

ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Н. М. Жарский, С. Е. Орехова, И. И. Курило, И. Л. Жукова, А. Ф. Мазец
УО «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск

Одной из основных задач рационального функционирования промышленности в настоящее время является рециркуляция ценных материалов. В первую очередь это касается цветных металлов.

Целый ряд предприятий Республики Беларусь, занимающихся производством серной кислоты, широко использует ванадиевые катализаторы (ВК), которые содержат до 10 % V_2O_5 . Только на ОАО «Гродно Азот» для загрузки используется порядка 100 тонн ВК в год. При этом ежегодно 20 % катализатора теряет свою активность и подлежит замене. Однако регенерации и утилизация отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) в настоящее время в стране не производится. Дезактивированные ВК вывозятся на переработку в РФ за счет собственных средств предприятий.

Ванадий и его соединения относятся ко второму классу опасности. Из-за достаточно высокой растворимости компонентов ОВК его долгосрочное хранение перед вывозом создает возможность попадания в окружающую среду экологически опасных веществ.

Высокая ценность основных компонентов ОВК и их экологическая опасность обуславливают необходимость разработки высокоэффективной ресурсосберегающей экологически безопасной технологии переработки и утилизации ОВК. Анализ научно-технической литературы показал [1 – 3], что более перспективными являются гидрометаллургические методы переработки ОВК, 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, либо 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».

Цель нашей работы – исследование составов ОВК типа сульфованадата на силикагеле (СВС), используемого на ОАО «Азот», изучение особен-

ностей процесса растворения V_2O_5 и химического выщелачивания ОВК в кислых и щелочных растворах, а также электрохимических свойств систем на основе соединений ванадия и растворов выщелачивания в кислых растворах в присутствии различных восстановителей.

Для исследования составов ОВК и отвальных шламов после выщелачивания использовали метод электронной сканирующей микроскопии.

В качестве исходного материала использовали V_2O_5 (марки х.ч.) и промышленные образцы ОВК. О скорости протекания процесса судили по относительному изменению массы навески, определяемому гравиметрически. Содержание ванадия в растворе определяли титриметрически. Температурный режим поддерживали с помощью термостата 5 ОК-20/0,05-02 с погрешностью стабилизации температуры в рабочем режиме $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Изменение величины рН контролировали с помощью рН-метра-милливольтметра типа рН-150 с точностью $\pm 0,1\text{мВ}$. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод при температуре опытов. Активизацию гидродинамического режима обеспечивали при помощи магнитной мешалки ММ-5.

Поляризационные измерения проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым противоз электродом с помощью потенциостата марки ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 и двухкоординатным графопостроителем ПДА-1. В качестве рабочего использовали платиновый электрод площадью $1,0\text{ см}^2$. Циклические вольтамперные (ЦВА) кривые снимали при скорости развертки 50 и 100 мВ/с. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ. Все потенциалы, приведенные в работе, пересчитаны в шкалу нормального водородного электрода. Температуру поддерживали с помощью термостата марки У2^С с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Изучение растворимости V_2O_5 и процессов химического выщелачивания ОВК в кислых и щелочных средах позволило установить, что при низких значениях рН (~ 1) более вероятным продуктом в растворе является ион VO_2^+ и десятиядерное соединение $[H_nV_{10}O_{28}]^{(6-n)-}$, содержание которого возрастает по мере увеличения рН. Увеличение рН способствует образованию новых форм ванадиевой кислоты, протонированных в различной степени. В щелочных растворах растворимость V_2O_5 возрастает в 200 и более раз, так как образуются хорошо растворимые ванадаты. Установлено, что в водных растворах (рН = 2,8) при увеличении температуры от 20°C до 90°C растворимость V_2O_5 возрастает в два раза, что отчасти также объясняется образованием различных полиядерных форм ванадиевой кислоты. Дальнейшее увеличение температуры нецелесообразно ввиду усиления процессов гидролиза.

Введение в кислые растворы восстановителей приводит к образованию соединений ванадия низкой валентности, что приводит к увеличению растворимости в 5 и более раз. Установлено, что введение в 0,001 М растворы соединений V(V) восстановителей в количестве 0,05 моль/л приводит к образованию следующих валентных форм ванадия: SO_3^{2-} – соединений V(III), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – полианионов смешанной валентности (III–IV), типа $[\text{V}_3^{+5}\text{V}_7^{+4}\text{O}_{24}\text{H}]^{4+}$ и $[\text{V}_7^{+5}\text{V}_3^{+4}\text{O}_{26}\text{H}]^{4+}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – устойчивых оксалато-комплексов $\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, N_2H_4^+ – соединений V(II).

