

В. О. Шабловский, зав. сектором неорганических сорбентов и антикоррозионных покрытий; А. В. Тучковская, ст. науч. сотрудник;  
В. А. Рухля, науч. сотрудник; О. Г. Пап, мл. науч. сотрудник;  
О. В. Ивашина, мл. науч. сотрудник (НИИ ФХП БГУ)

### КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ АЛЮМО-ВАНАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Based on the results of investigation of aluminum-vanadium catalyst interactions with orthophosphoric acid, the possibility of complex processing of this catalyst and utilization of obtained products has been demonstrated. The composite consisted of used aluminum-vanadium catalyst АВК-10 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 81,1\%$  and  $\text{V}_2\text{O}_5 \sim 11,9\%$  by weight) and ortho-phosphoric acid was thermally treated under special regimes. This gave a solid polyphosphate sorbent with general chemical formula  $\text{H}_2\text{AlP}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . The sorptive capacity of the product measured in relation to ammonia absorption was to 198 mg of  $\text{NH}_3$  per 1 g of sorbent. The polyphosphate sorbent can be used for purification of industrial emissions, containing ecologically dangerous components having basic properties such as ammonia, amines etc. As a result of growth solution evaporation, the vanadil phosphate  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  has been obtained that showed high catalytic activity in the reactions of the alcohols dehydration.

**Введение.** В настоящее время отходы, содержащие ванадий, являются ценным сырьем, которое может найти применение в металлургической и химической промышленности Республики Беларусь, с учетом того, что других источников поступления ванадийсодержащих компонентов, кроме закупок по импорту, в стране не существует. В связи с этим извлечение и последующая утилизация ванадия из отработанных катализаторов представляется весьма актуальной задачей.

Вместе с тем накопление отработанных ванадийсодержащих катализаторов способствует созданию экологически неблагоприятной обстановки в тех регионах Республики Беларусь, где расположены химические предприятия, использующие такие катализаторы. В местах складирования соответствующих отработанных катализаторов существует возможность вымывания и попадания ванадия в грунтовые воды, вследствие чего он может оказывать неблагоприятное воздействие на окружающую среду. Локальная концентрация этого токсичного элемента в почвенных водах может превышать предельно допустимые нормы в 10–20 раз (ПДК = 0,1 мг/дм<sup>3</sup>). На территории Республики Беларусь до настоящего времени накопилось не менее 1000 т отработанных катализаторов, содержащих ванадий, которые необходимо переработать, чтобы исключить возможность попадания токсичных ионов ванадия в окружающую среду.

**Основная часть.** Для решения поставленной задачи предложена и опробована схема комплексной переработки использованного алюмо-ванадиевого катализатора АВК-10, который применялся в процессах селективного восстановления оксидов азота аммиаком из отходящих в атмосферу газов.

Были проведены предварительные исследования по изучению состава отработанного катализатора, определению содержания ванадия (V)

по известной [1] и разработанной упрощенной одностадийной методике с использованием в качестве окислителя хлорной кислоты. С помощью химического, рентгенофазового, комплексного термического анализов и ИК-спектроскопии показано, что отходы алюмо-ванадиевого катализатора содержат 80,5–81,9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 11,7–12,1% ванадия в пересчете на  $\text{V}_2\text{O}_5$ , в том числе до 10–11% ванадия (IV), и 6,6–8,6% адсорбированной воды, азотсодержащих соединений не обнаружено.

Исходя из того, что оксиды алюминия и ванадия сходны по своим химическим свойствам, были проведены исследования по их разделению. Изучались специфические особенности взаимодействия отработанного алюмо-ванадиевого катализатора с фосфорной, соляной и серной кислотами. Результаты показали, что химическая обработка отходов катализатора вышеупомянутыми реагентами (кроме фосфорной кислоты) не позволяет разделить оксиды алюминия и ванадия путем селективного растворения одного из оксидов при одновременном сохранении другого в твердом состоянии.

