

# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ

УДК 541.13:621.357

И. М. Жарский, профессор;  
С. Е. Орехова, доцент; И. И. Курило, доцент

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Vanadic catalysts are used for the production of a sulfuric acid. In due course they deactivate and are to be subjected to treatment. Extraction of valuable components from the fulfilled vanadic catalysts is actual and necessary both from the point of view of economy, and ecology. Electrochemical properties of the systems on the base of vanadium connections in acid solutions, contain of the reducers are studied in this work. The influence of electrolyte composition, electrode potential quantity on processes of the form and stability valent condition of vanadium are investigated. The thermodynamic constants of balance of reactions dispropotioning for equilibrium systems on the basis of vanadium are calculated.

**Введение.** При производстве серной кислоты контактным методом окисление оксида серы (IV) проводят с использованием ванадиевых катализаторов (ВК), содержащих в среднем около 7 мас. %  $V_2O_5$ . Срок службы ВК не превышает 5 лет. В процессе использования катализатор сорбирует значительное количество  $SO_3$ , а также загрязняется различными примесями и отравляется контактными ядами, прежде всего соединениями железа, мышьяка, фтора.

В отработанных ВК ванадий может присутствовать как в степени окисления +4, так и +5. Высокая стоимость основных и токсичность некоторых компонентов ВК, отсутствие в Республике Беларусь производств, занимающихся переработкой дезактивированных ВК, обуславливают целесообразность разработки высокоэффективных комплексных технологий их утилизации и регенерации.

Для решения этих задач более перспективными являются гидрометаллургические методы, применение которых позволяет предотвратить образование токсичных газообразных веществ, использовать доступные по стоимости, экологически безопасные рабочие растворы, организовать практически безотходный цикл «регенерация – изготовление ВК».

Сущность гидрометаллургических методов состоит в обработке дезактивированной контактной массы водными растворами кислот, щелочей, солей с последующей обработкой растворов выщелачивания различными химическими и физико-химическими способами с целью выделения основных компонентов отработанных ванадиевых катализаторов или получения сырья для синтеза ВК.

Электрохимические методы извлечения соединений ванадия из растворов выщелачивания отработанных ВК в литературе представлены

незначительно, что, вероятно, объясняется многообразием форм ионов ванадия в электролитах, их склонностью к диспропорционированию, а также множеством возможных твердофазных отложений на электродах. Однако, по мнению ряда авторов [1], электролиз является наиболее рациональным, экономичным и экологически чистым способом окисления ванадия в кислом растворе.

Целью работы является исследование электрохимических свойств окислительно-восстановительных систем на основе соединений ванадия в кислых растворах в присутствии различных восстановителей и изучение возможности использования электрохимических методов для выделения ванадийсодержащих компонентов из водных растворов выщелачивания дезактивированных ВК серноокислотного производства, применяемых на предприятиях Республики Беларусь.

**Основная часть.** Поляризационные измерения проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом с использованием потенциостата марки ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 и двухкоординатным графопостроителем ПДА-1. Потенциостатические поляризационные кривые снимали с шагом 50 мВ в анодную и катодную сторону. В качестве рабочего использовали платиновый электрод площадью 1,0 см<sup>2</sup>. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ. Все потенциалы, приведенные в работе, пересчитаны в шкалу нормального водородного электрода. Температуру поддерживали с использованием термостата марки U2<sup>С</sup> с точностью  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Модельный электролит состоял из 0,05 М раствора серной кислоты (рН = 2,8), в который

вводили  $V_2O_5$  и восстановители  $Na_2SO_3$ ,  $N_2H_4 \cdot 2HCl$ ,  $H_2C_2O_4$ . Исследовались также растворы первичного (водного) выщелачивания всех хорошо растворимых компонентов дезактивированных ВК и вторичного восстановительного выщелачивания. Электролит вторичного выщелачивания представляет собой продукт растворения в водном растворе, содержащем соли гидразония, твердого остатка после первичного выщелачивания.

