

И.М. Жарский, проф., канд. хим. наук;
С.Е. Орехова, доц., канд. хим. наук; И.И. Курило, ассист.;
И.Л. Жукова, мл. науч. сотр. (БГТУ, г. Минск)

ВЫДЕЛЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В условиях нарастающего дефицита природных ресурсов наиболее остро стоит вопрос их рационального использования. Решать проблемы ресурсосбережения позволяют комплексная утилизация и регенерация отработанных материалов, а также эффективное выделение из них полезных компонентов.

Соединения ванадия, обладающие ценными каталитическими, люминесцентными и полупроводниковыми свойствами, находят все большее применение в химической, радиоэлектронной, лакокрасочной, текстильной, керамической промышленности, а также в других отраслях народного хозяйства. Из-за малого содержания ванадия в рудах и концентратах производство ванадия малорентабельно, поэтому регенерация материалов, содержащих ванадий, в том числе отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК), имеет важное значение.

В настоящее время для производства серной кислоты используются ванадиевые катализаторы, содержащие 7–10 мас.% V_2O_5 , оксиды щелочных металлов и пористые алюмосиликаты в качестве носителей. Из анализа литературных данных следует, что непосредственная утилизация ОВК в основных ванадиевых производствах невозможна по ряду причин: в пиromеталлургии – из-за высокого содержания серы и калия, а в гидрометаллургии – из-за очень большой кислотности. Наибольшее число работ, имеющихся в литературе, посвящено процессам регенерации ОВК, главным образом, гидрометаллургическим методом, а также методом окислительного обжига [1, 2].

Целью работы было исследование возможности выделения ценных компонентов из ОВК различными способами.

Проведенные исследования показали целесообразность использования для выделения ванадийсодержащих соединений из ОВК двухэтапного гидролитического выщелачивания [3]. На первом этапе проводится водное выщелачивание, позволяющее извлекать до 85% оксида ванадия (V). При этом отработанные растворы первичного выщелачивания ОВК ($pH = 1,1-2,8$) содержат сульфаты и ванадаты Al^{3+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , сульфаты ванадия в различных степенях окисления.

На втором этапе проводится либо водное, либо восстановительное выщелачивание, позволяющее извлекать до 8,5 % от общего количества и 56 % от массы V_2O_5 , оставшейся в ОВК. Значительное увели-

чение степени извлечения ванадийсодержащих компонентов (до 80–95 %) на втором этапе достигается при введении в растворы выщелачивания восстановителей в количестве 0,01–0,2 моль/л. Это объясняется образованием в электролитах восстановительного выщелачивания более растворимых в воде соединений ванадия низкой валентности [4].

По результатам двух этапов водного выщелачивания общая потеря массы навески ОВК составляет около 64,4 %, а суммарная степень извлечения V_2O_5 – 94,35 % от его первоначального количества.

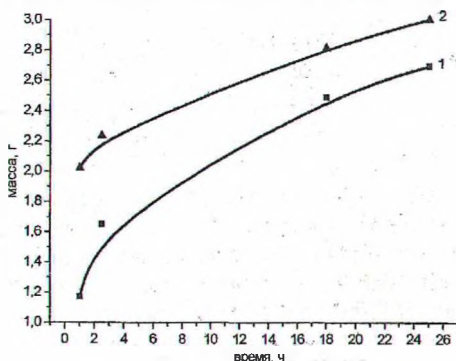
В настоящее время для выделения соединений ванадия из растворов выщелачивания наиболее широко используют его осаждение в слабощелочных средах в виде ванадатов аммония. Однако, учитывая, что pH растворов выщелачивания не превышает двух, существенное изменение pH растворов приводит к значительному расходу реагентов. Кроме того, введение в растворы выщелачивания гидроксида аммония приводит к образованию малорастворимых гидроксидов и основных сульфатов железа, алюминия, меди. Следовательно, нерешенной остается проблема выделения чистых соединений ванадия из растворов выщелачивания, в то время как по требованиям ТУ–14-5-92–90 на технический оксид ванадия (V) его содержание должно быть не менее 72 % V_2O_5 , а содержание общей серы – не более 0,5 %.

Наиболее перспективным представляется использование гидролитического метода выделения V_2O_5 непосредственно из кислых растворов выщелачивания.

Установлено, что при хранении растворов первичного выщелачивания происходят процессы самопроизвольного гидролитического выделения V_2O_5 , что объясняется медленным окислением соединений ванадия низкой валентности кислородом воздуха. С целью интенсификации этих процессов была проведена серия опытов по термогидролитическому выделению V_2O_5 при различных температурах. Динамика гидролитического осаждения V_2O_5 при температуре 45 °С представлена на рисунок 1 (кривая 1).