Ранее было показано [2, 3], что при взаимодействии в системе «фосфорная кислота – оксид алюминия – вода» при температурах выше 90°C образуется ряд соединений следующего состава:  $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlH}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Al}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{AlP}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  и некоторые другие, в которых степень конденсации фосфора растет по мере увеличения температуры нагрева.

В отличие от системы, содержащей  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в системе «оксиды ванадия, ванадий – фосфорная кислота – вода» при различных температурах выделены только орто-, три- и полифосфаты трех-, четырех- и пятивалентного ванадия [4, 5].

Дифосфаты ванадия (III) в изученных режимах не образуются, а время кристаллизации

других конденсированных форм существенно больше, чем вышеприведенных солей алюминия. Кроме того, известно, что в среде фосфорной кислоты ванадий можно легко перевести в более высокую степень окисления, не подвергая его осаждению [6].

Указанные особенности взаимодействия ванадия с фосфорной кислотой позволили предположить, что при совместном присутствии алюминия и ванадия в среде этой кислоты, возможно путем регулирования температурного режима и соотношения компонентов добиться осаждения алюминия в виде одной из фосфатных форм, сохранив ванадий в фазе расплава, и таким образом подойти к решению задачи разделения этих компонентов.

С целью получения фосфорнокислых солей алюминия были проведены исследования по изучению взаимодействия фосфорной кислоты с отходами катализатора АВК-10 в различных технологических режимах.

Исходя из опыта получения фосфорнокислых соединений алюминия целесообразно было выделить алюминий в виде дигидрата дигидротрифосфата, так как, по нашему мнению, его дальнейшее использование в качестве материала, обладающего ионообменными и сорбционными свойствами, является перспективным.

Исследования, проведенные ранее [7, 8], показали, что дигидротрифосфаты алюминия способны активно поглощать вредные компоненты промышленных выбросов – соединения основного характера – аммиак, гидразин, гидроксилламин и др. Сорбция этих соединений может происходить как из газовой фазы, так и из растворов по хемосорбционному механизму. Такие сорбенты могут использоваться многократно, легко регенерироваться слабыми растворами минеральных кислот либо путем термообработки.

В табл. 1 представлены результаты исследований взаимодействия фосфорной кислоты с отходами алюмо-ванадиевого катализатора, а также результаты химического анализа и бумажной хроматографии полученного продукта.

Данные табл. 1 показывают, что в системе «отработанный катализатор АВК-10 – фосфорная кислота – вода» в интервале температур 230–240°C при соотношении компонентов  $M_2O_3 : P_2O_5 = (1 : 3) - (1 : 6)$ , где  $M_2O_3 = Al_2O_3 + V_2O_5$ , был получен дигидрат дигидротрифосфата алюминия ( $H_2AlP_3O_{10} \cdot 2H_2O$ ), который представляет собой кристаллическое вещество бледно-зеленого цвета и содержит в своей структуре 0,12–0,31 мас. % ванадия. Полученный дигидротрифосфат алюминия идентифицирован с помощью рентгенофазового анализа, результаты которого приведены в табл. 2, ИК-спектроскопии, химического и комплексного термического анализа.

Таблица 1

**Результаты анализа дигидрата дигидротрифосфата алюминия, полученного из фосфорнокислых растворов отработанного катализатора АВК-10**

| Молярное соотношение $M_2O_3 : P_2O_5$ | Данные химического анализа, мас. % |      |       |                  | Хроматографические данные (мас. % $P_3O_{10}$ ) |
|--|------------------------------------|------|-------|------------------|---|
|  | Al                                 | V    | P     | H <sub>2</sub> O |   |
| 1 : 3                                  | 8,31                               | 0,31 | 29,41 | 16,96            | 98,1  |
| 1 : 4                                  | 8,39                               | 0,15 | 29,34 | 16,84            | 98,8  |
| 1 : 5                                  | 8,95                               | 0,12 | 29,20 | 16,45            | 98,4  |
| 1 : 6                                  | 8,30                               | 0,12 | 29,28 | 17,02            | 98,9  |

Практически весь ванадий, содержащийся в отработанном катализаторе, перешел в стадию расплава и оказался в маточном растворе после отделения дигидрата дигидротрифосфата алюминия.

