

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование фотобиоцидных свойств тонких пленок диоксида титана по отношению к модельным микроорганизмам *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis* показало, что процесс фотокаталитической дезактивации протекает в 15—30 раз более активно по сравнению с фотохимической дезинфекцией в отсутствие пленок. Проведенные исследования позволяют заключить, что фотокаталитически активные покрытия в виде наноструктурных пленок TiO_2 , модифицированных малыми количествами фотоосажденного серебра (1—2 расчетных монослоя), способны радикальным образом повысить бактерицидную активность ультрафиолетового облучения, что дает основание рассматривать их в качестве перспективных дезинфицирующих систем. Установлено, что дезактивация клеток происходит уже при малых дозах облучения (минуты), в то время как разрушение клеточных стенок под действием активных кислородсодержащих частиц (OH^\bullet , O_2^- , H_2O_2), генерируемых в фотокаталитическом процессе, требует на порядок больших экспозиций. Показано, что для наноструктурных пленок диоксида титана характерна более высокая фотобиоцидная активность по отношению к грамотрицательным микроорганизмам, чем к грамположительным, что обусловлено толщиной и особенностями строения их клеточных стенок.

Работа была поддержана Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь (грант X07M-175).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuhn K. P. // Chemosphere. 2003. Vol. 53. P. 71—77.
2. Ishibashi K. // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104. P. 4934—4938.
3. Lu Z. X. // Langmuir. 2003. Vol. 19. P. 8765—8768.
4. Sunada K. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2003. Vol. 156. P. 227—233.
5. Скорб Е. В. // Доклады АН Беларуси. 2007. № 3. С. 62—66.

УДК 66.097.3

**И. М. ЖАРСКИЙ, С. Е. ОРЕХОВА,
И. И. КУРИЛО, И. Л. ЖУКОВА**

РЕГЕНЕРАЦИЯ V_2O_5 ИЗ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТРАБОТАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ванадиевые катализаторы (ВК) используются при получении серной кислоты на стадии окисления SO_2 в SO_3 . В Республике Беларусь основным потребителем ВК является ОАО «Гродно Азот». Ежегодная потребность этого предприятия в катализаторах типа сульфованадата на силикагеле (СВС—5, марка А), содержащих около 6—10 масс. % V_2O_5 , составляет порядка 100 т.

Со временем катализаторы дезактивируются и подлежат замене. Отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК) могут быть подвергнуты регенерации с целью их повторного использования или переработке с целью извлечения V_2O_5 и других компонентов

Извлечение ценных компонентов из ОВК актуально и целесообразно как с точки зрения экономики, так и экологии. На территории Республики Беларусь отсутствуют производства, занимающиеся регенерацией и утилизацией ОВК, и их вывозят на переработку в РФ за счет собственных средств предприятий. При этом за счет переработки ОВК можно получать порядка 1—2 т чистого V_2O_5 в год. Высокая токсичность и растворимость соединений ванадия, долгосрочное хранение ОВК перед вывозом на утилизацию без соблюдения технологических требований создают возможность вторичного загрязнения окружающей среды.

Цель работы — изучение возможности выделения V_2O_5 в результате комплексной переработки ОВК типа сульфованадата на силикагеле.

В литературе имеются данные по переработке ОВК с целью их регенерации и утилизации [1]. Выбор способа переработки ОВК зависит от первоначального состава ванадиевых катализаторов, так как выделение каждого компонента из ОВК представляет, как правило, самостоятельную задачу.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований использовали V_2O_5 («хч») и предварительно измельченные образцы ОВК. Катализатор измельчали на планетарной мельнице Pulverisette-6 (изготовитель — компания FRISH) при отношении массы катализатора к массе стальных шаров 1 : 2,5; диаметр шаров составлял 10 и 20 мм, при отношении их количества 13 : 1; время помола — 30 с. Размеры частиц находились в пределах 300—1000 нм. Удельная поверхность исследуемых образцов, определенная низкотемпературным методом измерения поверхности (БЭТ) с использованием газообразного азота на приборе NOVA 2200 с погрешностью 10 %, составляла 40 м²/г.

Растворимость V_2O_5 и ОВК определяли гравиметрически по относительному изменению массы навески. Содержание ванадия в растворах выщелачивания определяли титриметрически. Анализ элементного состава ОВК и твердых остатков после выщелачивания проводили методом EDX на сканирующем электронном микроскопе JIOL JSM-5610 LV, оснащенный системой химического микрорентгеноспектрального анализа EDX JED-2201, с точностью 0,5 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ элементного состава ОВК, применяемых в РБ, показал, что в различных производствах используются одинаковые по основным, но различающиеся по сопутствующим компонентам катализаторы.

