

Список литературы

1. Сайковский В. Касса биомассы / В. Сайковский // Лесная газета. – 2006г. – 03 мая. – С. 8.
2. Отраслевой портал [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.recyclers.ru>.
3. Евдокимов А.В. Интенсификация процесса сушки древесных опилок во взвешенном состоянии / А.В. Евдокимов, В.А. Шуляк // Тезисы докладов V-й международной научно-технической конференции студентов и аспирантов «Техника и технологии пищевых производств», Могилев 18–20 мая 2005 г., Мог. гос. ун-т. продовольствия; редкол.: А.В. Акулич [и др.], Могилев, 2005. – С. 162.
4. Евдокимов А.В. Разработка оборудования для сушки древесных опилок. /Евдокимов А.В. Шуляк В.А. // Международная научно-техническая конференция «Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии», Могилев 19–20 апр. 2007 г., ГУП-ВО «Бел.-Рос. ун-т»; редкол.: И.С. Сазонов [и др.], Могилев, 2007. – С. 118.
5. Евдокимов А.В. Процесс сушки древесных опилок в лабораторной сушилке / А.В. Евдокимов, В.А. Шуляк //Тезисы докладов V-й международной научной конференции студентов и аспирантов «Техника и технология пищевых производств», Могилев 26–27 апр. 2006 г., Мог. гос. ун-т. продовольствия; редкол.: А.В. Акулич [и др.], Могилев, 2006. – С. 260.

И.И. Курило, С.Е. Орехова, И.М. Жарский, И.Л. Жукова, А.Ф. Мазец

УО «Белорусский государственный технологический университет»,

Минск, E-mail: september@tut.by

ОПТИМИЗАЦИЯ СТАДИИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Методом электронной сканирующей микроскопии определен элементный состав отработанных ванадиевых катализаторов на основе сульфованадата на силикагеле, используемых на ОАО «Гродно Азот». Изучено влияние состава электролита, pH, температурного и гидродинамического режимов на растворимость и степень извлечения соединений ванадия из дезактивированного катализатора. Предложена схема двустадийного выщелачивания соединений ванадия из отработанного ванадиевого катализатора и оптимизированы технологические параметры этого процесса.

Введение

Более 70 % всех химических превращений веществ, а среди новых производств более 90 % осуществляется с помощью катализаторов. Объем мирового производства катализаторов составляет 500–800 тыс. т в год; выпускается около 250 основных типов катализаторов и каждый тип включает ряд разновидностей. Серная кислота, главным потребителем которой является производство минеральных удобрений, производится преимущественно контактным способом. Контактное окисление диоксида серы является типичным примером гете-

рогенного окислительного экзотермического катализа. Наиболее активным катализатором этого процесса является платина, однако, платиновые катализаторы чрезвычайно чувствительны даже к следам мышьяка, селена, хлора и других примесей и поэтому они постепенно были вытеснены ванадиевыми катализаторами (ВК). Ванадиевый катализатор менее активен, чем платиновый, но дешевле и отравляется соединениями мышьяка в несколько тысяч раз меньше. Поэтому в настоящее время в производстве серной кислоты применяется только ВК.

Ванадиевая контактная масса содержит в среднем 7 % V_2O_5 ; активаторами являются оксиды щелочных металлов, обычно в качестве активатора применяют K_2O ; носителем служат пористые алюмосиликаты. В настоящий момент катализатор применяется в виде соединения SiO_2 , K и/или Cs , V в различных пропорциях. Такое соединение является наиболее устойчивым по отношению к кислоте и наиболее стабильным. 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», где для загрузки используется порядка 100 т ВК, ежегодно около 20 т катализатора теряет свою активность и подлежит замене.

Отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК) содержат соединения ванадия и соли серных кислот. Состав ОВК зависит от многих факторов: типа использованного катализатора; состава перерабатываемого сырья; качества газоочистки; места и длительности пребывания в контактном аппарате; длительности и условий хранения после выгрузки из контактного аппарата.

Использовать ОВК в основных ванадиевых производствах невозможно: в пирометаллургии из-за высокого содержания серы и калия, а в гидрOMETаллургии – из-за очень большой кислотности. Кроме того, при переработке указанными методами безвозвратно утрачиваются соли калия и почти готовый носитель – кремнезем. Высокая ценность и токсичность основных компонентов обуславливают целесообразность утилизации и регенерации ОВК. Существующие в настоящее время различные физико-химические методы переработки ОВК условно можно разделить на пирометаллургические и гидрOMETаллургические. К проблемам пирометаллургических методов следует отнести использование высоких температур и давлений, сложность аппаратного оформления, однократное использование крайне агрессивных реагентов-окислителей (например, Cl_2), выброс в атмосферу значительных количеств токсичных обжиговых газов.