Процесс регенерации ванадия из раствора вторичного выщелачивания дезактивированных ВК проводили при комнатной температуре и плотности тока  $3-12 \text{ A/дм}^2$  в двухкамерном электролизере, анодное и катодное пространства которого разделены хлориновой диафрагмой. Поляризацию осуществляли с применением источника постоянного тока марки Б5-48. В качестве катода использовали графит, анода – платину. Отношение катодной и анодной площадей составляло  $1 : 1$ . Время осаждения от 30 мин до 2 ч.

Определение элементного состава твердых осадков проводили методом EDX на сканирующем электронном микроскопе марки JIOL JSM-5610 LV, оснащенный системой химического микрорентгеноспектрального анализа EDX JED-2201 с точностью до  $0,5\%$ . Рентгенофазовый анализ (РФА) твердых осадков проводили на дифрактометре ДРОН-2с с ионизационной регистрацией рассеяния лучей (излучение  $CuK_\alpha$ ). Для расшифровки рентгенограмм использовали рентгенометрическую картотеку ASTM (США).

Большое разнообразие валентных форм, высокое сродство к кислороду и другим неметаллам, а также тенденция к полимеризации соединений ванадия приводят к тому, что в водных растворах они могут находиться как в виде простых гидратированных катионов, так и в виде комплексных анионов. С перечисленными выше основными особенностями химических свойств ванадия связано множество возможных окислительно-восстановительных процессов, протекающих при электролизе ванадийсодержащих электролитов. Так как наиболее вероятны одно-электронные акты, возможна стадийность разряда многозарядных ионов, а также обратного процесса. Из-за протекания предшествующих процессу электровосстановления (электроокисления) взаимодействий между промежуточными ванадийсодержащими формами возможны осложнения исследуемых процессов.

При растворении оксида ванадия (V) в растворе серной кислоты образуются электролиты сложного состава. Согласно литературным данным [2] при низких значениях pH более вероятно присутствие в растворе иона  $VO_2^+$  и десятиядерного соединения  $[H_nV_{10}O_{28}]^{(6-n)-}$ , содержание которого возрастает по мере увеличения pH.

Анодные поляризационные кривые для платинового и графитового электродов, полученные в сернокислых электролитах, содержащих оксид ванадия (V) и восстановители, представлены на рис. 1. Как следует из полученных данных, анодная поляризация в кислых электролитах, содержащих оксид ванадия (V), сопровождается уменьшением угла наклона поляризационной кривой. Однако потенциал активного протекания анодного процесса при этом практически не изменяется. При анодной поляризации в растворах, содержащих восстановители ( $Na_2SO_3$ ,  $N_2H_4 \cdot 2HCl$ ,  $H_2C_2O_4$ ), потенциал графитового электрода смещается в электроотрицательную область. При этом в интервале потенциалов  $0,75-1,10 \text{ В}$  наряду с процессом выделения кислорода наблюдается процесс окисления ионов восстановителей. Наибольшее смещение потенциала происходит при введении в раствор гидразина или солей гидразония, что в первую очередь обусловлено их высокой восстановительной способностью.

