электрохимических реакций.



1 – гравиметрический метод анализа;

2 – ААС

Рисунок 1. – Степень восстановления V_2O_5 (A) в сернокислом растворе в зависимости от времени (t) взаимодействия с Na_2SO_3

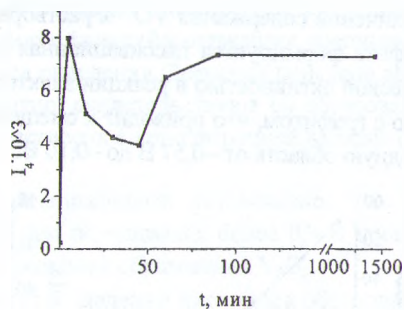
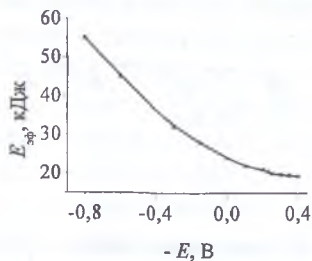


Рисунок 2. – Зависимость интенсивности ЭПР спектров VO^{2+} от времени восстановления Na_2SO_3

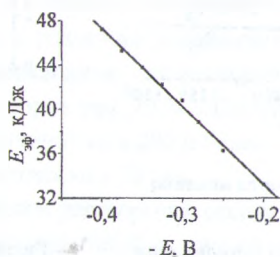
Электрохимическое восстановление VO^{2+} в растворах приготовленных растворением VO_2 в 0,5 М серной кислоте и содержащих более 0,01 моль/дм³ VO_2 , на платиновом электроде протекает в области потенциалов 0,20–0,40 В, на графитовом – 0,45–0,55 В, на железном – отрицательнее (–0,3)–(–0,2) В. Анализ зависимостей значений эффективных энергий активации катодных процессов от величины катодных потенциалов для платинового электрода показал (рисунок 3 б), что процесс катодного восстановления VO_2 в интервале потенциалов 0,28–0,40 В лимитируется электрохимической стадией, а при потенциалах 0,2–0,28 В процесс протекает в области смешанной кинетики. Порядок катодной реакции по VO^{2+} на платиновом электроде приближается к единице. В растворах, содержащих 0,0188–0,0377 моль/дм³ VO_2 , на графитовом электроде порядок реакции восстановления по VO^{2+} равен 2,7. Повышение содержания соединений ванадия (IV) в растворе до 0,0754 моль/дм³ приводит к уменьшению порядка реакции на графитовом электроде до 0,84, что можно объяснить адсорбцией исходных веществ и продуктов катодного восстановления на поверхности электрода, приводящей к образованию на ней пассивирующих слоев, в состав которых, как показали данные РФА, входит $V_2O_2(OH)_3$.

Определено, что процесс активного выделения водорода на платиновом электроде наблюдается при потенциалах меньше 0,0 В, и не зависит от содержания соединений ванадия в растворе. На графитовом электроде в растворах, содержащих менее 0,019 моль/дм³ соединений ванадия (IV), перенапряжение выделения водорода больше по сравнению с его значением, полученным в 0,5 М H_2SO_4 , что, вероятно, объясняется конкуренцией процессов адсорбции ионов H^+ и VO^{2+} на его поверхности. При

увеличении содержания VO^{2+} в растворе от 0,0047 до 0,0754 моль/дм³ на поверхности графита формируется пассивационная пленка, обладающая большей электрокаталитической активностью в реакции электрохимического выделения водорода по сравнению с графитом, что приводит к смещению потенциала начала выделения водорода в анодную область от $-0,57$ В до $-0,10$ В.



а



б

Материал электрода – платина. Состав электролита, моль/дм³:
 а – $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,5, \text{V}_2\text{O}_5 - 0,0220$;
 б – $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,5, \text{VO}_2 - 0,0377$
 Рисунок 3. – Зависимость эффективной энергии активации катодного процесса от величины анодного потенциала

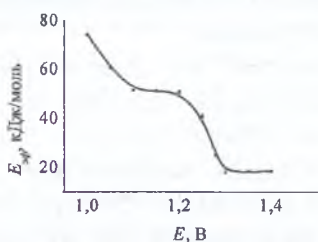
Выявлено, что железный электрод обладает большей каталитической активностью в процессе катодного восстановления ванадия (IV) по сравнению с платиной и графитом. Для всех исследуемых электролитов на железном электроде процессы электрохимического восстановления VO^{2+} до соединений ванадия (II, III) протекают в области выделения водорода, вероятно обеспечивающем дополнительное химическое восстановление. В растворах, содержащих менее 0,01 моль/дм³ VO^{2+} , перенапряжение выделения водорода увеличивается, а при более высоком содержании соединений ванадия (IV) – уменьшается по сравнению с его значением в 0,5 М H_2SO_4 , что можно объяснить конкуренцией адсорбции ионов водорода и соединений ванадия (IV).

Анализ установленных кинетических параметров катодных и анодных процессов позволяет предположить, что электрохимическое восстановление соединений ванадия (IV) в растворе 0,5 М серной кислоты на платиновом электроде протекает по двум схемам: в области стационарного потенциала – в одну стадию с участием двух электронов с образованием ионизированных форм соединений ванадия (II, III) и включает ряд предшествующих химических стадий; при увеличении катодного потенциала протекает одностадийный одноэлектронный процесс.

Установлено, что процесс электрохимического окисления соединений ванадия (IV) в растворе 0,5 М серной кислоты на платиновом электроде протекает в области потенциалов 0,98–1,12 В и 1,15–1,31 В, на графитовом электроде – при потенциалах положительнее 1,31 В. Анализ зависимостей эффективных энергий активации анодных процессов от величины анодных потенциалов для платинового электрода показал, что при потенциалах 1,00–1,25 В процесс лимитируется электрохимической стадией, а при потенциалах положительнее 1,28 В процесс лимитируется диффузией (рисунок 4). Выявлено, что независимо от типа анодного материала резкое уменьшение порядков реакций анодного окисления по VO_2 на

блюдается в растворах, содержащих более 10^{-2} моль/дм³ ванадия (IV), что объясняется изменением состава ионизированных форм ванадийсодержащих соединений, приводящим к уменьшению скорости процесса окисления. Значения порядков анодных реакций по VO_2 превышающих 1, вероятно, свидетельствуют об образовании поливанадат-анионов, устойчивых в кислых растворах с концентрацией ванадия (IV) менее 10^{-2} моль/дм³.

Стационарными электрохимическими исследованиями установлено, что при анодной поляризации платинового электрода при потенциалах более 0,9 В процесс окисления ванадия (IV) осложнен химической реакцией образования V_2O_5 .



