

И. М. Жарский, профессор; С. Е. Орехова, доцент; И. Л. Жукова, мл. науч. сотрудник,
И. И. Курило, ассистент; А. Ф. Мазец, ассистент

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ТИПА СУЛЬФОВАНАДАТА НА СИЛИКАГЕЛЕ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

The ways of regeneration of worked-out vanadium catalyzer were taken up. The method of electronic scanning microscopy was used to define certain element structure. The solvability of vanadium (V) oxide and worked-out catalyzer mode CBC-5 in different conditions was investigated. It is established that the most rational parity between water consumption and the degree of extraction of connections of vanadium is achieved at $F : L = 1 : (5-6)$. The increase of pH promotes formation of new forms of a vanadic acid, protonated in a various degree. Solubility V_2O_5 increases in alkaline solutions 200 and more times as well soluble vanadate are formed.

Введение. Ванадиевые катализаторы (ВК) на носителе из кремнезема используются при получении серной кислоты на стадии окисления SO_2 в SO_3 . На 1 т суточного выпуска кислоты используется около 100 кг катализатора, содержащего до 6–10 % V_2O_5 [1].

Срок службы катализаторов составляет 1–2 года на верхних полках контактного аппарата и 4–5 лет – на нижних полках. Основными причинами дезактивации ВК являются:

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

Только на ОАО «Гродно Азот» ежегодно теряет свою активность и подлежит замене порядка 20 т ванадиевого катализатора типа CBC-5 марки А.

Состав и количественное соотношение компонентов отработанных ВК (ОВК) зависит от состава перерабатываемого сырья, качества газоочистки, места и длительности пребывания катализатора в контактном аппарате, длительности и условий хранения ОВК после выгрузки из контактного аппарата.

Соединения ванадия весьма токсичны и относятся к I классу опасности. Токсическая доза для человека составляет 0,25 мг, летальная доза – 2–4 мг. В воздухе ПДК $_{V_2O_5}$ составляет 0,002 мг/м³, ПДК $_V$ – 0,02 мг/м³ [2].

В настоящее время в Республике Беларусь переработка ОВК не производится. Длительное хранение ОВК перед отправкой на переработку создает опасность для окружающей среды. В связи с этим актуальным является вопрос утилизации ОВК и извлечения из него ценных компонентов.

Извлечение ванадийсодержащих компонентов из сырья часто является сложным, дорого-

стоящим процессом. Поэтому очень важно комплексно подходить к решению этой проблемы и оптимизировать все стадии процесса.

Целью работы было определение возможных путей гидрометаллургического извлечения ванадия из ОВК типа сульфованадата на силикагеле (CBC-5, марка А), используемого на ОАО «Гродно Азот».

Экспериментальная часть. Для определения направлений указанных исследований нами проведен анализ элементного состава ОВК, установленный на сканирующем электронном микроскопе JIOL JSM-5610 LV, оснащенный системой химического анализа EDX JED-2201.

В пересчете на оксиды состав ОВК выражается следующим образом, мас. %: 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 – соединения углерода.

Из полученных данных видно, что наибольшую долю в составе ОВК имеют нерастворимые и плохо растворимые соединения (SiO_2 , V_2O_5). Поэтому их отделение от хорошо растворимых солей возможно за счет непосредственного растворения ОВК в водных средах. Известно, что V_2O_5 мало растворим в воде, поэтому основным направлением наших исследований было установление особенностей процесса растворения V_2O_5 и химического выщелачивания соединений ванадия из ОВК в кислых и щелочных водных растворах.

Растворимость оксида ванадия (V) и отработанного ванадиевого катализатора при различных температурах определяли гравиметрическим методом. Для этого навеску, взвешенную на аналитических весах, растворяли в определенном объеме дистиллированной воды. Оставшийся нерастворенный осадок отфильтровывали самотеком на фильтре (синяя полоса). Отделенный осадок высушивали в сушильном шкафу при 105 °С до постоянной массы. По разности массы образца до и после растворения определяли его общую растворимость. Термостатирование растворов осуществляли в жидкостном термостате 5 ОК-20/0,05-02 с по-

грешностью стабилизации температуры в рабочем режиме $\pm 0,05$ °С.