Для увеличения степени извлечения V_2O_5 из растворов первичного выщелачивания предгидролизные растворы предварительно окисляли пероксидом водорода и персульфатом аммония при различном соотношении реагентов. Установлено, что при обработке растворов выщелачивания пероксидными соединениями в сильноокислой среде (pH до 2,0) образуются коричнево-красные растворы, содержащие пероксосоли радикала $[V(O_2)]^{3+}$. При низком содержании соединений ванадия или при pH более 2,0 образуются желтые растворы, содержащие моно- и дипероксованадат-ионы $[VO_3(O_2)]^{3-}$, $[VO_2(O_2)_2]^{3-}$.

Динамика образования осадка при 45 °С представлена на рисунке 1 (кривая 2). Как следует из представленных зависимостей, использование окислителей позволяет увеличить степень извлечения соединений ванадия из растворов выщелачивания на 10–15 %.

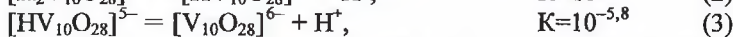
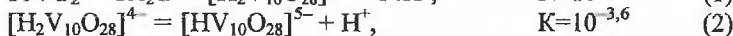
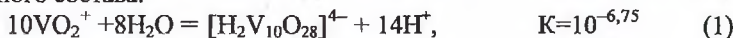


1 – без обработки окислителями, 2 – раствор обработан H_2O_2
 Рисунок 1 – Динамика гидролитического осаждения V_2O_5 из растворов выщелачивания при 45 °С

При хранении пероксосоединения ванадия в воде подвергаются гидролизу с образованием пероксида водорода, который в свою очередь разлагается с выделением водорода. Исследование составов образовавшегося осадка методом EDX показали, что оксидный состав осадка представлен V_2O_5 и K_2O в соотношении 93,19 к 6,81 мас. %.

Ванадаты в виде кристаллогидратов образуются в том случае, когда взаимодействующие ванадат-ион и катион металла могут сосуществовать. Поскольку многие катионы существуют в негидролизованном виде только в кислой среде, где ванадий (V) находится в форме декаванадат-ионов, то большинство кристаллогидратов относятся к декаванадатам.

При растворении V_2O_5 в кислоте также образуются растворы сложного состава:



Исходя из этого предположения, были рассчитаны соотношения элементов в полученном осадке (таблица 1).

Проведенные расчеты показывают, что в образовавшемся осадке 23,6 % ванадия приходится на $K_6V_{10}O_{28}$, а 76,4 % ванадия – на V_2O_5 . Соотношение элементов для оксида ванадия (V) в остатке V : O = 1,274 : 1, что соответствует теоретически рассчитанному значению.

Таблица 1 – Состав твердых осадков выделенных из растворов

Соединение	Соотношение элементов		
	K	V	O
<i>теоретические значения</i>			
$K_6V_{10}O_{28}$, доли ед.	1	2,18	1,918
V_2O_5 , доли ед.	–	1,275	1
<i>экспериментальные значения</i>			
осадок, %	5,64	52,2	42,14
$K_6V_{10}O_{28}$, %	5,64	12,3	10,82
V_2O_5	%	–	39,9
	доли ед.		1,274

Таким образом, использование гидролитического метода переработки ОВК, включающего: первичное водное выщелачивание; вторичное водное или восстановительное выщелачивание; обработку предгидролизных растворов пероксосоединениями; термогидролитическое выделение соединений ванадия из растворов выщелачивания, позволяет извлекать из ОВК более 94% V_2O_5 и выделять ванадий из растворов выщелачивания в виде осадков декаванадата калия и оксида ванадия (V), содержащих более 93% ванадия.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Винаров, И.В. Регенерация ценных компонентов отработанного катализатора окисления SO_2 – СВД / И.В. Винаров, О.В. Владимирова, И. В. Починок, Р.Г. Янкелевич // Комплексное использование минерального сырья. – 1992. – № 6 (168). – С. 77.
- 2 Пат. №2193072. Способ извлечения ванадия / Г.К. Тарабрин, Е.М. Рабинович, В.А. Бирюкова, Л.Л. Сухов. Заявл. 28.11.2001. Оpubл. 20.11.2002.
- 3 Способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов / И.М. Жарский и др. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл., Москва, 23–28 сентября 2007 г.: в 5 т. – М.: Граница, 2007. Т.1. – С. 373.
- 4 Музгин, В.Н. Аналитическая химия ванадия / В.Н. Музгин, Л.Б. Хамзина. – М.: Наука, 1981. – 216 с.