Материал электрода платина.

Состав электролита, моль/дм³:

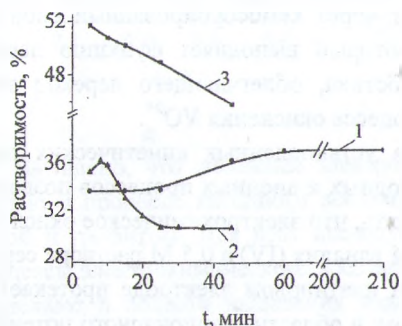
$\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,5, \text{VO}_2 - 0,0377$

Рисунок 4. – Зависимость эффективной энергии активации анодного процесса от величины электродного потенциала

протекает одностадийный одноэлектронный процесс с образованием HVO_3 , VO_2^+ , VO_4^{3-} . На графитовом электроде в области стационарного потенциала окисление соединений ванадия (IV) протекает параллельно с процессом окисления воды в две стадии при участии двух электронов с замедленной стадией отщепления первого электрона. При дальнейшей анодной поляризации процесс протекает стадийно и осложнен рядом предшествующих и последующих химических стадий.

В четвертой главе приведены результаты изучения растворимости ОВК в различных средах и при различных соотношениях твердой и жидкой фаз (Т : Ж). Определена целесообразность использования сернокислых растворов для первичного выщелачивания ОВК (рН 1,2–1,3) при соотношении Т : Ж = 1 : 5 и температуре 20 °С. Впервые установлено, что ультразвуковая обработка водных суспензий ОВК (рН 2,8) увеличивает дисперсность частиц от 2 мкм до 50–250 нм, что приводит к росту растворимости (рисунок 5) и степени выщелачивания соединений ванадия из ОВК с 35–37 до 57–60 мас. %.

Введение восстановителей в растворы выщелачивания (Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) в количестве $0,01-1,0$ моль/дм³ приводит к увеличению степени выделения соединений ванадия до 60%. Наиболее предпочтительным восстановителем является сульфит натрия, поскольку его использование рентабельно, экологически безопасно и обеспечивает высокую степень извлечения V_2O_5 из растворов выщелачивания. На основании полученной гравиметрическим методом зависимости доли невосстановленного сульфитом натрия V_2O_5 в растворах выщелачивания ОВК от времени взаимодействия определено, что окислительно-восстановительный процесс аналогичен процессу в модельных системах и сопровождается протеканием обратимой химической реакции.



- 1 — без УЗ-обработки; 2 — с УЗ-обработкой в УЗ-ванне с гидродинамическим излучателем;
3 — с УЗ-обработкой в установке с пьезоэлектрическим излучателем

Рисунок 5. — Зависимость растворимости ОВК в воде от времени растворения

По данным циклических вольтамперометрических исследований установлены кинетические особенности и области потенциалов катодного восстановления и анодного окисления ванадийсодержащих компонентов в растворах выщелачивания ОВК. Пики анодного тока при потенциалах 0,3–0,4 В, 0,6–0,7 В, 1,0–1,1 В и 1,3–1,4 В, соответствуют процессам стадийного окисления соединений $\text{V}(\text{III-IV})$ до соединений ванадия в более высоких степенях окисления, а также окисления непрореагировавшего восстановителя. В катодной области наблюдаются процессы стадийного восстановления соединений ванадия (V , IV) до соединений с более низкими степенями окисления (0,3–0,4 В), а также восстановление катионов металлов, входящих в состав ОВК.

Установлено, что окислительно-восстановительные процессы с участием различных ионизированных форм ванадия в растворах выщелачивания являются необратимыми, что подтверждается смещением потенциалов максимума

токов окисления и восстановления с увеличением скорости развертки потенциала в анодную и катодную область соответственно. Определено, что константа скорости реакций окисления при потенциале анодного пика 1,3 В составляет 2,06, а восстановления при потенциале катодного пика 0,36 В – 4,82.

В пятой главе согласно данным расчетов значений термодинамических констант равновесия реакций ДПП и РПП для равновесных систем на основе соединений ванадия в кислых электролитах в деаэрированных системах $V^{2+}-V^{3+}-VO^{2+}$ и $V^{2+}-V^{3+}-VO_2^+$ установлено, что равновесие смещено в сторону образования V^{3+} . На воздухе растворы V(III) легко окисляются, что приводит к смещению равновесия в сторону образования соединений V(IV). Наиболее устойчивой формой в сернокислых электролитах являются ионы VO^{2+} . При длительном хранении растворов происходит окисление V(IV) до V(V) кислородом воздуха, что приводит к гидролитическому осаждению гидратированного V_2O_5 , а в присутствии ионов металлов – также и твердых ванадатов. Согласно данным EDX и РФА выделенный гидролитическим способом осадок, образующийся при хранении растворов выщелачивания, содержит до 93,2 мас.% V_2O_5 (из них: 76,4% – V_2O_5 и 23,6% – $K_6V_{10}O_{28}$), а также примеси сульфатов.

Установлено, что в процессе термогидролитического выделения V_2O_5 при кипячении в течение 10 мин растворов выщелачивания, наблюдается выделение около 40 мас.% содержащегося в них ванадия. Предварительное окисление предгидролизных растворов позволяет интенсифицировать процесс термогидролиза и увеличить степень извлечения соединений ванадия до 98 мас.%. Оптимальное соотношение количества окислителя и ванадия в растворе выщелачивания ОБК составляет $n(V_2O_5) : n(H_2O_2) = 1 : 2$ и $n(V_2O_5) : n((NH_4)_2S_2O_8) = 5 : 1$ (рисунок 6).

Установлено, что при кипячении окисленных предгидролизных растворов в течение 5 мин, остаточная концентрация V_2O_5 в кислых растворах (pH 1,0–2,5) не превышает 0,0033 моль/дм³.

Предварительное окисление растворов выщелачивания персульфатом ам-

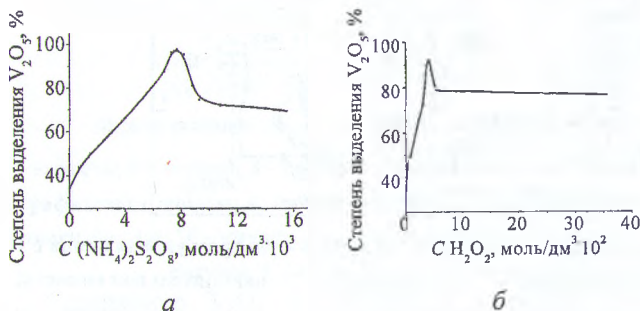


Рисунок 6. – Зависимость степени выделения V_2O_5 в процессе термогидролиза окисленных растворов выщелачивания ОБК от содержания окислителя в растворе: а – $(NH_4)_2S_2O_8$, б – H_2O_2

мония позволяет снизить температуру термогидролитического выделения соединений ванадия из растворов до 80–90 °С. В процессе термогидролиза окисленных растворов выделяются осадки, содержащие 85–87 мас.% V_2O_5 .