Более перспективными являются гидрометаллургические методы, сущность которых состоит в обработке дезактивированной контактной массы водными растворами кислот, щелочей, солей с последующей обработкой растворов выщелачивания различными химическими и физико-химическими методами с целью выделения основных компонентов ОВК, или получения сырья для синтеза ВК. Применение гидрометаллургических методов позволяет предотвратить образование токсичных газообразных веществ, использовать доступные, экологически безопасные рабочие растворы, организовать практически безотходный рецикл «регенерация–изготовление ВК».

В настоящее время в Республике Беларусь нет производств, занимающихся переработкой ОВК. Дезактивированные ВК вывозятся на переработку в РФ за счет собственных средств предприятия. Учитывая, что ванадий и его соединения относятся ко второму и третьему классу опасности, долгосрочное хранение ОВК перед вывозом представляет серьезную экологическую угрозу. Это обуславливает необходимость разработки высокоэффективной ресурсосберегающей экологически безопасной технологии переработки и утилизации ОВК.

Целью нашей работы было определение составов ОВК типа сульфованадата на силикагеле (СВС-5, марка А), используемого на ОАО «Гродно Азот», изучение особенностей процесса химического выщелачивания соединений ванадия из ОВК в кислых и щелочных водных растворах, изучение электрохимических свойств систем на основе соединений ванадия и оптимизация стадии выщелачивания процесса переработки ОВК.

Экспериментальная часть

Элементный состав ОВК, установленный на сканирующем электронном микроскопе JIOL JSM-5610 LV, оснащенный системой химического анализа EDX JED-2201, представлен в таблице.

Таблица

Состав отработанного ванадиевого катализатора СВС

Источник	Состав, масс. %							
	V ₂ O ₅	SO ₄ ²⁻	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Др.
Экспериментальные данные	7,49	25,47 в пересчете на SO ₃	10,95	2,71	40,43	0,64	0,74	0,68(ZnO) 0,41(CuO) 0,17(CaO) 10,31(C)
Литературные данные [1]	8	10-15	12	–	60	3	–	–

Наличие в составе исследуемого ОВК значительных количеств SO₃ способствует тому, что металлы, входящие в состав катализатора (K, Al, Ca, Fe, Cu, Zn), находятся в основном в виде сульфатов и полисульфатов, хорошо растворимых в воде. V₂O₅ может входить в состав ОВК как в чистом виде, так и в виде ванадатов перечисленных металлов. Частично восстановленный ванадий также может находиться в виде сульфата ванадила VOSO₄. Кроме того, наличие значительного количества серы в составе ОВК можно объяснить присутствием адсорбированного на поверхности катализатора невосстановленного SO₂.

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, что обуславливает целесообразность использования для переработки ОВК гидрометаллургического метода.

Известно, что V_2O_5 малорастворим 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 ОВК оксида ванадия (V) и ОВК при различных температурах определяли гравиметрическим методом.

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. 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 %. Установлено, что при низких значениях рН более вероятным ванадийсодержащим продуктом в растворе является ион VO_2^+ и десятиядерное соединение $[\text{H}_n\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{(6-n)-}$, содержание которого возрастает по мере увеличения рН. Увеличение рН способствует образованию новых форм ванадиевой кислоты, протонированных в различной степени.

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 частности, 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. 1).

Из представленных данных видно, что изменение соотношения Т:Ж значительно влияет на растворимость только в интервале 1:2–1:5. 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 максимального 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. 2, 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.

Как видно из рис. 2, 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.

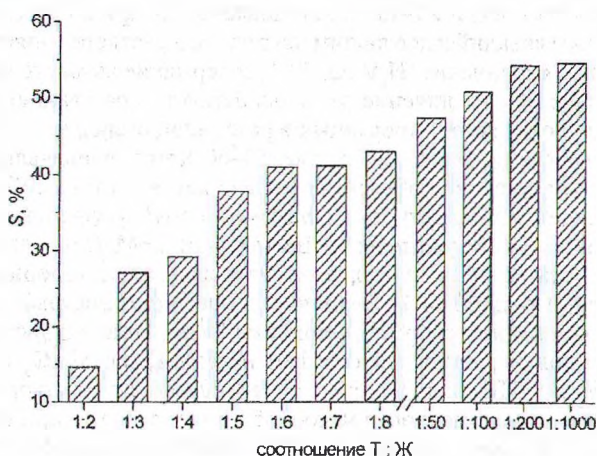


Рис. 1. Растворимость ОВК в воде при различном соотношении твердой и жидкой фаз

Исследование растворимости V_2O_5 в растворах КОН 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 % 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 % составляет 4,6–4,8 г/л, что соизмеримо с растворимостью в воде. 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 взаимодействие кремнезема со щелочью, что приводит к увеличению общей растворимости ОВК.