Таблица 2

**Межплоскостные расстояния ( $d$ , Å) и относительные интенсивности ( $I$ , %) рефлексов на дифрактограмме дигидротрифосфата алюминия, полученного из отходов катализатора АВК и известного  $H_2AlP_3O_{10} \cdot 2H_2O$**

| $H_2AlP_3O_{10} \cdot 2H_2O$ |         | Дигидротрифосфат алюминия из отходов |         |
|------------------------------|---------|--------------------------------------|---------|
| $d$ , Å                      | $I$ , % | $d$ , Å                              | $I$ , % |
| 7,78                         | 100     | 7,89                                 | 100     |
| 5,77                         | 0,9     | 5,79                                 | 4       |
| 4,83                         | 8,5     | 4,90                                 | 17      |
| 4,40                         | 5,1     | 4,51                                 | 10      |
| 3,99                         | 0,9     | 4,45                                 | 14      |
| 3,91                         | 2,9     | 4,35                                 | 10      |
| 3,52                         | 0,8     | 3,98                                 | 11      |
| 3,50                         | 0,9     | 3,48                                 | 10      |
| 3,43                         | 1,6     | 3,43                                 | 11      |
| 3,39                         | 0,6     | 3,31                                 | 22      |
| 3,27                         | 4,1     | 3,11                                 | 10      |
| 3,08                         | 5,0     | 3,07                                 | 18      |
| 3,05                         | 7,3     | 3,06                                 | 12      |
| 3,01                         | 1,7     | 3,03                                 | 13      |
| 2,89                         | 0,8     | 2,92                                 | 8       |
| 2,78                         | 5,3     | 2,81                                 | 23      |
| 2,61                         | 6,4     | 2,69                                 | 2       |

Известно, что ванадий используется в различных отраслях промышленности в виде металла, оксидов и других соединений в твердом виде и в виде растворов. Поэтому фосфорнокислые растворы ванадия в концентрированном виде могут найти применение. Кроме того, в металлургической и электронной промышленности, где применяют металлический ванадий, фосфорнокислые растворы могут быть использованы для электрохимического

выделения ванадия. Для химической промышленности и оптического стекловарения целесообразно выделение ванадия в виде неорганических фосфатов. Ряд фосфатов ванадия –  $(VO)_2P_2O_7$ ,  $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ ,  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$  – являются селективными катализаторами, например, в реакциях окисления *n*-бутана и бутена-1 в малеиновый ангидрид [9]. Все эти соединения могут быть получены из фосфорнокислых растворов ванадия.

Известно, что дигидрат фосфата ванадила ( $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ ) обладает слоистой структурой, в межслоевом пространстве которой могут размещаться катионы одно- и поливалентных металлов, а также органических соединений. Фосфат ванадила может образовывать интеркалатные комплексы, в результате чего возможно получение материалов с новыми свойствами и свойствами твердых электролитов.

В ходе эксперимента было предложено для выделения фосфата ванадила упаривать фосфорнокислый раствор ванадия (маточник) при температуре не выше  $150^\circ C$  в присутствии окислителя  $HNO_3$ . Затем сконцентрированный раствор охлаждали до комнатной температуры. Выпавший кристаллический фосфат ванадила отфильтровывали, промывали водой и сушили при  $50^\circ C$ . Выход продукта составлял 89–90%.

Дигидрат фосфата ванадила ( $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ ) идентифицировали с помощью ИК-спектроскопии, химического, рентгенофазового, комплексного термического методов анализа.

Общую технологическую схему процесса разделения составляющих компонентов катализатора АВК можно представить следующим образом.