Установлено, что максимальная степень электрохимического окисления соединений ванадия при анодной плотности тока 1 А/дм^2 достигается после 2-х часов, а при анодной плотности тока 5 А/дм^2 – после одного часа анодной поляризации (рисунок 7). Дальнейшее увеличение анодной плотности тока нецелесообразно, так как приводит к существенным энергозатратам. Согласно данным EDX в составе анодного осадка 14,0% ванадия приходится на $\text{K}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ и 86,0% – на V_2O_5 .

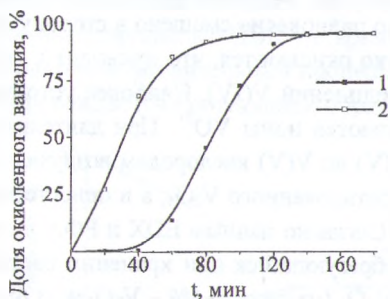
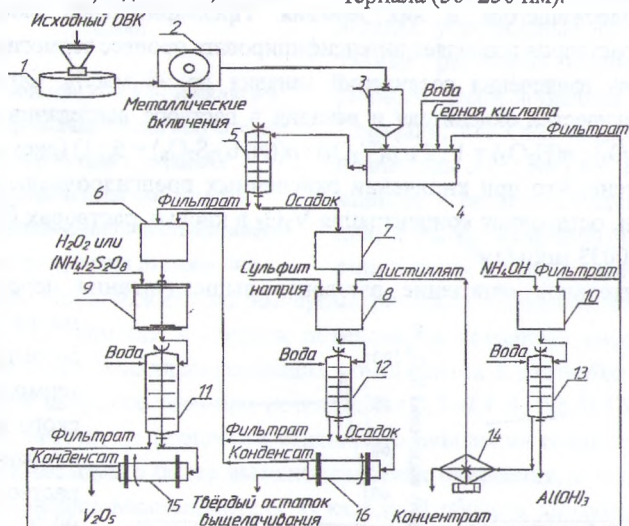


Рисунок 7. – Изменение концентрации V(V) в процессе электролиза при различных плотностях тока, А/дм^2 : 1 – 1, 2 – 5

В шестой главе приведены разработанные на основе результатов экспериментальных исследований способы переработки ОВК (рисунок 8, 9). Преимуществами химического способа являются комплексная переработка ОВК, сокращение количества используемых реагентов и расхода энергии (на стадии измельчения более чем в 2,5 раза) и сокращение времени выщелачивания, что достигается использованием ультразвуковой обработки для получения мелкодисперсного материала (50–250 нм).

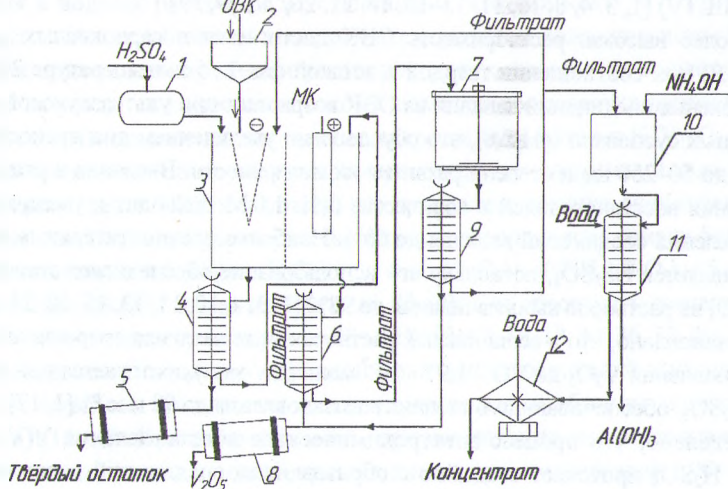


1 – мельница; 2 – магнитный сепаратор; 3 – бункер; 4 – ультразвуковая ванна с пьезокерамическим излучателем; 5, 11–13 – фильтр; 6, 7 – накопительная емкость; 8 – емкость для выщелачивания; 9 – емкость для термогидролиза; 10 – емкость для нейтрализации фильтрата; 14 – испаритель; 15, 16 – барабанная сушилка

Рисунок 8. – Схема переработки ОВК

Предлагаемый способ позволяет извлекать до 98% соединений ванадия из ОВК с содержанием V_2O_5 в готовом продукте до 87%. Скорость растворения ОВК на стадии кислотного выщелачивания увеличивается более чем в 40 раз по сравнению с аналогами. Растворы, полученные после термогидролитического выделения соединений ванадия, используются повторно на стадии кислотного выщелачивания ОВК, что позволяет снизить себестоимость продукции и увеличить экологическую безопасность производства. Содержание соединений ванадия в твердых остатках выщелачивания составляет 0,3–0,4 мас.%, что позволяет использовать их для изготовления цветных глазурей.

На основании полученных зависимостей скорости и степени выделения ванадийсодержащих компонентов от катодной плотности тока и времени катодной поляризации установлено, что в процессе электрохимической переработки ОВК (рисунок 9) выщелачивание соединений ванадия из предварительно измельченного или гранулированного ОВК целесообразно проводить в диафрагменном электролизере с использованием сернокислого электролита (рН 1,2–1,3) при плотностях тока 5 А/дм^2 и температуре 20–25 °С в течение 1 часа. Материал катода – железо, анода – графит. Масса твердого остатка в процессе электролиза уменьшается на 55%, степень выщелачивания соединений ванадия достигает 93%.



1 – емкость; 2 – бункер; 3 – диафрагменный электролизер с насыпным стальным катодом и графитовым анодом; 4, 6, 9, 11 – фильтр; 5, 8 – барабанный сушилка; 7 – емкость для термогидролиза; 10 – емкость для нейтрализации фильтрата; 12 – испаритель

Рисунок 9. – Схема электрохимической переработки ОВК

Содержание V_2O_5 в полученном продукте соответствует требованиям ТУ 14–5–92–90 на данный реагент.