Изучение влияния состава электролита, присутствия восстановителей, окислителей и комплексообразователей на устойчивость различных валентных форм ванадия показало, что в системах $\text{V}^0\text{--V}^{2+}\text{--V}^{3+}$ и $\text{V}^0\text{--V}^{2+}\text{--VO}_2^+$ равновесие практически нацело смещено в сторону образования V(II). Рассчитанные значения констант равновесия реакций репропорционирования (РП), выраженных через активности участвующих в реакциях ионов, составляют $5,7 \cdot 10^{15}$ и $4,1 \cdot 10^{78}$ соответственно. Однако в водных растворах, не содержащих комплексообразователей, образующиеся ионы V^{2+} неустойчивы, так как окисляются кислородом воздуха. Конкурирующей реакцией, снижающей их равновесную концентрацию, также является реакция взаимодействия V^{2+} с ионами водорода или молекулами воды. При смешивании растворов, содержащих соединения V(II) и V(IV) в качестве промежуточного продукта образуется полиядерный ион VOV^{4+} , окрашивающий раствор в коричневый цвет и постепенно превращающийся в V^{3+} . При этом раствор приобретает голубую окраску. Об устойчивости трехвалентного состояния в равновесных системах $\text{V}^{2+}\text{--V}^{3+}\text{--VO}^{2+}$ и $\text{V}^{2+}\text{--V}^{3+}\text{--VO}_2^+$ свидетельствуют достаточно высокое значение $K_{\text{РП}}$, равное $2,1 \cdot 10^{31}$. На воздухе растворы V(III) легко окисляются:



что приводит к смещению равновесия в системе $\text{V}^{2+}\text{--V}^{3+}\text{--VO}^{2+}$ в сторону образования соединений V(IV). Присутствие в растворе оксалат-ионов приводит к образованию в растворе анионных комплексов и смещению равновесия в сторону образования более устойчивых соединений V(IV).

Таким образом, установлено, что наиболее устойчивой формой в исследованных системах являются соединения V(IV), что подтверждается данными химического анализа.

Проведенные исследования показали, что при растворении измельченных образцов ОВК с удельной поверхностью $40 \text{ м}^2/\text{г}$ определяющим фактором является соотношение между твердой и жидкой фазами (Т:Ж). Установлено, что наиболее рациональное соотношение между водопотреб-

лением и степенью извлечения соединений ванадия достигается при $T:Ж = 1:(5 - 6)$.

Общая растворимость ОВК при соотношении $T:Ж = 1:100$ в водных растворах при $pH = 1$ составляла 4,0 – 4,2 г/л и при увеличении pH до 14 и температуры менялась незначительно. В сильнощелочных средах общая растворимость ОВК уменьшалась до 0,5 г/л. Содержание соединений ванадия в фильтрате не изменялось и соответствовало 85 – 87 % от его содержания в исходном образце.

Введение в кислые растворы выщелачивание ОВК восстановителей способствует увеличению общей растворимости и степени извлечения соединений ванадия более чем в 5 раз.

Проведенные исследования позволили предложить схему поэтапного выщелачивания ОВК. Первичное выщелачивание предлагается проводить в водном растворе при соотношении $T:Ж = 1:5$, что позволяет перевести в раствор все хорошо растворимые компоненты ОВК и около 85 % ванадия. При нагревании можно увеличить скорость и степень извлечения. Для более полного извлечения ванадия на втором этапе проводится восстановительное выщелачивание с использованием как неорганических (Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$, $N_2H_4 \cdot 2HCl$, $H_2C_2O_4$), так и природных целлюлозосодержащих восстановителей, при этом извлекается не менее 8,5 % оставшегося в носителе ванадия, что подтверждается данными электронной сканирующей микроскопии.

С целью регенерации V_2O_5 из растворов выщелачивания были проведены электрохимические исследования систем на основе соединений ванадия и растворов выщелачивания. Методами хроновольтамперометрии определены области потенциалов, соответствующих взаимному переходу различных валентных форм ванадия в кислых средах в присутствии различных восстановителей, изучены электрохимические особенности полученных растворов при анодной и катодной поляризации.

Проведенные исследования показали принципиальную возможность использования электрохимических методов для извлечения оксида $V(V)$ из растворов первичного и восстановительного выщелачивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мухленов, И. П. Технология катализаторов / И. П. Мухленов, Е. И. Добкина, В. И. Дерюшкина, В. Е. Сороко. – Л. : Химия, 1989. – 138 с.
2. Боресков, Г. К. Катализ в производстве серной кислоты / Г. К. Боресков. – М. : Госхимиздат, 1984. – 175 с.
3. Ильин, А. П. Исследование стадий регенерации ванадиевых катализаторов / А. П. Ильин, Ю. Г. Широков, Ю. В. Царев // ЖПХ. – 1995. – Т. 68, № 9. – С. 37 – 40.