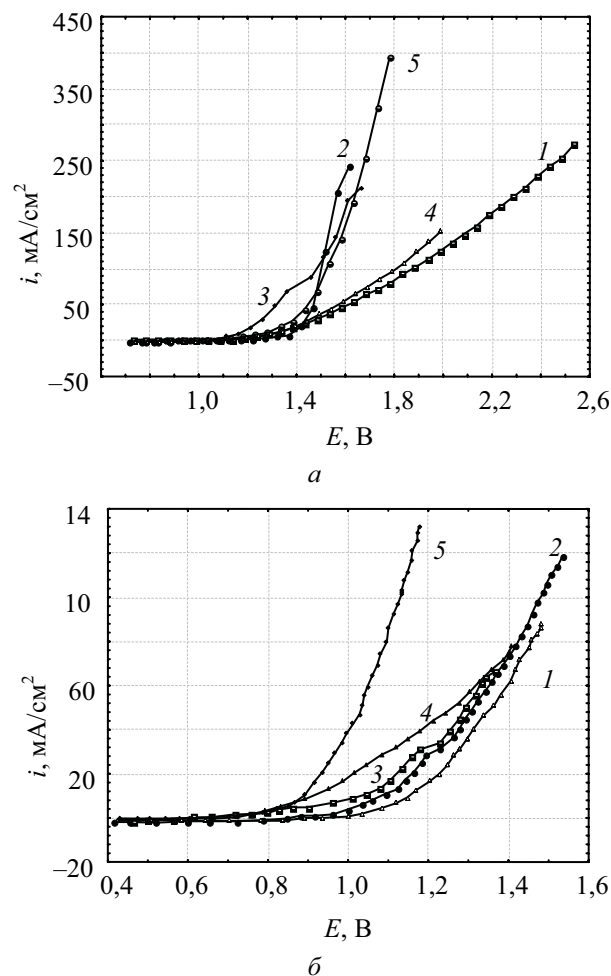


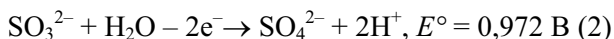
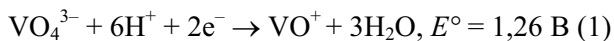
Рис. 1. Потенциостатические анодные поляризационные кривые, полученные для графитового (а) и платинового (б) электродов. Состав электролита, г/л: 1 –  $H_2SO_4$  5,0; 2 –  $H_2SO_4$  5,0;  $V_2O_5$  0,2; 3 –  $H_2SO_4$  5,0;  $Na_2SO_3$  0,2; 4 –  $H_2SO_4$  5,0;  $H_2C_2O_4$  0,2; 5 –  $H_2SO_4$  5,0;  $N_2H_4 \cdot 2HCl$  0,2

Угол наклона анодной поляризационной кривой для платинового электрода (рис. 1), также как и для графитового, уменьшается при введении в раствор серной кислоты оксида ванадия (V), а значение потенциала активного протекания анодного процесса при этом остается неизменным.

При введении в растворы восстановителей потенциал платинового электрода смещается в катодную область и процессы выделения кислорода и окисления ионов восстановителей протекают в интервале потенциалов 0,5–0,9 В. Как видно из представленных зависимостей (рис. 1), наиболее существенное влияние на кинетику анодного процесса оказывает присутствие в электролите гидразина.

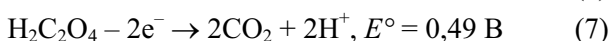
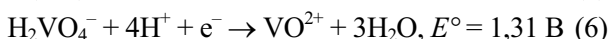
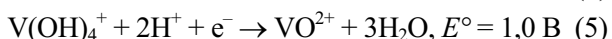
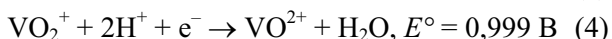
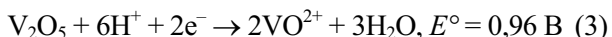
При введении в модельный сернокислый электролит выщелачивания, содержащий 0,2 г/л оксида ванадия (V), восстановителей (гидразина, сульфита натрия, щавелевой кислоты) наблюдается изменение окраски раствора, которая зависит от степени окисления ванадия в соединении. Изменение окраски объясняется протеканием процесса восстановления  $V_2O_5$  и образованием новых соединений ванадия с более низкими степенями окисления. При этом степень восстановления ванадия (V) зависит от природы используемого восстановителя.

При введении в фоновый сернокислый электролит, содержащий  $V_2O_5$ , ионов  $SO_3^{2-}$  окраска раствора изменяется от оранжевого до темно-зеленого цвета, что является свидетельством преимущественного образования соединений ванадия (III):



Поляризационные исследования растворов, содержащих сульфит натрия, на графитовом и платиновом электродах показали (рис. 2), что в области потенциалов 1,25–1,35 В наблюдается перегиб, соответствующий процессам окисления соединений ванадия и  $SO_3^{2-}$ , происходящим по реакциям (1), (2).