Приведенные результаты позволяют комплексно использовать все составляющие ОВК и обеспечить экономическую эффективность процесса их перера-

ботки. Выделенный V_2O_5 может быть использованы в качестве коммерческого продукта для предприятий Республики Беларусь различного профиля. Концентрат, полученный в результате нейтрализации фильтрата, можно использовать для приготовления жидких комплексных удобрений, а гидроксид алюминия – в качестве коагулянта для очистки сточных вод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Установлен экстремальный характер зависимости растворимости V_2O_5 в водных растворах от температуры и pH. Определено, что при изменении температуры от 20 до 90 °С растворимость в воде увеличивается в 4 раза до 0,81 г/дм³. Повышение растворимости V_2O_5 до 5,8 г/дм³ при подкислении раствора до pH < 1 обусловлено преимущественным образованием гидратированных форм декаванадатов. Повышение растворимости V_2O_5 до 100 г/дм³ при подщелачивании раствора до pH ≥ 14 связано с образованием хорошо растворимых ванадатов щелочных металлов. Увеличение растворимости V_2O_5 в присутствии восстановителей $H_2C_2O_4$, $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, Na_2SO_3 до 22,8, 18,7 и 2,07 г/дм³ соответственно обусловлено образованием устойчивых оксалато-комплексов и сдвигом равновесия в сторону образования соединений ванадия (III, IV) [1, 3, 4, 8, 10, 11, 13–15, 18, 21, 26, 27, 29, 39].

Наиболее высокая растворимость ОВК достигается в серноокислых растворах (pH 1,2–1,3) при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 5 и температуре 20 °С. Степень выделения соединений ванадия из ОВК возрастает при ультразвуковой обработке их водных суспензий (pH 2,8), что обусловлено увеличением дисперсности частиц от 2 мкм до 50–250 нм и степени развития их поверхности. Введение в растворы выщелачивания восстановителей в количестве 0,01–1,0 М приводит к увеличению степени выделения соединений ванадия до 60%. Наиболее предпочтительным восстановителем является Na_2SO_3 , поскольку его использование обеспечивает степень извлечения V_2O_5 из растворов выщелачивания до 98% [1, 3, 4, 10, 11, 13, 15, 18, 23, 31, 35].

2. Установлено, что в серноокислых растворах максимальная скорость химического восстановления V_2O_5 до VO^{2+} $1,97 \cdot 10^{-7}$ моль/(дм³·мин) достигается при использовании Na_2SO_3 , обеспечивающего степень восстановления до 92 мас.% [1, 17].

Определено, что процесс электрохимического восстановления V(V) в 0,5 М растворе H_2SO_4 протекает стадийно с образованием соединений ванадия в более низких степенях окисления в областях потенциалов: на железном электроде – (–0,2)–(–0,6) В, на платиновом электроде – (–0,3)–0,95 В, на графитовом электроде – (–0,45)–0,7 В [2, 4, 7, 18, 24, 33, 34, 36, 37].

Выявлено, что электрохимическое восстановление V(IV) в 0,5 М растворе H_2SO_4 протекает на железном электроде в области выделения водорода в диапазоне потенциалов от (–0,2) до (–0,6) В, а на платиновом и графитовом электродах при потенциалах 0,20–0,40 В и 0,45–0,55 В соответственно. Полученные данные позволили установить, что в процессе восстановления ванадия (IV) железный

электрод проявляет наибольшую электрокаталитическую активность, вероятно, обусловленную выделением водорода, который обеспечивает дополнительное восстановление. Определено, что на платине катодный процесс лимитируется электрохимической стадией в интервале потенциалов 0,28–0,40 В, а при потенциалах 0,2–0,28 В он протекает в области смешанной кинетики. Электрохимический процесс проходит по двум схемам: вблизи стационарного потенциала наблюдается одностадийный двухэлектронный процесс восстановления VO^{2+} до V(II) или $\text{V}_2\text{O}_2^{4+}$ до V(III) ; при увеличении катодного потенциала протекает одностадийный одноэлектронный процесс. Процессы стадийного восстановления соединений ванадия (V, IV), входящих в состав ОБК, в 0,5 М растворах H_2SO_4 наблюдаются в области потенциалов 0,3–0,4 В. Константа скорости реакции восстановления соединений ванадия (V, IV) при потенциале 0,36 В, соответствующем наибольшей плотности тока, составляет 4,82. Катодная поляризация ОБК на железном электроде в течение 1 часа при плотности тока 5 А/дм² приводит к потере массы твердого остатка на 55% и обеспечивает степень выщелачивания соединений ванадия до 93 мас.% [2, 24, 36, 37].

3. Проанализированы значения рассчитанных термодинамических констант реакций диспропорционирования и репропорционирования соединений ванадия в водных растворах и установлено, что наиболее устойчивой формой продуктов выщелачивания в кислых электролитах являются ионы VO^{2+} , которые при длительном хранении растворов могут окисляться кислородом воздуха, что приводит к гидролитическому осаждению гидратированного V_2O_5 , а в присутствии ионов металлов – также твердых сульфатов и $\text{K}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ [2].

4. Исследованы процессы химического окисления соединений ванадия в растворах выщелачивания ОБК и показано, что проведение реакции окисления соединений ванадия, находящихся в растворах, пероксидом водорода или персульфатом аммония при соотношениях $n(\text{V}_2\text{O}_5) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 2$ и $n(\text{V}_2\text{O}_5) : n((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8) = 5 : 1$ позволяет снизить температуру термогидролиза до 80–90 °С и обеспечить степень извлечения соединений ванадия из растворов до 98 мас.% [9, 12, 16, 18, 34, 36, 37, 41].

Установлено, что электрохимическое окисление соединений ванадия (IV) в 0,5 М растворе H_2SO_4 на платиновом электроде протекает в областях потенциалов 0,98–1,12 В и 1,15–1,31 В, а на графитовом – при потенциалах положительнее 1,31 В. Выявлено, что на платине анодный процесс в интервале потенциалов 1,00–1,25 В лимитируется электрохимической стадией, а при потенциалах положительнее 1,28 В – диффузией. Электрохимический процесс протекает по двум схемам: вблизи стационарного потенциала – в одну стадию с участием двух электронов с образованием поливанадат-анионов или V_2O_5 ; при увеличении анодного потенциала протекает одностадийный одноэлектронный процесс с образованием HVO_3 , VO_2^+ , VO_4^{3-} . На графитовом электроде вблизи стационарного потенциала окисление соединений ванадия (IV) протекает параллельно с процессом окисления воды в две стадии при участии двух электронов с замедленной стадией отщепления первого электрона. В

растворах выщелачивания при потенциалах 0,3–0,4 В и 0,6–0,7 В протекают процессы окисления непрореагировавшего восстановителя, а при потенциалах 1,0–1,1 В и 1,3–1,4 В – процессы стадийного окисления соединений ванадия (III, IV). Константа скорости реакции окисления соединений ванадия при потенциале 1,3 В составляет 2,06. Установлено, что анодная поляризация растворов выщелачивания ОВК на графитовом электроде в течение 1 часа при плотности тока 5 А/дм² приводит к полному окислению ванадийсодержащих компонентов и образованию анодных осадков, содержащих до 85 мас.% V₂O₅ [2, 5, 9, 37].