Предварительно измельченный отработанный катализатор АВК-10 заливают ортофосфорной кислотой (плотностью  $d = 1,72 \text{ г/см}^3$ ) при мольном соотношении  $M_2O_3 : P_2O_5 = (1 : 3) - (1 : 6)$ , где  $M_2O_3 = Al_2O_3 + V_2O_5$ . Смесь нагревают при перемешивании до полного растворения осадка. Затем при температуре  $210-220^\circ C$  гомогенный раствор упаривают до вязкотекучего состояния и при температуре  $220-240^\circ C$  подвергают кристаллизации, которая завершается в течение 1,5–2,0 сут. Закристаллизованный продукт, представляющий собой дигидрат дигидротрифосфата алюминия, отделяют от ванадия, находящегося в маточном растворе путем промывки водой на фильтре до  $pH = 7$ . При этом в водный раствор переходит практически весь ванадий, а выход целевого продукта дигидрата дигидротрифосфата алюминия составляет 94% от теоретического. Концентрирование маточного раствора при температуре не превышающей  $150^\circ C$  в присутствии окислителя  $HNO_3$  с последующим его охлаждением приводит к выделению дигидрата фосфата ванадила ( $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ ) с выходом 89–90%.

Фильтрат после процесса выделения фосфата ванадила целесообразно повторно использовать при концентрировании новой порции маточника для наиболее полного извлечения ванадия.

Важно отметить, что, кроме решения задачи разделения компонентов отработанного катализатора АВК-10, получение дигидротрифосфата алюминия позволяет также решить проблему утилизации носителя катализатора АВК оксида алюминия, который составляет основную массу (до 82%) данного типа отходов и до настоящего времени не перерабатывался.

Для изучения сорбционных свойств полученного по разработанной технологии дигидротрифосфата алюминия, содержащего до 0,3% ванадия, нами были проведены эксперименты по сорбции влажного аммиака  $P(NH_3) = 350 \text{ мм рт. ст.}$ ,  $P(H_2O) = 10 \text{ мм рт. ст.}$  в статическом режиме.

Результаты представлены в табл. 3. Из таблицы видно, что дигидротрифосфат алюминия, полученный из отходов АВК, имеет достаточно большую сорбционную емкость и поглощает до 198 мг  $NH_3/г$  сорбента.

Таблица 3

**Результаты сорбции аммиака дигидратом дигидротрифосфата алюминия в статическом режиме**

| Время контакта, ч | Сорбционная емкость, мг $NH_3/г$ сорбента |
|-------------------|---|
| $1/5$             | 26  |
| $1/4$             | 37  |
| $1/2$             | 43  |
| 1                 | 47  |
| 2                 | 67  |
| 6                 | 133                                       |
| 24                | 199                                       |
| 48                | 198                                       |

Однако мелкокристаллический дигидрофосфат алюминия не может быть использован для сорбции в динамическом режиме. Для решения этой задачи нами был разработан способ гранулирования сорбента с использованием (в качестве носителя) алюмосиликата при соотношении  $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 3$ . Содержание дигидротрифосфата алюминия составило 30–60 мас. %. Согласно данным ИК-спектроскопии и результатам рентгенофазового анализа в полученных композициях дигидротрифосфат алюминия сохраняет свои индивидуальные свойства: набор рефлексов на дифрактограмме, а также характеристические частоты поглощения.

Проведены также исследования сорбции аммиака гранулированным сорбентом в статическом режиме. Результаты сорбции, представленные в табл. 4, указывают на то, что величина насыщения гранулированного сорбента

аммиаком находится в прямой зависимости от содержания активного компонента – дигидрата дигидротрифосфата алюминия – и тем выше, чем выше концентрация последнего. Так, например, максимальная степень насыщения сорбента с размером гранул 4–5 мм, содержащего 30 мас. % дигидротрифосфата, достигается за 24 ч сорбции и равна 118,19 мг NH<sub>3</sub>/г сорбента, а для сорбента с содержанием 60 мас. % она составляет 152,87 мг NH<sub>3</sub>/г сорбента.