В присутствии щавелевой кислоты сернокислый раствор  $V_2O_5$  окрашивается в ярко-голубой цвет, что свидетельствует об образовании соединений ванадия (IV) в соответствии с возможными реакциями:



При этом в растворе могут образовываться устойчивые оксалато-комплексы  $VO(C_2O_4) \cdot 2H_2O$  и  $VO(C_2O_4) \cdot 4H_2O$  [2].

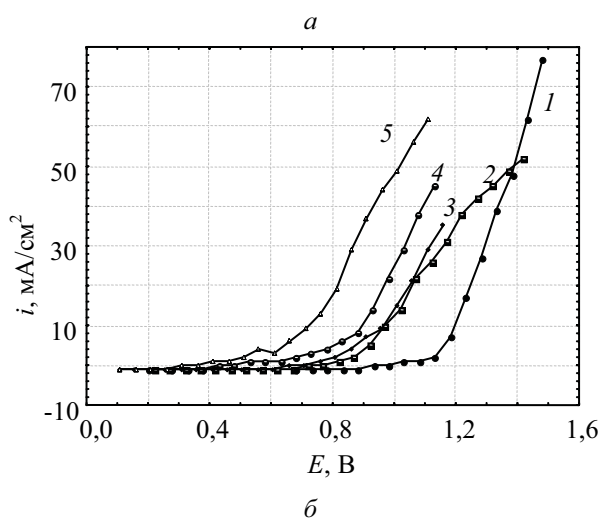
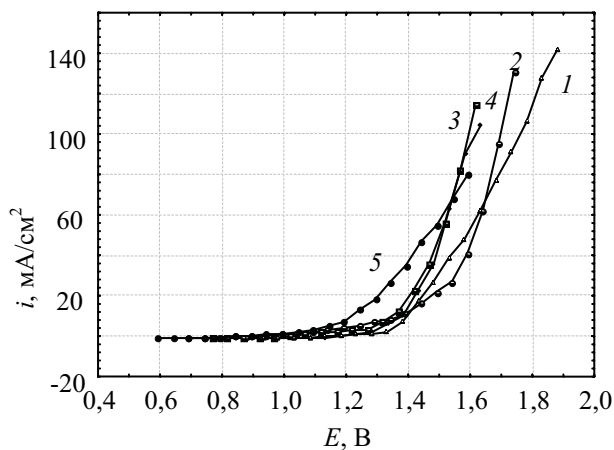
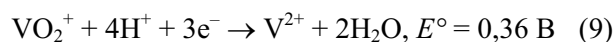


Рис. 2. Потенциостатические анодные поляризационные кривые, полученные для графитового (а) и платинового (б) электродов. Состав электролита, г/л: 1 –  $H_2SO_4$  5,0; 2 –  $H_2SO_4$  5,0;  $V_2O_5$  0,2; 3 –  $H_2SO_4$  5,0;  $V_2O_5$  0,2;  $Na_2SO_3$  0,2; 4 –  $H_2SO_4$  5,0;  $V_2O_5$  0,2;  $H_2C_2O_4$  0,2; 5 –  $H_2SO_4$  5,0;  $V_2O_5$  0,2;  $N_2H_4 \cdot 2HCl$  0,2

На поляризационных кривых этих растворов наблюдаются перегибы в области потенциалов 1,2–1,3 В, что соответствует окислению  $H_2C_2O_4$  до  $CO_2$  и окислению оксалатных комплексов ванадия (IV) до ванадия (V). Это подтверждается изменением окраски раствора от голубой до желтой при длительной анодной поляризации при указанных потенциалах.