5. На основании полученных экспериментальных данных предложены два способа переработки ОВК типа сульфованадата на силикагеле:

1) химический способ, включающий предварительное измельчение ОВК, выщелачивание ванадийсодержащих соединений с последующим их окислением и выделением из раствора, отличающийся тем, что выщелачивание ванадийсодержащих соединений проводят при соотношении твердой и жидкой фаз Т : Ж = 1 : 5 в две стадии: на первой стадии проводят кислотное выщелачивание H₂SO₄ при pH 1,2–1,3, и наложении ультразвукового поля в течение 5 мин, осадок отфильтровывают и сушат, на второй стадии проводят восстановительное выщелачивание отфильтрованного осадка раствором Na₂SO₃ с концентрацией 0,01 моль/дм³ при температуре 20–25 °С в течение 5–15 мин, полученный осадок отфильтровывают и сушат, фильтраты после кислотного и восстановительного выщелачивания объединяют, полученный предгидролизный раствор окисляют H₂O₂ или (NH₄)₂S₂O₈ и проводят термогидролитическое выделение ванадийсодержащих соединений. Общая степень извлечения ванадийсодержащих соединений – до 98%;

2) электрохимический способ, включающий выщелачивание ванадийсодержащих соединений с последующим их окислением и выделением из раствора, отличающийся тем, что выщелачивание ОВК проводят раствором H₂SO₄ (pH 1,2–1,3) при соотношении твердой и жидкой фаз Т : Ж = 1 : 5 при комнатной температуре в катодном пространстве диафрагменного электролизера с насыпным стальным катодом, графитовым анодом и катионообменной мембраной при катодной плотности тока 5 А/дм², осадок отфильтровывают и сушат, фильтрат после выщелачивания подают в анодное пространство электролизера, окисляют при анодной плотности тока 5 А/дм² и проводят термогидролитическое выделение ванадийсодержащих соединений (степень извлечения ванадийсодержащих соединений – до 95%) [1, 2, 6, 7, 9, 10, 21, 24–29, 34–41, 43].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Разработанные способы переработки отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства позволяют получать V₂O₅, соответствующий требованиям ТУ 14–5–92–90. Результаты лабораторно-промышленных испытаний, подтвержденные актом ОАО «Керамика» (г. Витебск), показали возможность применения ОВК и продуктов их переработки при производстве лицевого строительных материалов [14, 15, 19, 20, 22, 25, 30, 32, 41–43].

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи в научных журналах и сборниках трудов

1. Крышилович, Е.В. Оптимизация процессов выделения соединений ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов / **Е.В. Крышилович**, С.Е. Орехова, И.И. Курило // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2011. – № 3. – С. 32–36.

2. Жарский, И.М. Анодные и катодные процессы при выделении V_2O_5 из ванадийсодержащих электролитов / И.М. Жарский, С.Е. Орехова, И.И. Курило, **Е.В. Крышилович** // Свиридовские чтения: сб. ст. – 2011. – Вып. 7. – С. 50–57.

3. Крышилович, Е.В. Выделение соединений ванадия из ванадийсодержащих отходов / **Е.В. Крышилович**, С.Е. Орехова // Актуальные проблемы экологии и природопользования : сб. науч. тр. / Рос. ун-т дружбы народов ; под науч. ред. Н.А. Черных. – Москва, 2011. – Вып. 13. – Ч. 1. – С. 402–408.

4. Жарский, И.М. Восстановление ванадийсодержащих соединений в растворах выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов / И.М. Жарский, С.Е. Орехова, И.И. Курило, **Е.В. Крышилович** // Труды БГТУ: Химия и техн. неорг. в-в. – 2011. – № 3 (141) – С. 3–7.

5. Крышилович, Е.В. Анодное окисление соединений ванадия(IV) в сернокислых растворах / **Е.В. Крышилович**, С.Е. Орехова, И.И. Курило, И.М. Жарский // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2012. – № 2. – С. 19–24.

6. Жарский, И.М. Перспективность утилизации ванадийсодержащих отходов предприятий, использующих в качестве топлива мазут / И.М. Жарский, С.Е. Орехова, И.И. Курило, И.В. Бычек, **Е.В. Крышилович** // Труды БГТУ: Химия и техн. неорг. в-в. – 2012. – № 3 (150) – С. 3–7.

7. Крышилович, Е.В. Катодное восстановление соединений ванадия (IV) в сернокислых растворах / **Е.В. Крышилович**, И.И. Курило, С.Е. Орехова, И.М. Жарский // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2012. – № 4. – С. 10–16.

8. Орехова, С.Е. Возможность использования гидрометаллургических методов для переработки ванадийсодержащих шламов ТЭС / С.Е. Орехова, И.М. Жарский, И.И. Курило, И.В. Бычек, **Е.В. Крышилович** // Свиридовские чтения: сб. ст. – 2012. – Вып. 8. – С. 144–153.

9. Крышилович, Е.В. Выделение соединений ванадия из растворов выщелачивания термогидролитическим методом / **Е.В. Крышилович**, С.Е. Орехова, И.И. Курило, И.М. Жарский // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2013. – № 1. – С. 30–35.

Статьи в сборниках статей и материалов конференций

10. Жарский, И.М. Ресурсосберегающий способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства / И.М. Жарский, С.Е. Орехова, И.И. Курило, **Е.В. Крышилович** // Ресурсо- и энергосберегающие

технологии и оборудование, экологически безопасные технологии : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–26 нояб. 2010 г. : в 2 ч. / М-во образования Респ. Беларусь, Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2010. – Ч. 2. – С. 297–300.

11. Крышилович, Е.В. Переработка отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства химическим способом / **Е.В. Крышилович**, С.Е. Орехова // Научные стремления–2011 : сб. материалов II Междунар. молодежной науч.-практ. конф., Минск, 14–18 нояб. 2011 г. : в 2 т. / НАН Беларуси. Совет молодых ученых ; редкол.: А.Н. Волченко [и др.]. – Минск, 2011. – Т. 1 – С. 829–832.

12. Крышилович, Е.В. Окисление ванадийсодержащих соединений в предгидролизных растворах выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов / **Е.В. Крышилович**, С.Е. Орехова // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления : материалы докл. Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 23–24 нояб. 2011 г. / М-во образования Респ. Беларусь, Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2011. – С. 84–88.