Усредненный химический состав используемого на ОАО «Гродно Азот» ОВК определен методом EDX. В пересчете на оксиды он представлен следующим образом, масс. %: 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. По результатам анализа установлено, что содержание V_2O_5 в исследованных образцах ОВК варьируется от 7,5 до 10,5 масс. %. Рентгенофа-

зовый анализ показал, что в состав ОВК входят: α -кварц, а также сульфаты, полисульфаты и ванадаты вышеперечисленных металлов. Частично восстановленный ванадий находится в виде сульфата ванадила $VOSO_4$.

Из-за наличия в составе ОВК ряда соединений, сильно различающихся по своей растворимости в воде, для переработки ОВК был выбран гидрометаллургический метод, включающий в себя две стадии: 1) выщелачивание соединений ванадия и других водорастворимых компонентов из ОВК; 2) регенерацию 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».

Известно, что V_2O_5 мало растворим в воде, поэтому для оптимизации стадии выщелачивания были изучены особенности процесса растворения V_2O_5 и ОВК в кислых водных растворах.

Растворимость ОВК в воде при соотношении твердой и жидкой фазы Т : Ж = 1 : 200 составляет 2,5—3,0 г/дм³ при 20 °С (рН раствора равен 1,37) и 2,8—3,1 г/дм³ при 90 °С. Степень извлечения ванадия составляет 80—95 %. При низких значениях рН более вероятным ванадийсодержащим 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 [2].

Высокая растворимость ОВК в воде (50—60 % от исходной массы) по сравнению с V_2O_5 объясняется наличием в составе ОВК хорошо растворимых сульфатов и полисульфатов натрия, калия и других металлов, входящих в состав ОВК. Основным компонентом твердого остатка после выщелачивания является нерастворимый в воде и растворах серной кислоты SiO_2 . Наличие в отработанном катализаторе дисульфатов приводит при его растворении к образованию серной кислоты, присутствие которой способствует переходу в раствор сульфата ванадила и в незначительных количествах V_2O_5 .

Для определения минимального объема растворителя, при котором достигается наиболее рациональное соотношение «водопотребление — извлечение V_2O_5 », изучена растворимость ОВК в воде при различном соотношении твердой и жидкой фаз. Установлено, 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 от 1 : 5 до 1 : 50 растворимость увеличивается только на 10 %. При дальнейшем увеличении объема воды до 1 : 1000 растворимость практически не изменяется. Из полученных результатов следует, что однократная промывка навески ОВК водой хотя и эффективна, однако полного извлечения V_2O_5 не происходит.

Соединения ванадия(III, IV) значительно лучше растворяются в кислых водных растворах по сравнению с соединениями ванадия(V). Поэтому с целью увеличения степени извлечения ванадийсодержащих компонентов из ОВК были изучены процессы восстановительного выщелачивания в кислой среде. В качестве восстановителей использовались растворы сульфита, тиосульфата натрия, солей гидразина, щавелевой кислоты и восстановители природного происхождения (целлюлоза, древесные опилки).

В результате проведенных исследований установлено, что максимальный рост растворимости V_2O_5 (повышенная в 4,5 раза по сравнению с растворимостью в воде) наблюдается при использовании в качестве восстановителя растворов солей гидразина. Растворимость ОВК в средах, содержащих восстановители природного происхождения, в значительной мере зависит от продолжительности обработки.

Данные по растворимости V_2O_5 в кислых восстановительных средах представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав твердых остатков ОВК и растворов электролитов выщелачивания

Этап выщелачивания	I		II, вода		II, опилки		II, гидразин		
	исходн.	конечн.	исходн.	конечн.	исходн.	конечн.	исходн.	конечн.	
$m_{\text{тв.ост.}}, \text{ г}$	100	56,62	56,62	50,22	56,62	50,16	56,62	48,76	
Состав твердого остатка	SiO_2	44,86	44,86	44,86	44,86	44,86	44,86	44,86	44,86
	Al_2O_3	0,64	0,266	0,266	0,065	0,266	0,34	0,266	0,132
	Na_2O	3,14	0,49	0,49	0,166	0,49	0,336	0,49	$2 \cdot 10^{-4}$
	K_2O	11,7	2,46	2,46	0,708	2,46	0,923	2,46	1,034
	SO_3	28,37	5,86	5,86	2,074	5,86	1,911	5,86	2,24
	V_2O_5	10,54	2,678	2,678	2,34	2,678	1,791	2,678	0,483
	FeO	0,74	—	—	—	—	—	—	—
Состав электролита	Al^{3+}	—	0,015	—	0,004	—	—	—	0,0026
	Na^+	—	0,17	—	0,01	—	0,005	—	0,0158
	K^+	—	0,4	—	0,037	—	0,033	—	0,03
	SO_4^{2-}	—	0,28	—	0,047	—	0,05	—	0,045
	VO_2^+	—	0,172	—	0,0019	—	0,0098	—	0,024
	Fe^{2+}	—	0,02	—	—	—	—	—	—