При введении солей гидразония в фоновый электролит происходит активное окисление ионов  $N_2H_5^+$ , сопровождающееся выделением  $N_2$ . Высокая восстановительная способность гидразина приводит к образованию в растворах соединений ванадия (II):



Перегибы на анодной поляризационной кривой, полученной на платиновом электроде в свежеприготовленных растворах, содержащих соли гидразония, наблюдаются при потенциалах 1,0–1,3 В и 1,5 В и соответствуют

процессам окисления соединений  $V^{2+}$  и  $V^{3+}$ , а также окислению гидразина до  $NO_3^-$ .

Для определения термодинамической устойчивости ванадийсодержащих компонентов в растворах выщелачивания на основе значений окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих полуреакций были рассчитаны термодинамические константы равновесия реакций диспропорционирования (ДПП) и репропорционирования (РПП) ванадийсодержащих соединений в кислых электролитах (табл. 1).

Таблица 1

**Значения термодинамических констант равновесия реакций ДПП и РПП**

Химический процесс	Значения термодинамических констант равновесия реакций	
	$K_{ДПП}$	$K_{РПП}$
$3V^{2+} \rightleftharpoons V^0 + 2V^{3+}$	$1,73 \cdot 10^{-16}$	$5,70 \cdot 10^{15}$
$5V^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons 3V^0 + 2VO_2^+ + 8H^+$	$2,45 \cdot 10^{-76}$	$4,08 \cdot 10^{78}$
$5V^{3+} + 6H_2O \rightleftharpoons 2V^0 + 3VO_2^+ + 12H^+$	$1,12 \cdot 10^{-51}$	$8,9 \cdot 10^{50}$
$3V^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons 2V^{2+} + VO_2^+ + 4H^+$	$4,76 \cdot 10^{-32}$	$2,1 \cdot 10^{31}$
$2VO^{2+} \rightleftharpoons V^{3+} + VO_2^+$	$9,59 \cdot 10^{-2}$	10,42
$2VO^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons VO^+ + HVO_3 + 3H^+$	$2,76 \cdot 10^{-13}$	$3,6 \cdot 10^{12}$
$2VO^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons VO^+ + VO_4^{3-} + 6H^+$	$9,62 \cdot 10^{-24}$	$1,04 \cdot 10^{23}$

Анализ полученных данных показал, что для равновесных систем, содержащих различные ионизированные валентные формы ванадия, наиболее устойчивыми являются ионы  $VO_2^+$ ,  $VO_2^+$ ,  $VO_3^-$ ,  $VO_4^{3-}$ . Поэтому при анодной поляризации графитового и платинового электродов в растворах, длительно хранившихся на воздухе, анодные пики, соответствующие процессам окисления соединений  $V^{2+}$  и  $V^{3+}$ , постепенно сглаживаются.

Для всех исследуемых электролитов значения коэффициента  $b$  уравнения Тафеля, рассчитанные на основании полученных данных (рис. 2), близки к значению 0,059 В. Это позволяет сделать вывод, что в процессе анодного окисления лимитирующей является электрохимическая стадия, протекающая с участием одного электрона.

Для изучения возможности использования электрохимических методов для получения окисленных растворов выщелачивания и выделения ванадийсодержащих компонентов из них были изучены электрохимические свойства систем на основе соединений ванадия в растворах первичного и вторичного выщелачивания дезактивированных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства.

Проведенные исследования показали, что растворы первичного (водного) и вторичного (восстановительного) выщелачивания ВК (рН = 1,1–2,8) содержат сульфаты и ванадаты  $Al^{3+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Fe^{2+}$ , сульфаты ванадия в различных степенях окисления (табл. 2). Зеленая окраска электролита первичного выщелачивания обусловлена одновременным содержанием в растворе соединений ванадия (IV, V).

Электролит восстановительного выщелачивания окрашен в синий цвет, что объясняется преимущественным содержанием в нем соединений ванадия (IV) [3].