13. Крышилович, Е.В. Влияние рН растворов выщелачивания на выделение соединений ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов / **Е.В. Крышилович**, О.В. Осирко // V международный студенческий форум «Образование, наука, производство» : материалы форума [Электронный ресурс], Белгород, 15–16 апр. 2011. – Белгород, 2011. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

14. Крышилович, Е.В. Получение вторичных сырьевых ресурсов на базе ванадийсодержащих отходов / **Е.В. Крышилович**, С.Е. Орехова, С.Л. Радченко // Экономика природопользования и природоохраны : сб. ст. XIV Междунар. науч.-практ. конф. / Приволжский дом знаний ; под ред. В.В. Арбузова. – Пенза, 2012. – С. 70–72.

15. Крышилович, Е.В. Переработка ванадийсодержащих отходов промышленных производств с получением вторичных сырьевых ресурсов / **Е.В. Крышилович** // Технологія-2012 : матеріали міжнар. наук.-техн. конф., Северодонецьк, 6–7 квіт. 2012 р. : в 3 ч. / М-во освіти і науки, молоді та спорту України, Технол. ін-т Східноукр. Нац. ун-ту ім. В. Даля (м. Северодонецьк) [та ін.] ; укл. : В.Ю. Тарасов – Северодонецьк, 2012. – Ч. 1 – С. 119–122.

16. Крышилович, Е.В. Получение ванадийсодержащих соединений из промышленных отходов / **Е.В. Крышилович**, С.Е. Орехова, И.М. Жарский, И.И. Курило // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: материалы докл. IX Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 20–21 окт. 2011 г. в IV ч. / НАН Беларуси [и др.]. ; редкол.: А.И. Свириденко [и др.] – Минск, 2012. – С. 365–370.

17. Крышилович, Е.В. Процессы восстановления оксида ванадия(V) сульфитом натрия в сернокислых растворах при переработке ванадийсодержащих промышленных отходов / **Е.В. Крышилович** // Технологія-2013 : матеріали міжнар. наук.-техн. конф., Северодонецьк, 26–27 квіт. 2013 р. : в 3 ч. / М-во освіти і науки, молоді та спорту України, Технол. ін-т Східноукр. Нац. ун-ту ім. В. Даля (м. Северодонецьк) [та ін.] ; укл. : В.Ю. Тарасов – Северодонецьк, 2013. – Ч. 1 – С. 106–109.

18. Крышилович, Е.В. Получение соединений ванадия из ванадийсодержащих отходов / **Е.В. Крышилович**, И.И. Курило, И.М. Жарский / Energy Efficiency and Resource Saving : материалы Belarusian–German Seminar, Минск, 3–5 июня 2013 г. : Cooperation Belarus–Germany. – Минск, 2013. – С. 54–56.

19. Ровба, Е.К. Получение лицевого керамических изделий на основе ванадийсодержащих промышленных отходов / Е.К. Ровба, **Е.В. Крышилович**, И.И. Курило, В.И. Романовский / III Международная конференция по химии и химической технологии : сб. материалов, Ереван, 16–20 сент. 2013 г. / Гос. комитет по науке МОН РА [и др.] : редкол.: Н.Б. Князян [и др.]. – Ереван, 2013. – С. 195–196.

20. Опимах, О.В. Использование ванадийсодержащих отходов для получения желтого пигмента / О.В. Опимах, **Е.В. Крышилович**, И.И. Курило, И.М. Жарский // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии : материалы X Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 15–16 окт. 2013 г. / НАН Беларуси [и др.] ; редкол.: А.И. Свириденко [и др.]. – Минск, 2014. – С. 314–319.

Тезисы докладов

21. Крышилович, Е.В. Способы гидрометаллургической переработки отработанных ванадиевых катализаторов / **Е.В. Крышилович** // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности : материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, Могилев, 17–18 нояб. 2011 г. / М-во образования Респ. Беларусь, М-во образования и науки Рос. Федерации, Белорус.-Рос. ун-т ; редкол.: И.С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2011. – С. 84.

22. Крышилович, Е.В. О возможности извлечения соединений ванадия из промышленных отходов / **Е.В. Крышилович**, С.Е. Орехова, И.И. Курило // Образование, наука и производство в XXI веке: современные тенденции развития : материалы Юбилейной междунар. конф., посвящ. 50-летию Белорус.-Рос. ун-та, Могилев, 24 нояб. 2011 г. / М-во образования Респ. Беларусь, М-во образования и науки Рос. Федерации, Белорус.-Рос. ун-т ; редкол.: И.С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2011. – С. 137–138.

23. Крышилович, Е.В. Выделение соединений ванадия из ванадийсодержащих отходов сернокислотного производства / **Е.В. Крышилович**, С.Е. Орехова // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Могилев, 21–22 апр. 2011 г. : в 2-х ч. / М-во образования Респ. Беларусь, М-во образования и науки Рос. Федерации, Белорус.-Рос. ун-т ; редкол.: И.С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2011. – Ч. 1. – С. 182–183.

24. Жарский, И.М. Электрохимическая стадия переработки промышленных ванадийсодержащих отходов / И.М. Жарский, С.Е. Орехова, И.И. Курило, **Е.В. Крышилович** // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Могилев, 21–22 апр. 2011 г. : в 2-х ч. / М-во образования Респ. Беларусь, М-во образования и науки Рос. Федерации, Белорус.-Рос. ун-т ; редкол.: И.С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2011. – Ч. 1. – С. 174–175.

21/193797

25. Крышилович, Е.В. Получение ванадийсодержащих соединений из промышленных отходов / **Е.В. Крышилович**, С.Е. Орехова, И.М. Жарский, И.И. Курило // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: тез. докл. IX Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 20–21 окт. 2011 г. / НАН Беларуси [и др.]; редкол.: А.И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 2011. – С. 150–151.

26. Крышилович, Е.В. Влияние ультразвуковой обработки на степень выделения соединений ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов серноокислотного производства / **Е.В. Крышилович**, С.Е. Орехова // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тез. докл., Волгоград, 25–30 сент. 2011 г.: в 4 т. – Волгоград, 2011. – Т. 3. – С. 112.

27. Орехова, С.Е. Использование электрохимического метода для выделения V_2O_5 в процессе переработки промышленных ванадийсодержащих отходов / С.Е. Орехова, И.М. Жарский, И.И. Курило, **Е.В. Крышилович** // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тез. докл., Волгоград, 25–30 сентября 2011 г.: в 4 т. – Волгоград, 2011. – Т. 4. – С. 129.

28. Крышилович, Е.В. Способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов серноокислотного производства / **Е.В. Крышилович**, О.В. Оскирко, С.Е. Орехова, И.И. Курило // «НИРС–2011» : сб. тез. докл. XI Республиканской науч. конф. студентов и аспирантов высших учебных заведений Респ. Беларусь, Минск, окт. 2011 г. / Бел. гос. ун-т [и др.]; редкол.: С.В. Абламейко [и др.]. – Минск, 2011. – С. 355–356.

