

С.Е.ОРЕХОВА, С.Л.РАДЧЕНКО

Учреждение образования

«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Минск, Беларусь

В Республике Беларусь предприятия ОАО “Гродно Азот”, ОАО “Гомельский химический завод” и др. при получении серной кислоты на стадии окисления SO_2 в SO_3 применяют ванадиевые катализаторы (ВК) на носителе из кремнезема. Ежегодно 20 % используемых катализаторов теряют свою активность и подлежат замене.

В настоящее время в нашей стране переработка отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) не производится. Деактивированные ВК вывозятся на переработку в Россию за счет собственных средств предприятий. Как известно, ванадий и его соединения относятся ко второму классу опасности. Из-за достаточно высокой растворимости компонентов ОВК его долгосрочное хранение перед вывозом создает возможность загрязнения окружающей природной среды химически опасными веществами. С другой стороны ванадий и его соединения имеют высокую стоимость.

Выходом из сложившейся ситуации является решение вопросов утилизации указанных отходов, что позволит исключить их накопление в отвалах и различных хранилищах. Высокая ценность основных компонентов ОВК и их экологическая опасность обуславливают необходимость разработки высокоэффективной ресурсосберегающей экологически безопасной технологии переработки и утилизации ОВК.

Целью данной работы является исследование возможности получения стекол различного назначения с использованием отработанных ванадиевых катализаторов.

ОВК, представляющие собой серо-желтые искаженные цилиндры высотой около 2 см и диаметром порядка 0,6 см, перед исследованием измельчали на планетарной мельнице до размеров частиц 300-1000 нм, и удельной поверхности – 40 м²/г.

Согласно данным, полученным методом сканирующей электронной микроскопии, исследуемые ОВК имеют следующий элементный состав, %: О – 43,39; Si – 18,90; С – 10,30; S – 10,20; К – 9,09; V – 4,20; Na – 2,01; а так же Al, Ca, Fe, Cu, Zn (менее 1). Рентгенофазовый анализ показывает, что фазовый состав исследуемого отхода представлен α -кварцем, а так же сульфатами, полисульфатами и ванадатами вышеперечисленных металлов.

Из результатов дифференциально-термического анализа образцов ОВК следует, что при температурной обработке наблюдается несколько

стадий разложения, сопровождаемых потерей массы и эндотермическими тепловыми эффектами. Первый эффект с максимумом при температуре 180 °С соответствует удалению физически связанной воды. Потеря массы – 8 %. Наличие тройного эндоэффекта в области температур 540–820 °С, видимо, связано с разложением сульфатов. Потеря массы – 16 %. При дальнейшем повышении температуры никаких превращений не зафиксировано.

В пересчете на оксиды химический состав ОВК выражается следующим образом, %: SiO_2 – 40,43; SO_3 – 25,47; K_2O – 10,95; V_2O_5 – 7,49; Na_2O – 2,71; FeO – 0,74; ZnO – 0,68; Al_2O_3 – 0,64; CuO – 0,41; CaO – 0,17; остальное – С.

Проведем анализ химического состава ОВК с точки зрения стеклования.

SiO_2 является стеклообразователем и используется как основной компонент силикатных стекол, повышающий их химическую и термическую устойчивость

Оксиды K_2O , Na_2O , CaO , V_2O_5 , FeO , ZnO , CuO , SO_3 в той или иной степени выполняют роль плавней, понижая температуру плавления. Одновременное присутствие в составе ОВК K_2O и Na_2O обеспечивает полищелочной эффект, что приводит к улучшению технологических и эксплуатационных показателей.

V_2O_5 снижает вязкость и поверхностное натяжение силикатных расплавов, выполняет роль глушителя, является типичным красителем стекол, вызывает яркую люминесценцию, чистый V_2O_5 является полупроводником причем не только в твердом, но и жидком состоянии и обладает электронной проводимостью.

Al_2O_3 способствует стабилизации стеклообразного состояния.

Таким образом, исследуемый материал можно представить в виде стеклообразующей системы $\text{R}_2\text{O}-\text{RO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (где $\text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, $\text{RO} = \text{FeO}+\text{ZnO}+\text{CuO}+\text{CaO}$), которая представляет определенный научный интерес вследствие значительного содержания в составе ОВК оксида ванадия (V) и, тем самым, обуславливает возможность синтеза окрашенных стекол с разнообразными физико-химическими характеристиками.

Синтез стекол осуществлен в боросиликатной системе. Экспериментальные данные показали, что синтез происходит достаточно легко в температурном интервале 1250–1300 °С и выдержке при максимальной температуре 1,5–2 ч. Полученные боросиликатные расплавы не агрессивны. Стекла окрашены в черный цвет, поверхность блестящая. Кристаллизующих и опалесцирующих стекол при выработке не обнаружено. Синтезированные стекла характеризуются следующими значениями свойств: температурный коэффициент линейного расширения – $(74-80)\times 10^{-7} \text{K}^{-1}$, температура начала размягчения – (400–500) °С.