Таблица 2

**Состав электролитов выщелачивания ОВК**

Состав электролита	Этап выщелачивания		
	Первичное водное	Вторичное водное	Вторичное восстановительное
$Al^{3+}$	0,015	0,004	0,0026
$Na^+$	0,17	0,01	0,0158
$K^+$	0,4	0,037	0,03
$SO_4^{2-}$	0,28	0,047	0,045
$VO_2^+$	0,172	0,0019	0,024
$Fe^{2+}$	0,02	–	–

Результаты поляризационных исследований графитового и платинового анодов в растворах первичного выщелачивания отработанных ВК приведены на рис. 3.

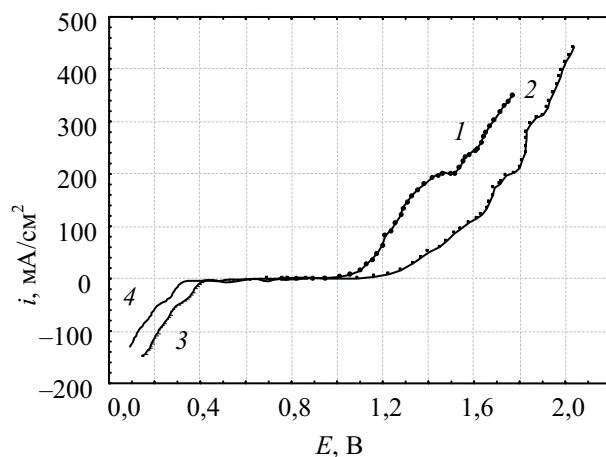


Рис. 3. Потенциостатические анодные (1, 2) и катодные (3, 4) поляризационные кривые, полученные на платиновом (1, 3) и графитовом (2, 4) электродах в растворе первичного выщелачивания

Как видно из представленных анодных  $i-E$  кривых, процесс активного выделения кислорода наблюдается при потенциалах положительнее 1,25 В. Для платинового электрода в области потенциалов 1,40–1,50 В и 1,55–1,60 В, а для графитового электрода в области потен-

циалов 1,75–1,80 В и 1,90–2,00 В на анодной ветви поляризационной кривой наблюдаются небольшие площадки предельного тока и перегибы, соответствующие процессу окисления различных гидратированных форм ванадия (IV) до ванадия (V).

На катодной ветви поляризационной кривой для платинового электрода (кривая 3) в области потенциалов 0,1–0,2 В, –0,4–(–0,3) В и –0,5–(–0,6) В, а для графитового электрода (кривая 4) в области потенциалов 0,4–0,5 В, –0,1–0,2 и –0,4–(–0,3) В наблюдаются пики катодного тока, а также небольшие площадки предельного тока, соответствующие процессам восстановления катионов металлов и окисленных форм ванадия.

Результаты, полученные при снятии поляризационных кривых в растворах восстановительного выщелачивания на основе солей гидразония, приведены на рис. 4.

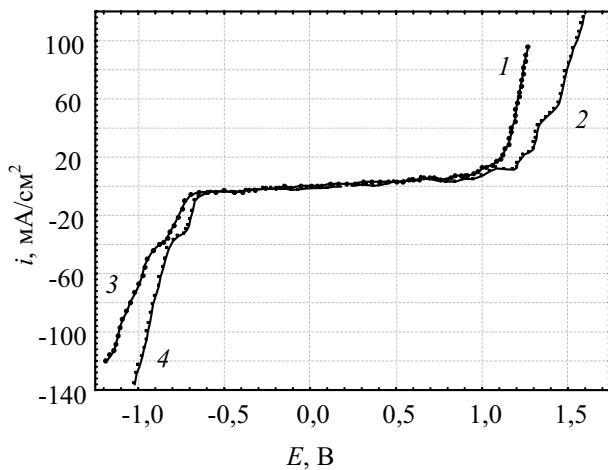


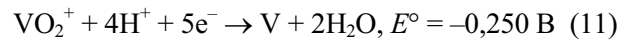
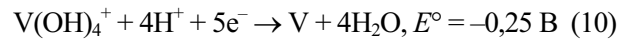
Рис. 4. Потенциостатические анодные (1, 2) и катодные (3, 4) поляризационные кривые, полученные на платиновом (1, 3) и графитовом (2, 4) электродах в растворе восстановительного выщелачивания

Как следует из полученных зависимостей, при анодной поляризации графитового и платинового электродов (кривые 1, 2) процесс активного выделения кислорода наблюдается при потенциалах положительнее 1,25 В.