С целью оптимизации водопотребления на одной из предполагаемых стадий регенерации ОВК и определения минимального количества воды, необходимого для извлечения всех водорастворимых компонентов, была изучена растворимость ОВК при различных соотношениях твердой и жидкой фаз (Т : Ж). Эксперимент проводили, начиная с минимального количества воды, обеспечивающего смачиваемость навески ОВК и фильтруемость смеси. Для этого навеску ОВК (массой 5 г) заливали водой, начиная с соотношения Т : Ж = 1 : 2, и заканчивая разбавлением с соотношением Т : Ж = 1 : 1000.

Определение растворимости V_2O_5 марки «х. ч.» в воде показало (рис. 1), что при температуре 20 °С и соотношении твердой фазы к жидкой Т : Ж = 1 : 200, его содержание в насыщенном растворе составляет 0,23 г/л, рН = 2,8. При увеличении температуры от 20 до 90 °С содержание оксида возрастает в 4 раза и составляет 0,81 г/л. Однако, следует отметить, что увеличение температуры выше 50 °С приводит к усилению процессов гидролиза и способствует образованию новых гидратированных форм ванадия (V), о чем свидетельствует изменение окраски осадка от оранжевой до темно-коричневой.

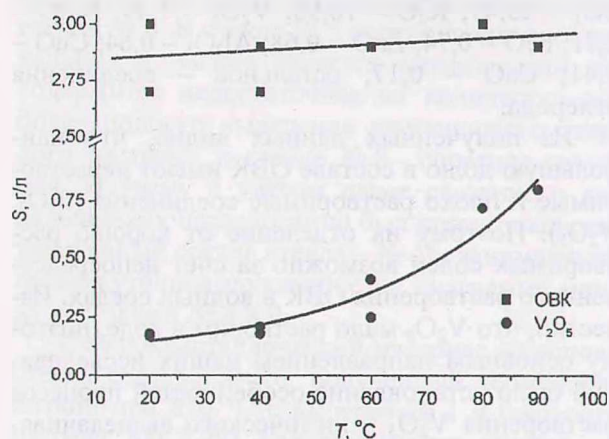


Рис. 1. Растворимость V_2O_5 и ОВК в воде при различных температурах

Растворимость ОВК в воде при соотношении твердой фазы к жидкой Т : Ж = 1 : 200 составляет 2,5–3,0 г/л при 20 °С (рН раствора равен 1,37) и 2,8–3,1 г/л при 90 °С (рис. 1). При увеличении температуры общая растворимость ОВК изменяется незначительно и находится в интервале 2,4–3,1 г/л. Степень извлечения ванадия при этом составляет 80–95%.

Высокая растворимость ОВК в воде (50–60 % от первоначального количества), по сравнению с V_2O_5 , объясняется наличием в составе ОВК хорошо растворимых соединений, в част-

ности, сульфатов и полисульфатов натрия, калия, и других металлов, обнаруженных в ОВК методом СЭМ. Основным компонентом твердого остатка после выщелачивания является нерастворимый в воде и растворах серной кислоты SiO_2 .

Наличие в катализаторе дисульфатов приводит к образованию в водном растворе серной кислоты, присутствие которой способствует переходу в раствор как сульфата ванадила, так и V_2O_5 , но поскольку содержание V_2O_5 в ОВК мало (~7,5 %), его вклад в общую растворимость невелик.

Полученные закономерности можно объяснить тем, что при таком соотношении Т : Ж = 1 : 200 уже при 20 °С в раствор переходят практически все растворимые компоненты ОВК.

С целью определения минимального объема растворителя, при котором достигается наиболее рациональное соотношение «водопотребление – извлечение V_2O_5 », установлена растворимость ОВК в воде при различном соотношении твердой и жидкой фаз (рис. 2).

