

И.М. Жарский, С.Е. Орехова, И.И. Курило, С.Л. Радченко,
И.Л. Жукова (БГТУ, г. Минск)

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТРАБОТАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

На ряде предприятий Республики Беларусь, производящих серную кислоту, широко используются ванадиевые катализаторы (ВК) типа сульфованадата на силикагеле. Срок службы катализаторов составляет от 1 до 5 лет.

В настоящее время в Республике Беларусь переработка отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) не производится. ОВК вывозятся на переработку за рубеж за счет собственных средств предприятия. Долгосрочное хранение ОВК перед вывозом создает возможность попадания токсичных соединений ванадия в окружающую среду. Кроме того, ежегодно республика теряет более 2 т чистого ванадия.

Ванадий широко используется в производстве быстрорежущих, инструментальных и конструкционных сталей и чугунов. Благодаря его легирующим, раскисляющим и карбидообразующим свойствам повышается качество и эксплуатационные характеристики материала. Ванадий применяют для получения сплавов на нежелезной основе. Перспективно использование чистого ванадия и его сплавов в ядерной энергетике, в ракето- и самолетостроении. Соединения ванадия, обладающие ценными каталитическими, люминесцентными, полупроводниковыми и другими свойствами, находят все большее применение в химической, радиоэлектронной, лакокрасочной, текстильной и керамической промышленности, а также других отраслях народного хозяйства [1].

Высокая ценность основных компонентов ОВК и их экологическая опасность обуславливают необходимость разработки высокоэффективной экологически безопасной комплексной технологии переработки и утилизации ОВК.

Целью работы было исследование возможных путей утилизации и переработки ОВК для получения V_2O_5 и других товарных продуктов. Для реализации поставленной задачи проводились исследования в двух направлениях:

- установление возможности утилизации ОВК при их непосредственном использовании для изготовления окрашенных стекол, цветных глазурей и керамики;
- выделение ванадийсодержащих соединений в процессе гидрометаллургической переработки ОВК.

Методом электронной сканирующей микроскопии установлено, что в пересчете на оксиды усредненный химический состав ОБК, используемого на ОАО «Гродно Азот», 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. В зависимости от различных параметров содержание V_2O_5 в ОБК может варьироваться от 7,5 до 10,5%. Рентгенофазовый анализ показал, что в состав ОБК входят: α -кварц, а также сульфаты, полисульфататы и ванадаты вышеперечисленных металлов. Частично восстановленный ванадий находится в виде сульфата ванадила VOSO_4 .

Известно [2], что для получения окрашенных стекол, глазурей, пигментов применяют оксиды различных d-элементов. Такие стекла отличаются повышенной декоративностью с широким спектром цветовой гаммы. Кроме того, присутствие оксидов d-элементов в стекле во многих случаях существенно изменяет его физические свойства, в частности, введение больших количеств V_2O_5 приводит к его УФ-проницаемости [3].

В соединениях с кислородом (оксидах) ванадий проявляет степени окисления от +2 до +5, причем все оксиды интенсивно окрашены в различные цвета: V_2O_5 – оранжевый; VO_2 – темно-синий; V_2O_3 – черный; VO – серый. Окраска соединений ванадия более сложного химического состава варьируется от зеленого до фиолетового цветов, а пигментов и глазурей – от зеленого до синего.

Основную долю в составе ОБК составляет оксид кремния. Исследуемые материалы содержат оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, массовая доля которых составляет 13,86 %, а также Al_2O_3 , FeO , ZnO , CuO . В составе ОБК также присутствуют красящие оксиды ванадия.

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 $\text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, $\text{RO} = \text{FeO}+\text{ZnO}+\text{CuO}+\text{CaO}$). Такая система представляет определенный научный и практический интерес вследствие значительного содержания в составе ОБК оксида ванадия (V). Его присутствие обуславливает возможность синтеза окрашенных стекол и стекловидных покрытий с разнообразными физико-химическими характеристиками.

Глазурное покрытие, наносимое на поверхность керамических изделий, способствует их долговечности, предохраняет керамическую основу от загрязнения и придает ей высокие декоративно-эстетические свойства [2].