При потенциалах 1,05–1,45 В в растворах первичного водного и вторичного восстановительного выщелачивания протекают процессы стадийного окисления соединений двухвалентного ванадия до четырех- и пентавалентного состояния в соответствии с реакциями (1), (3)–(6). Кроме того, в качестве восстановителя раствор вторичного выщелачивания содержит ионы гидразония, которые при анодной поляризации могут окисляться до молекулярного азота или нитрат-ионов.

Процессы адсорбции и активного выделения водорода наблюдаются при потенциалах отрицательнее –0,08 В в растворе первичного

выщелачивания и отрицательнее –0,6 В в растворе вторичного выщелачивания. Кроме того, возможно протекание процессов восстановления соединений ванадия (V) в соответствии с реакциями (3)–(5), (9), а также:



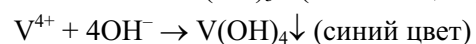
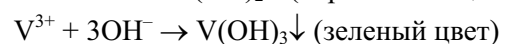
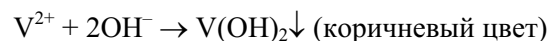
При катодной поляризации в диапазоне плотностей тока от 30 до 60 А/дм<sup>2</sup> вблизи вспомогательного платинового электрода ( $S = 1 \text{ см}^2$ ) наблюдалось появление желто-оранжевого осадка. Это может быть связано с образованием при высокой плотности тока  $V_2O_5$ , который плохо растворим в воде.

С целью установления возможности извлечения соединений ванадия из растворов выщелачивания электрохимическим методом и изучения влияния параметров процесса на скорость выделения ванадийсодержащих продуктов проводили электролиз растворов первичного и вторичного выщелачивания.

При электролизе растворов выщелачивания на катоде наблюдался процесс активного выделения водорода, на аноде – кислорода. В растворах восстановительного выщелачивания на аноде также протекал процесс выделения азота.

Анодное окисление соединений ванадия (II–IV) до соединений ванадия (V), а также подкисление в прианодной области в процессе электролиза приводит к интенсификации процесса гидролиза  $V_2O_5$ . В результате в анодной камере электролизера наблюдается образование оранжевого осадка, содержащего более 95 мас. %  $V_2O_5$ .

В катодной области появился коричневый осадок, что, вероятно, свидетельствует об образовании малорастворимых соединений ванадия. Это объясняется тем, что в процессе электролиза в прикатодном пространстве происходит подщелачивание раствора за счет восстановления ионов водорода и молекул воды, а также в результате протекания реакций восстановления соединений ванадия. Это, в свою очередь, приводит к образованию гидроксо-соединений ванадия:



Результаты изучения влияния плотности тока и времени электролиза на скорость катодного выделения ванадийсодержащих продуктов показали, что в процессе электролиза масса осадка, образующегося в прикатодной области, увеличивается с ростом плотности тока и времени протекания процесса, при этом скорость выделения соединений ванадия из электролитов выщелачивания практически линейно увеличивается при возрастании плотности тока на

аноде от 2 до 10 А/дм<sup>2</sup> и не зависит от времени электролиза (рис. 5).

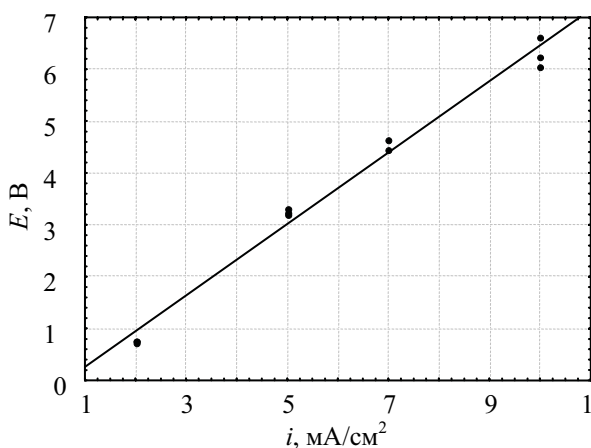


Рис. 5. Скорость образования ванадийсодержащих осадков в прикатодной области

Расчет выходов по току ванадия выявил, что их значения значительно превышают 100%. Это объясняется тем, что образование осадка происходит в основном в результате интенсификации процессов гидролиза при увеличении рН электролита.