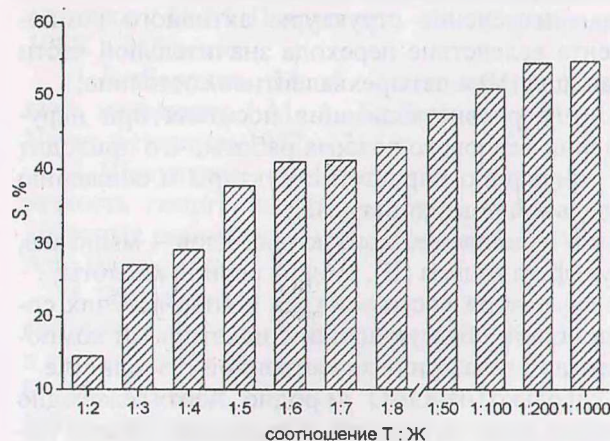


Рис. 2. Растворимость ОВК в воде при различном соотношении твердой и жидкой фаз

Из представленных данных видно, что изменение соотношения Т : Ж значительно влияет на растворимость только в интервале от 1 : 2 до 1 : 5. При дальнейшем увеличении объема воды растворимость возрастает незначительно. Так, с изменением соотношения Т : Ж в 10 раз от 1 : 5 до 1 : 50 растворимость увеличивается только на 10 %. То же наблюдается и при дальнейшем увеличении доли H_2O . При соотношениях от 1 : 200 до 1 : 1000 растворимость практически не изменяется.

Из полученных результатов следует, что однократная промывка навески ОВК водой достаточно эффективна. Однако при однократном промывании не происходит полного извлечения V_2O_5 . Поэтому дальнейшие исследования проводили для установления оптимальной кратности промывания ОВК водой с целью макси-

мального извлечения V_2O_5 . Поэтапное выщелачивание проводили дистиллированной водой при соотношении Т:Ж = 1:5. После каждого этапа отфильтрованный осадок высушивали, взвешивали и определяли потерю массы образца. Фильтрат исследовали на наличие V_2O_5 . Результаты исследования поэтапного выщелачивания ОВК представлены на рис. 3, на котором отражена общая потеря массы ОВК на каждом этапе и суммарная потеря массы образца, а также степень выделения V_2O_5 из ОВК (общее содержание – 7,5 %) на каждом этапе и в целом.

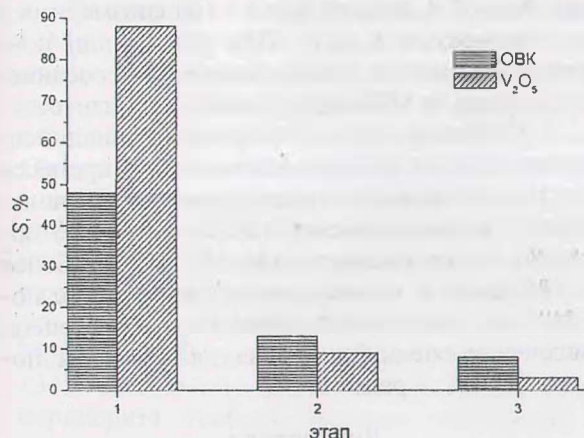
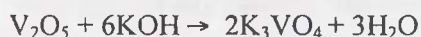


Рис. 3. Поэтапное выщелачивание ОВК водой

Как видно из рис. 3, максимальное количество оксида ванадия (V) извлекается на первом этапе промывания (до 85 %). На втором этапе вымывается 8,5 % от общего количества и 56 % от массы V_2O_5 , оставшейся в ОВК. Общая потеря массы образца по результатам трех этапов выщелачивания – 64,4 %. Суммарное извлечение V_2O_5 составляет 94,35 % от общего его количества в навеске ОВК.