29. Крышилович, Е.В. Переработка отработанных ванадиевых катализаторов серноокислотного производства / **Е.В. Крышилович**, С.Е. Орехова // 64-я региональная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и магистрантов высших учебных заведений с международным участием : тез. докл., Ярославль, 20 апр. 2011 г.: в 2 ч. / М-во образования и науки Рос. Федерации, Ярославский гос. технол. ун-т ; редкол.: И.Г. Абрамов [и др.]. – Ярославль, 2011. – Ч. 1. – С. 13.

30. Крышилович, Е.В. Получение керамического кирпича с добавлением отработанного ванадиевого катализатора / **Е.В. Крышилович**, А.В. Гибхин, С.Е. Орехова // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Могилев, 19–20 апр. 2012 г. : в 2-х ч. / М-во образования Респ. Беларусь, М-во образования и науки Рос. Федерации, Белорус.-Рос. ун-т ; редкол.: И.С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2012. – Ч. 2. – С. 102–103.

31. Жарский, И.М. Выщелачивание ванадийсодержащих компонентов из шламов теплоэлектростанций / И.М. Жарский, С.Е. Орехова, И.И. Курило, И.В. Бычек, **Е.В. Крышилович** // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Могилев, 19–20 апр. 2012 г. : в 2-х ч. / М-во образования Респ. Беларусь, М-во образования и науки Рос. Федерации, Белорус.-Рос. ун-т ; редкол.: И.С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2012. – Ч. 1. – С. 127.

32. Крышилович, Е.В. Получение V_2O_5 из промышленных отходов / **Е.В. Крышилович**, С.Е. Орехова // IV Мижнар. конф. студентів, аспірантів та

молодих вчених з хімії та хімічної технології : зб. тез доповідей учасників, Київ, 4–6 квіт. 2012 р. / М-во освіти і науки молоді та спорту України [та ін.] ; укл.: О.В. Гайдай. – Київ, 2012. – С. 39.

33. Крышилович, Е.В. Процессы катодного восстановления соединений ванадия (IV) в сернокислых растворах / **Е.В. Крышилович** // 65-я всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и магистрантов высших учебных заведений с международным участием : тез. докл., Ярославль, 18 апр. 2012 г. : в 2 ч. / М-во образования и науки Рос. Федерации, Ярославский гос. технол. ун-т ; редкол.: И.Г. Абрамов [и др.]. – Ярославль, 2012. – Ч. 1. – С. 14.

34. Крышилович, Е.В. Интенсификация процесса термогидролиза соединений ванадия из растворов выщелачивания / **Е.В. Крышилович**, С.Е. Орехова, И.И. Курило, И.М. Жарский // Химическая технология и техника : тез. 76-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, науч. сотрудников и аспирантов, Минск, 13–20 февр. 2012 г. [Электронный ресурс] : М-во образования Респ. Беларусь, Белорус. гос. технол. ун-т ; под ред.: И.М. Жарского. – Минск, 2012. – С. 39.

35. Жарский, И.М. О перспективах разработки способов утилизации ванадийсодержащих отходов теплообразующих предприятий / И.М. Жарский, С.Е. Орехова, И.И. Курило, И.В. Бычек, **Е.В. Крышилович** // Химическая технология и техника : тез. 76-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, науч. сотрудников и аспирантов, Минск, 13–20 февр. 2012 г. [Электронный ресурс] : М-во образования Респ. Беларусь, Белорус. гос. технол. ун-т ; под ред.: И.М. Жарского. – Минск, 2012. – С. 3.

36. Крышилович, Е.В. Интенсификация процесса выделения соединений ванадия из растворов выщелачивания / **Е.В. Крышилович**, И.И. Курило, С.Е. Орехова, И.М. Жарский // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии : тез. докл. XXVI Междунар. науч.-техн. конф. «РЕАКТИВ–2012», Минск, 2–4 окт. 2012 г. / Ин-т химии новых материалов НАН Беларуси ; редкол. В.Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2012. – С. 92.

37. Крышилович, Е.В. Интенсификация процесса выделения соединений ванадия из растворов выщелачивания ванадийсодержащих промышленных отходов / **Е.В. Крышилович**, И.И. Курило, С.Е. Орехова, И.М. Жарский // Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов : тез. докл. IV Междунар. конф. Российского химического общества им. Д. И. Менделеева, посвященной 80-летию со дня рождения П. Д. Саркисова, Москва, 24–24 окт. 2012 г. : в 2 т. / РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН ; редкол.: А.Ю. Цивадзе [и др.]. – Москва, 2012. – Т. 1. – С. 202–203.

38. Жарский, И.М. Электрохимическое выделение соединений ванадия из зольных шламов тепловых электростанций / И.М. Жарский, И.И. Курило, **Е.В. Крышилович**, И.В. Бычек // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Могилев, 18–19 апр 2013 г. : в

2-х ч. / М-во образования Респ. Беларусь, М-во образования и науки Рос. Федерации, Белорус.-Рос. ун-т ; редкол.: И.С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2013. – Ч. 1. – С. 121.

39. Крышилович, Е.В. Выщелачивание и извлечение ванадия из ванадийсодержащих промышленных отходов / **Е.В. Крышилович**, И.И. Курило, И.М. Жарский // III Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии : тез. докл., Москва, 16–18 апр. 2013 г. / ФГБУН ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН [и др.]. – Москва, 2013. – С. 70–71.

40. Крышилович, Е.В. Способы переработки ванадийсодержащих шламов теплоэлектростанций / **Е.В. Крышилович**, И.М. Жарский, И.И. Курило, И.В. Бычек // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии : тез. докл. X Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 15–16 окт. 2013 г. / НАН Беларуси [и др.] ; редкол.: А.И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 2013. – С. 162–163.

Патенты

41. Способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов серно-кислотного производства : пат. 17007 Респ. Беларусь : МПК В01J 23/92, C01G 31/00 (2011) / С.Е. Орехова, **Е.В. Крышилович**, И.И. Курило ; дата публ.: 30.04.2013.

42. Масса для получения лицевого керамического материала: заявка 20130930 Респ. Беларусь : МПК C04B 38/08 (2006/01) / **Е.В. Крышилович**, А.В. Гибхин, И.И. Курило, И.М. Жарский ; дата публ.: 30.04.2015.

43. Способ переработки отработанного ванадиевого катализатора: заявка 20140566 Респ. Беларусь : МПК В01J 23/92, C01G 31/00 (2006/01) / **Е.В. Крышилович**, И.И. Курило, И.М. Жарский : заявл.: 28.10.2014.