Таблица 4

**Результаты сорбции аммиака на гранулированном дигидротрифосфате алюминия в статическом режиме (размеры гранул – 4–5 мм)**

| Время контакта, ч  | Сорбционная емкость, мг NH <sub>3</sub> /г сорбента |
|--|---|
| 30 мас. % дигидротрифосфата алюминия + 70 мас. % алюмосиликата |   |
| 1/6  | 68,87   |
| 1/2  | 76,12   |
| 1  | 78,17   |
| 2 + 1/3  | 85,19   |
| 4  | 108,40  |
| 24   | 118,19  |
| 30   | 119,12  |
| 45 мас. % дигидротрифосфата алюминия + 55 мас. % алюмосиликата |   |
| 1/6  | 74,51   |
| 1/2  | 82,35   |
| 1  | 92,67   |
| 2 + 1/3  | 100,04  |
| 4  | 116,83  |
| 24   | 127,44  |
| 30   | 126,84  |
| 60 мас. % дигидротрифосфата алюминия + 40 мас. % алюмосиликата |   |
| 1/6  | 90,51   |
| 1/2  | 104,21  |
| 1  | 110,17  |
| 2 + 1/3  | 120,04  |
| 4  | 138,44  |
| 24   | 152,16  |
| 30   | 152,87  |

**Заключение.** В результате проведенной работы была предложена и опробована схема комплексной переработки отходов алюмо-ванадиевого катализатора АВК-10, которая включает:

1. Разделение составляющих компонентов отработанного катализатора посредством обработки концентрированной фосфорной кислотой при определенных условиях.

2. Выделение кристаллического дигидрата дигидротрифосфата алюминия, который может быть использован в качестве ионообменника и сорбента для соединений основного характера. При этом решается проблема утилизации носителя катализатора АВК оксида алюминия, который составляет основную массу данного типа отходов и до настоящего времени переработке не подвергался.

3. Выделение ванадия из маточного раствора в виде дигидрата фосфата ванадила, который может быть использован как селективный катализатор окисления углеводородов, дегидратации спиртов, а также для получения новых материалов с новыми каталитическими свойствами и свойствами твердых электролитов.

**Литература**

1. Шарло, Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло. – М.; Л.: Химия, 1966. – С. 67, 160.
2. d'Yvoir, F. Etude des phosphates d'aluminium et de fer trivalent. IV. Les di- et triphosphates pouvoir d'echange cationic guides triphosphates acides H<sub>2</sub>AlP<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·2–3H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>FeP<sub>3</sub>O<sub>10</sub> / F. d'Yvoir // Soc. Chim. France. – 1962. – № 6. – P. 1224.
3. Корбридж, Д. Фосфор / Д. Корбридж. – М.: Мир, 1982. – 681 с.
4. Взаимодействие в открытых системах V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – M<sub>2</sub>O – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – H<sub>2</sub>O при 370–670 К / А. В. Лавров [и др.] // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1981. – Т. 17, № 1. – С. 99.
5. Selevich, A. F. Phase equilibria in the V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – H<sub>2</sub>O system: synthesis and characterization of some vanadium (III) phosphates / A. F. Selevich, A. S. Lyakhov, A. I. Lesnikovich // Phosphorus Research Bulletin. – 2002. – Vol. 13. – P. 231.
6. Образование фосфатов ванадия (III) и ванадила (IV) в расплавах фосфорных кислот / А. В. Лавров [и др.] // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1974. – Т. 10, № 12. – С. 2180.
7. Люцко, В. А. Об интеркалатной координации гидразина кислым триполифосфатом алюминия / В. А. Люцко, А. В. Тучковская // ЖНХ. – 1985. – Т. 30, № 9. – С. 2259.
8. Люцко, В. А. Интеркалатные комплексы дигидротрифосфатов хрома (III) и алюминия с метил- и диметиламином / В. А. Люцко, А. В. Тучковская, О. Л. Новаш // ЖНХ. – 1991. – Т. 36, № 5. – С. 1131.
9. Исследование конденсированных фосфатов ванадия (V) / А. В. Лавров [и др.] // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1978. – Т. 14, № 11. – С. 2073.