Исследование растворимости V_2O_5 в растворах КОН [3] показало, что она увеличивается в 200 и более раз по сравнению с чистой водой, что объясняется образованием хорошо растворимых ванадатов калия:



При этом с увеличением концентрации КОН от 5 до 20 % (рис. 4) растворимость соединений ванадия в пересчете на V_2O_5 увеличивается от 35 до 98 г/л.

Растворимость ОВК в щелочной среде при соотношении Т:Ж = 1:100 и концентрации КОН 3–7 % составила 4,6–4,8 г/л (рис. 5).

При повышении массовой доли щелочи до 15 % наблюдается уменьшение растворимости V_2O_5 , что объясняется образованием малорастворимых основных солей и гидроксидов металлов, входящих в состав ОВК. При концентрациях КОН выше 7 % наблюдается взаимо-

действие кремнезема со щелочью, что приводит к увеличению растворимости ОВК.

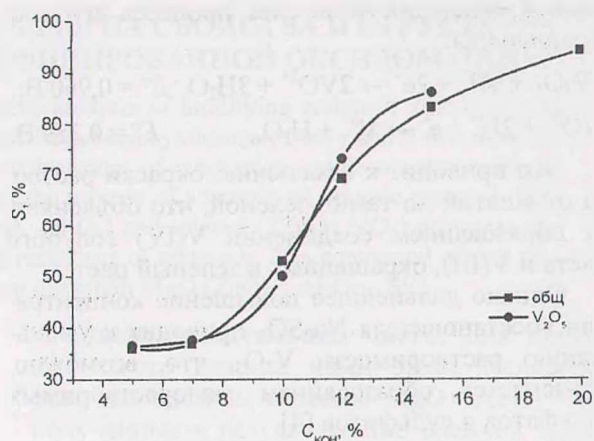


Рис. 4. Растворимость V_2O_5 в КОН

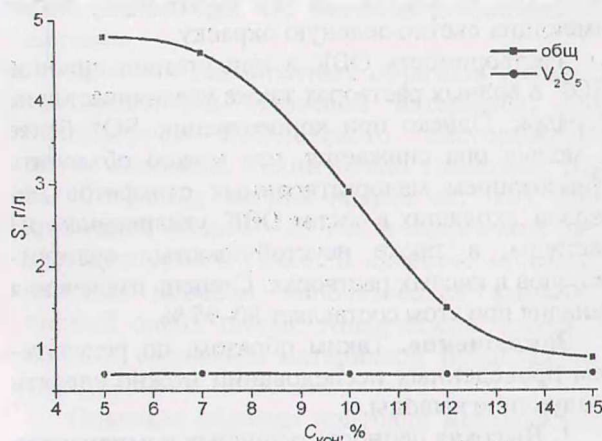


Рис. 5. Растворимость ОВК в КОН

В разбавленных растворах Na_2SO_3 растворимость V_2O_5 увеличивается по сравнению с его растворимостью в воде (рис. 6) [3].

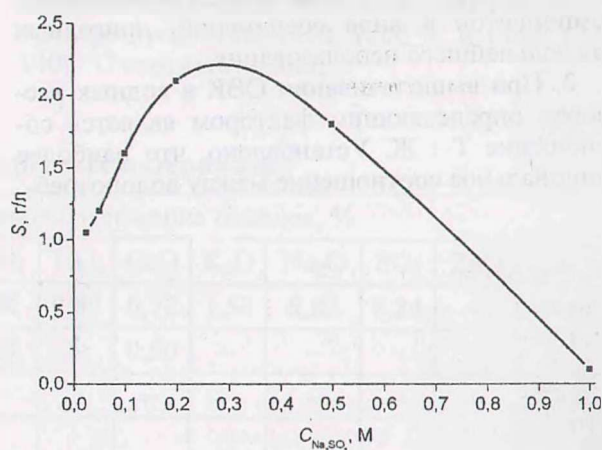
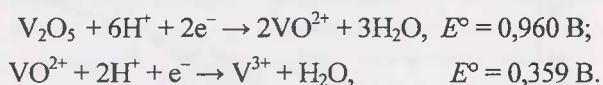