С целью увеличения степени извлечения ванадийсодержащих компонентов из ОБК химическими и электрохимическими методами были изучены процессы восстановительного выщелачивания. Установлено, что наличие в электролите ионов SO_3^{2-} приводит к образованию соединений V(III) и полианионов смешанной валентности типа $[\text{V}_3^{+5}\text{V}_7^{+4}\text{O}_{24}\text{H}]^{4-}$ и $[\text{V}_7^{+5}\text{V}_3^{+4}\text{O}_{26}\text{H}]^{4-}$. Введение в растворы выщелачивания тиосульфата натрия приводит к окислению ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ до SO_4^{2-} и SO_2 . При этом V(V) окисляется до трех- и четырехвалентного состояния с образованием полианионов смешанной валентности. В присутствии щавелевой кислоты V(V) восстанавливается до V(IV). При этом в растворе образуются устойчивые оксалато-комплексы $\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При введении солей гидразина в электролит выщелачивания наблюдается процесс активного окисления ионов N_2H_5^+ , сопровождающийся выделением N_2 . Сильные восстановительные свойства гидразина приводят к образованию в растворах соединений V(II).

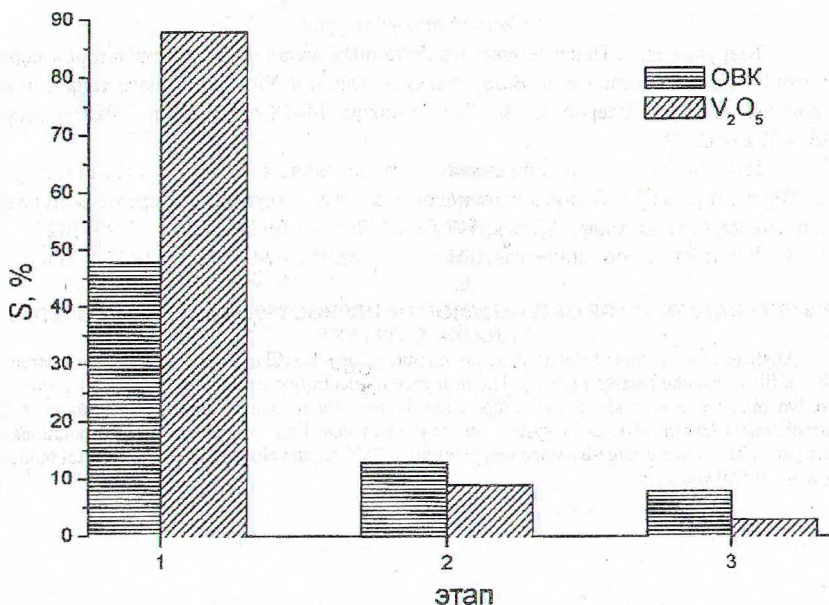


Рис. 2. Поэтапное выщелачивание ОБК водой

Установлено, что введение в растворы выщелачивания восстановителей в количестве 0,01–0,2 моль/л приводит к значительному увеличению степени извлечения ванадийсодержащих компонентов (80–95 %), что объясняется образованием более растворимых в воде соединений ванадия низкой валентности. Однако дальнейшее увеличение концентрации восстановителя приводит к снижению общей растворимости ОБК из-за образования малорастворимых солей металлов, входящих в состав ОБК.

Заклучение

Полученные экспериментальные данные позволили предложить схему двухэтапного выщелачивания ОВК, которая включает:

- стадию выщелачивания водой всех водорастворимых компонентов ОВК. Для оптимизации водопотребления процесс целесообразно проводить при соотношениях твердой и жидкой фаз (Т : Ж) от 1:5 до 1:6. При этом в растворе 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.

- стадию восстановительного выщелачивания. Использование восстановителей (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, N_2H_5^+ 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.

Список литературы

1. Безруков И.Я. Переработка отработанных ванадиевых катализаторов серно-кислотного 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. 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.
3. Хьюи Дж. Неорганическая химия / Дж. Хьюи. – М.: Химия, 1987. – 366 с.

RECUPERATION STAGE OPTIMIZATION OF REPROCESSING OF THE FULFILLED VANADIC CATALYSTS

Abstract: the method of electronic scanning microscopy is used to define certain element structure of the fulfilled vanadic catalysts (FVC). The influence of electrolyte composition, pH, temperature and hydrodynamical modes on speed and recuperation degree of vanadium connections are studied. The electrochemical feature of Red-Ox system on the base of vanadium connections in acid solutions are investigated. The scheme stage-by-stage recuperation of FVC are developed. The technological modes of stages are optimized.