РЕЗЮМЕ

Крышилович Елена Владимировна

Химические и электрохимические процессы при переработке отработанных ванадиевых катализаторов

Ключевые слова: отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК), оксид ванадия (V), твердые остатки после выщелачивания (ТВО), кинетика, закономерности химического и электрохимического окисления и восстановления.

Цель работы – установить закономерности протекания физико-химических процессов с участием соединений ванадия и разработать химический и электрохимический способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов.

Методы исследования: титриметрический, фотоколориметрический, гравиметрический, электрохимические, рентгенофазовый анализ, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX), спектральные (атомно-абсорбционная спектроскопия, спектрофотометрия, электронный парамагнитный резонанс).

Полученные результаты и их новизна: впервые установлены зависимости растворимости V_2O_5 и ОВК, а также степени выделения соединений ванадия из ОВК от состава электролита, температуры, параметров ультразвуковой обработки и катодной поляризации. Определены кинетические закономерности процессов химического и электрохимического восстановления и окисления соединений ванадия в разных степенях окисления в сернокислых электролитах и растворах выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов. Получены термодинамические характеристики образования и устойчивости различных соединений ванадия в кислых электролитах, позволившие обосновать выбор способов выделения ванадийсодержащих компонентов из растворов выщелачивания в процессе переработки ОВК. Экспериментально обоснованы условия восстановительного выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ОВК, термогидролитического выделения соединений ванадия из растворов выщелачивания. Проведена сравнительная оценка составов выделенных соединений ванадия и твердых остатков после выщелачивания ванадийсодержащих компонентов химическим и электрохимическим способами.

Рекомендации по использованию. Разработанные новые экологически безопасные ресурсосберегающие способы переработки отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства позволяют получать импортозамещающий продукт – V_2O_5 , а также пригодные для использования в промышленности строительных материалов твердые остатки после выщелачивания (имеется акт испытаний).

РЭЗІЮМЭ

Крышыловіч Алена Уладзіміраўна

Хімічныя і электрахімічныя працэсы пры перапрацоўцы адпрацаваных ванадзіевых каталізатараў

Ключавыя словы: адпрацаваныя ванадзіевыя каталізатары (АВК), аксід ванадзію (V), цвёрдыя рэшткі пасля вылугавання (ЦРВ), кінетыка, заканамернасці хімічнага і электрахімічнага акіслення і аднаўлення.

Мэта працы – вызначыць заканамернасці працякання фізіка-хімічных працэсаў з удзелам злучэнняў ванадзію і распрацаваць хімічны і электрахімічны спосабы перапрацоўкі адпрацаваных ванадзіевых каталізатараў.

Метады даследавання: цітрыметрычны, фотакаларыметрычны, гравіметрычны, электрахімічны, рэнтгенафазны аналіз, энэргадзісперсіённая рэнтгенаўская спектраскапія (EDX), тэрмагравіметрычны, спектральныя (атамна-абсарбцыйныя спектраскапія, спектрафотаметрыя, электронны парамагнітны рэзананс).

Атрыманыя вынікі і іх навізна: упершыню вызначаны залежнасці растваральнасці V_2O_5 і АВК, а таксама ступені вылучэння злучэнняў ванадзію з АВК ад складу электраліта, тэмпературы, параметраў ультрагукавой апрацоўкі і катоднай палярывацыі. Вывучаны кінэтычныя заканамернасці хімічнага і электрахімічнага аднаўлення і акіслення злучэнняў ванадзію ў розных ступенях акіслення ў сернакіслых электралітах і растворах вылугавання адпрацаваных ванадзіевых каталізатараў. Атрыманы тэрмадынамічныя характарыстыкі ўтварэння і ўстойлівасці розных злучэнняў ванадзію ў кіслых электралітах, якія дазволілі абгрунтаваць выбар спосабаў вылучэння ванадзіезмяшчальных кампанентаў з раствораў вылугавання ў працэсе перапрацоўкі АВК. Эксперыментальна абгрунтаваныя ўмовы аднаўлення вылугавання ванадзіезмяшчальных кампанентаў з АВК, тэрмагідралітычнага выдзялення злучэнняў ванадзію з раствораў вылугавання. Праведзена параўнальная ацэнка саставаў выдзеленых злучэнняў ванадзію і цвёрдых рэшткаў пасля вылугавання ванадзіезмяшчальных кампанентаў хімічным і электрахімічным спосабамі.

Рэкамендацыі па выкарыстанні. Распрацаваныя новыя экалагічна бяспечныя рэсурсазберагальныя спосабы перапрацоўкі адпрацаваных ванадзіевых каталізатараў вытворчасці сернай кіслаты дазваляюць атрымліваць імпартазамышчальны прадукт – V_2O_5 , а таксама прыдатныя для выкарыстання ў прамысловасці будаўнічых матэрыялаў цвёрдыя рэшткі пасля вылугавання (акт выпрабаванняў).

SUMMARY

Elena V. Kryshilovich

Chemical and Electrochemical Processes in Utilization of Spent Vanadic Catalysts

Keywords: spent vanadic catalyst (SVC), vanadium pentoxide, solid leaching residues (SLR), kinetics, laws of chemical and electrochemical oxidation and reduction.

The aim of the work: to determine laws the physical and chemical processes of vanadium compounds and to develop chemical and electrochemical methods of waste vanadic catalysts processing.

Research methods: titrimetric, photocolorimetric, gravimetric, electrochemical studies, X-ray diffraction, Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), thermogravimetric, spectral (atomic absorption spectroscopy, spectrophotometry, electron paramagnetic resonance).

Results and their novelty: the dependence of V_2O_5 and SVC solubility as well as the degree of vanadium compounds extraction from SVC on process conditions (electrolyte composition, temperature, ultrasonic processing, cathodic polarization) were defined. Kinetic laws of chemical and electrochemical reduction and oxidation of vanadium compounds in different oxidation states in sulfuric acid electrolytes and spent vanadium catalysts leaching solutions were studied. Thermodynamic characteristics of formation and stability of various vanadium compounds in acidic electrolytes were obtained, that allowed to justify the choice of ways of extraction vanadium components from leaching solutions during the processing of SVC. Conditions of reductive leaching of vanadium-containing components from SVC, thermal hydrolytic extraction of vanadium compounds from leaching solutions were justified theoretically and experimentally. Chemical and phase composition of formed precipitates was defined.

Application area. In order to obtain import substitution product – V_2O_5 and environmentally friendly solid residues after leaching suitable for further use in building materials industry (documents are attached) from spend vanadium catalysts used during sulfuric acid production we may utilize two methods of processing.