В процессе исследований синтез глазурных стекол осуществлен в боросиликатной системе (количество вводимого ОВК 40–55 мас.%) путем сплавления шихт в фарфоровых тиглях емкостью 0,3 л в пламенной газовой печи при температуре $1420 \pm 20^\circ\text{C}$. Синтезированные стекла прозрачны, окрашены в черный цвет, их поверхность блестящая. Кристаллизующих и опалесцирующих стекол при выработке не обнаружено.

Приготовление фриттованных глазурей осуществлялось методом мокрого помола глазурных стекол с введением 5–7 мас.% глины «Принитик-Веско» в фарфоровом барабане. Полученный глазурный шликер наносили на обожженную на утиль при температуре 1050°C керамическую подложку. Обжиг опытных образцов с глазурным покрытием проводили в электрических лабораторных печах типа СНОЛ при температурах: 950, 1000 и 1050°C .

В результате проведенного эксперимента получены декоративные глазури (твердость по Моосу – более 5), цветовая гамма которых представлена палевыми, зеленовато-коричневыми, различных оттенков серыми покрытиями матовой и полуматовой фактуры. Полученные глазури предназначены для декорирования печных изразцов, майолики и изделий художественной керамики.

Наличие в составе ОВК ряда соединений, сильно различающихся по своей растворимости в воде, позволило предложить гидрометаллургический метод переработки ОВК, включающий две стадии:

- 1) выщелачивание соединений ванадия и других водорастворимых компонентов из ОВК;
- 2) регенерация V_2O_5 из растворов выщелачивания.

Применение гидрометаллургического метода позволяет предотвратить образование токсичных газообразных веществ, использовать доступные, экологически безопасные рабочие растворы, организовать практически безотходный рецикл «регенерация – изготовление ВК».

Для оптимизации стадии выщелачивания были изучены особенности процесса растворения V_2O_5 и ОВК в кислых, щелочных и восстановительных водных растворах. Проведенные исследования позволили предложить схему поэтапного выщелачивания ОВК:

– выщелачивание 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 раствор переходит до 85 % ванадийсодержащих соединений. Повышение температуры до 50°C приводит к образованию новых в различной степени гидратированных форм ванадия (V) и увеличению скорости его извлечения.

– восстановительное выщелачивание. 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.

Как показали проведенные исследования, отработанные растворы выщелачивания (ОРВ) ($\text{pH} = 1,1\text{--}2,8$) содержат сульфаты и ванадаты Al^{3+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , сульфаты ванадия в различных степенях окисления, а также непрореагировавшие восстановители и продукты их окисления. Как с точки зрения экономики, так и с точки зрения экологии наиболее целесообразным представляется извлечение ванадия из кислых растворов термогидролитическим методом. С целью получения предгидролизных растворов ОРВ обрабатывали окислителями, в результате чего соединения V(III) и V(IV) переходили в V(V) . Как показали исследования, наиболее эффективно процессы химического окисления соединений ванадия протекают в присутствии персульфата аммония, H_2O_2 , кислорода воздуха.

При длительном хранении пероксосоединения ванадия в воде подвергаются гидролизу с образованием пероксида водорода, который в свою очередь разлагается с выделением водорода. При этом наблюдается процесс гидролитического осаждения V(V) . Скорость осаждения значительно увеличивается при повышении температуры. Методом СЭМ установлено, что при этом в состав полученных осадков входит 84–88% V_2O_5 .

Таким образом, проведенные исследования позволили предложить схему переработки ОВК (рисунок 1), включающую: измельчение ОВК; поэтапное выщелачивание ОВК; переработку твердых остатков после выщелачивания; переработку растворов выщелачивания и выделение ванадийсодержащих компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Музгин, В.Н. Аналитическая химия ванадия / В.Н. Музгин. – М.: Наука, 1981. – 180 с.
- 2 Левицкий, И.А. Легкоплавкие глазури для облицовочной и бытовой керамики / И.А. Левицкий. – Минск: БГТУ, 1999. – 396 с.
- 3 Аппен, А.А. Химия стекла / А.А. Аппен. – Л.: Химия, 1974. – 350 с.