Определение элементного состава осадков, полученных в катодном пространстве электролизера, выполненное на сканирующем электронном микроскопе, показало, что катодные осадки содержат 35–39 мас. % ванадия и их состав практически не зависит от плотности катодного тока. Исследование осадков методом РФА указывает на образование рентгеноаморфных структур. Учитывая наличие в осадке алюминия, серы, калия и натрия, можно предположить, что ванадий находится либо в виде ванадатов вышеперечисленных металлов, либо в виде средних и основных сульфатов ванадия в низких степенях окисления.

**Заключение.** В ходе исследования модельных сернокислых ванадийсодержащих электролитов, а также растворов первичного и восстановительного выщелачивания дезактивированных ВК потенциостатическим методом установлено, что процессы стадийного окисления различных ионизированных форм ванадия (II–IV) до соединений ванадия (V) наблюдаются в области потенциалов 1,40–1,50 В и 1,55–1,60 В для платинового электрода и 1,70–1,80 В и 1,90–2,00 В для графитового. Подкисление электролита за счет окисления воды приводит к интенсификации процесса гидролиза, в результате в анодном простран-

стве наблюдается образование осадка, содержащего около 95 мас. % оксида ванадия (V).

Анализ катодных поляризационных кривых позволяет сделать вывод о том, что при использовании платинового электрода в области потенциалов 0,1–0,2 В, –0,4–(–0,3) В и –0,5–(–0,6) В, а графитового электрода в области потенциалов 0,4–0,5 В, –0,1–0,2 и –0,4–(–0,3) В протекают процессы восстановления катионов металлов и окисленных форм ванадия.

Установлено, что при катодной поляризации наблюдается интенсификация процессов гидролиза соединений, содержащихся в растворах первичного и восстановительного выщелачивания, что приводит к образованию в катодном пространстве электролизера осадка малорастворимых соединений, содержащих около 40 мас. % ванадия. Увеличение катодной плотности тока от 2 до 10 А/дм<sup>2</sup> ведет к увеличению скорости образования осадка в 9 раз.

Таким образом, проведенные электрохимические исследования окислительно-восстановительных систем на основе соединений ванадия в различных степенях окисления показали принципиальную возможность использования электрохимического метода для осуществления процессов:

- выщелачивания ОВК с целью восстановления соединений ванадия (V) до соединений ванадия (III, IV), имеющих большую растворимость в воде;
- анодного окисления растворов, содержащих соединения ванадия (III, IV) до соединений ванадия (V) с целью интенсификации процессов выделения ванадийсодержащих компонентов в процессе термогидролиза;
- выделения ванадийсодержащих продуктов непосредственно в процессе прямого электролиза растворов первичного и восстановительного выщелачивания в прикатодном пространстве.

### Литература

1. Центр водных технологий. Передовые технологии очистки. Ванадий [Электронный ресурс]. – Минск, 2008. – Режим доступа: <http://www.water.ru/bz/param/vanadium.shtml>. – Дата доступа: 10.10.2008.
2. Курбатова, Л. Д. Комплексы ванадия в растворах серной кислоты / Л. Д. Курбатова, Д. И. Курбатов // ЖНХ. – 2006. – Т. 51, № 5. – С. 908–910.
3. Регенерация V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> из растворов выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов / И. И. Жарский [и др.] // Свиридовские чтения – 2008: сб. статей. – Минск, 2008. – Вып. IV. – С. 55–59.