

Е. В. КРЫШИЛОВИЧ, С. Е. ОРЕХОВА

Учреждение образования

«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Минск, Беларусь

Использование вторичных ресурсов для выделения различных веществ в Республике Беларусь, не имеющей значительных запасов различных руд, является приоритетным. Среди источников вторичного ванадиевого сырья важное место занимают твердые отходы сжигания мазутов на энергетических установках тепловых электростанций (ТЭС), а также отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК) сернокислотного производства. Сжигание мазута приводит к образованию шламов, содержащих ванадий и никель в значительных (до 15 масс.%) количествах. Хранение таких шламов представляет серьезную опасность для окружающей среды, поскольку отходы, как правило, обогащены отдельными элементами по сравнению с их усредненным содержанием в земной коре в большей степени. Актуальность исследований в этой области обусловлена и тем, что в настоящее время в Республике Беларусь широко представлены сернокислотные производства, в которых используются ванадиевые катализаторы (ВК) типа сульфованадата на силикагеле (СВС). Ежегодно около 20 % катализатора теряет свою активность и подлежит замене. Регенерация и переработка катализаторов СВС в Республике Беларусь не осуществляется, и после накопления значительного количества, отработанные ванадиевые катализаторы вывозятся (ОВК) в Российскую Федерацию за счет предприятий. Содержание оксида ванадия (V) в отработанных катализаторах в среднем составляет 5–10 масс.%. Таким образом, государство несет значительные материальные убытки. ОВК СВС относятся к третьему классу опасности, поэтому их хранение на территориях предприятий до вывоза приводит к распространению соединений ванадия в водном бассейне.

На основе анализа литературных данных сделан вывод о целесообразности использования гидрометаллургического метода для выделения V_2O_5 из ОВК типа СВС, используемых на предприятиях Республики Беларусь.

Способ получения соединений ванадия из ванадийсодержащих отходов (ОВК) включает следующие стадии:

- измельчение ОВК;
- растворение ОВК в растворах серной кислоты при $T:Ж = 1:5$, pH 1,2–1,3 и наложении ультразвукового поля (время обработки 5 мин);
- восстановительное выщелачивание при $T:Ж = 1:5$ в 0,01 М раствор Na_2SO_3 ;
- отделение твердого остатка после выщелачивания;

– термогидролитическое выделение V_2O_5 из растворов с предварительным окислением пероксидом водорода или персульфатом аммония соединений ванадия до высших валентных форм;

– отделение V_2O_5 от раствора.

Введение в схему переработки ультразвуковой обработки растворов первичного выщелачивания обусловлено необходимостью получения более мелкодисперсного материала, чем при механическом измельчении, поскольку, как было установлено, это влияет на степень выделения соединений ванадия из ОВК. Наложение ультразвукового поля способствует увеличению скорости растворения ОВК более чем в 40 раз по сравнению с необработанными ультразвуком образцами, общая потеря массы ОВК увеличивается с 35...37 % до 51...52 %, степень извлечения ванадийсодержащих соединений увеличивается с 35...37 % до 57...60 %.

Выщелачивание соединений ванадия растворами серной кислоты обусловлено тем, что при растворении в воде ОВК образуются кислые растворы с pH 2,7. Увеличение содержания серной кислоты до pH 1,2–1,3 в растворах выщелачивания приводит к образованию сульфатов и полисульфатов, а также сульфата ванадила, более растворимых, чем V_2O_5 . Интервал pH обусловлен оптимальным соотношением растворимости V_2O_5 и степени выделения соединений ванадия из ОВК. При pH $\ll 1$ растворимость V_2O_5 несколько возрастает (с 5,2 г/л при pH 1,2–1,3 до 5,8 г/л), однако степень выделения соединений ванадия резко падает и достигает нуля при pH $< 0,3$.

При осуществлении первых двух стадий способа из ОВК выделяется до 90 % соединений ванадия.

Для увеличения степени выделения соединений ванадия из ОВК в схему переработки включена стадия восстановительного выщелачивания, поскольку соединения ванадия в степенях окисления < 5 более растворимы. В качестве восстановителя оптимально использовать сульфит натрия, так как он является относительно дешевым реагентом и при его введении в растворы выщелачивания ОВК значительно не изменяется их ионный состав. Оптимальная концентрация 0,001 моль/л установлена экспериментально и обеспечивает максимальную степень выделения соединений ванадия из ОВК.

Использование окислителей перед термогидролитическим выделением соединений ванадия из растворов приводит к повышению степени выделения соединений ванадия из ОВК и увеличению скорости процесса.

Использование указанного способа переработки ОВК позволяет выделять до 98 % ванадия из ОВК и получать соединения ванадия с содержанием V_2O_5 85–87 %. Полученный продукт соответствует ТУ–14–5–92–90 на технический оксид ванадия (V) (не менее 72 % V_2O_5 и не более 0,5 % $S_{\text{общ}}$).

Остаточное количество V_2O_5 в твердых остатках ОВК после выщелачивания не превышает 0,28 % от общей массы, что позволяет использовать его в различных промышленных производствах без каких-либо экологических неблагоприятных последствий.