Рис. 6. Растворимость V_2O_5 в Na_2SO_3

Как видно из зависимости растворимости V_2O_5 от концентрации Na_2SO_3 , представленной на рис. 6, при концентрации 0,01–0,20 M Na_2SO_3 растворимость V_2O_5 при 20 °С увеличи-

вается до 2,1 г/л, что можно объяснить образованием более растворимых, по сравнению с V_2O_5 в водных средах, соединений ванадия низкой валентности за счет процесса его восстановления:



Это приводит к изменению окраски раствора от желтой до темно-зеленой, что объясняется образованием соединений V(IV) голубого цвета и V(III), окрашенных в зеленый цвет.

Однако дальнейшее повышение концентрации восстановителя Na_2SO_3 приводит к уменьшению растворимости V_2O_5 , что, возможно, объясняется образованием малорастворимых сульфатов и сульфитов [4].

Кроме того, в этих средах возможно образование полианионов смешанной валентности типа $[V_3^{+5}V_7^{+4}O_{24}H]^{4-}$ и $[V_7^{+5}V_3^{+4}O_{26}H]^{4-}$, также имеющих светло-зеленую окраску.

Растворимость ОБК в присутствии анионов SO_3^{2-} в водных растворах также увеличивается на порядок. Однако при концентрации SO_3^{2-} более 1 моль/л она снижается, что можно объяснить образованием малорастворимых сульфитов металлов, входящих в состав ОБК, увеличением pH раствора, а также неустойчивостью сульфит-анионов в кислых растворах. Степень извлечения ванадия при этом составляет 80–95 %.

Закключение. Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Высокая ценность основных компонентов ОБК и их экологическая опасность в процессе хранения обуславливают необходимость разработки высокоэффективной экологически безопасной технологии переработки и утилизации дезактивированной контактной массы, предусматривающей выделение ванадийсодержащих компонентов в виде соединений, пригодных для дальнейшего использования.

2. При выщелачивании ОБК в водных растворах определяющим фактором является соотношение Т : Ж. Установлено, что наиболее рациональное соотношение между водопотреб-

лением и степенью извлечения водорастворимых компонентов достигается при Т : Ж от 1 : 5 до 1 : 6. При этом в раствор переходит до 85 % ванадийсодержащих соединений. Повышение температуры до 50 °С приводит к образованию новых гидратированных в различной степени форм ванадия (V) и увеличению скорости его извлечения.

3. Растворимость V_2O_5 в растворах КОН увеличивается в 200 и более раз по сравнению с чистой водой, что объясняется образованием хорошо растворимых ванадатов калия. Растворимость ОБК в растворах КОН при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 100 соизмерима с растворимостью в воде. При увеличении концентрации щелочи степень извлечения соединений ванадия из ОБК практически не изменяется.

4. Наиболее полное извлечение ванадийсодержащих компонентов достигается в процессе восстановительного выщелачивания. Использование восстановителей (SO_3^{2-} и другие) позволяет получать соединения V^{3+} и VO^{2+} , более растворимые в водных растворах, а также полианионы смешанной валентности. Степень извлечения соединений ванадия при этом повышается в 2–3 раза.

Литература

1. Безруков, И. Я. Переработка отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства / И. Я. Безруков, С. Э. Кляйн // Химия твердого тела и новые материалы: сб. докл. Всерос. конф., Екатеринбург, 14–18 окт. 1996 г. – Екатеринбург, 1996. – Т. 2. – С. 225.
2. Грушко, Я. М. Вредные неорганические соединения в промышленных выбросах в атмосферу: справ. изд. / Я. М. Грушко. – М.: Химия, 1987. – 192 с.
3. Извлечение соединений ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов / И. М. Жарский [и др.] // Техника и технология защиты окружающей среды: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 5–7 дек. 2006 г. – Минск, 2006. – С. 99–102.
4. Хьюи, Дж. Неорганическая химия / Дж. Хьюи. – М.: Химия, 1987. – 366 с.