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

I. Выщелачивание водой всех водорастворимых компонентов ОВК. При этом в раствор переходит до 85 масс. % ванадийсодержащих соединений. Повышение температуры до 50°C приводит к образованию новых гидратированных в различной степени форм ванадия(V) и увеличению скорости его извлечения.

II. Восстановительное выщелачивание. Степень извлечения соединений ванадия при этом повышается в 2—3 раза.

Как показали проведенные исследования (см. табл. 1), отработанные растворы выщелачивания (ОРВ) (рН 1,1—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. Для

выделения и концентрирования соединений ванадия была проведена серия опытов. Установлено, что добавление к ОРВ гидроксидов кальция и аммония приводит к соосаждению ванадатов и гидроксидов металлов, входящих в состав ОВК. Кроме того, изменение характера среды от сильноокислого до щелочного приводит к значительному перерасходу реагентов, что экономически нецелесообразно.



Схема переработки ОВК

Наиболее целесообразным как с точки зрения экономики, так и с точки зрения экологии представляется извлечение ванадия из кислых растворов термогидролитическим методом. Для получения предгидролизных растворов ОРВ обрабатывали окислителями. Как показали исследования, наиболее эффективно процессы химического окисления соединений ванадия протекают в присутствии $(NH_4)_2S_2O_8$, H_2O_2 , кислорода воздуха. Основными преимуществами указанных окислителей являются: отсутствие дополнительных компонентов, загрязняющих ОРВ и затрудняющих его последующую регенерацию; обеспечение высокой скорости и полноты окисления; отсутствие экологически опасных побочных продуктов.

Установлено, что при обработке ОРВ пероксидными соединениями в сильноокислой среде (рН до 2,0) образуются коричнево-красные растворы, содержащие пероксосоли радикала $[V(O_2)]^{3+}$. При низком содержании соединений ванадия или при рН более 2,0 образуются желтые растворы, содержащие моно- и дипероксованадат-ионы $[VO_3(O_2)]^{3-}$, $[VO_2(O_2)_2]^{3-}$ [2].

Постепенно пероксосоединения ванадия подвергаются гидролизу с образованием пероксида водорода, который, в свою очередь, разлагается с выделением кислорода. При этом наблюдается процесс гидролитического осаждения V(V). Скорость осаждения значительно увеличивается при повышении температуры. Так, установлено, что при кипячении полученных растворов в течение 5 мин в осадок переходит практически весь ванадий, содержащийся в ОВК. Состав полученных осадков, установленный методом EDX, в пересчете на оксиды представлен в табл. 2.

Таблица 2

Состав осадков (масс. %), выделяемых из ОРВ

Оксид	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	V ₂ O ₅	FeO
Раствор первичного выщелачивания	0,51	0,42	0,59	3,99	0,42	87,47	6,60
Раствор восстановительного выщелачивания (восстановитель — гидразин)	—	—	—	3,36	—	86,27	10,37
Раствор восстановительного выщелачивания (восстановитель — древесные опилки)	—	—	—	3,66	—	84,66	11,68

Таким образом, проведенные исследования позволяют предложить схему переработки ОВК [3], включающую:

- измельчение ОВК;
- поэтапное выщелачивание ОВК;
- переработку твердых остатков после выщелачивания;
- переработку растворов выщелачивания и выделение ванадийсодержащих компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Безруков И. Я., Кляйн С. Э. // Химия твердого тела и новые материалы: Сб. докл. Всерос. конф., Екатеринбург, 14—18 окт. 1996 г. Екатеринбург, 1996. Т. 2. С. 225.
2. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987. 366 с.
3. Жарский И. М. и др. // Техника и технология защиты окружающей среды: материалы междунар. науч.-техн. конф. Минск, 2006. С. 99—102.

УДК 535.625+535.376+535.345.61+666.113+666.247

Е. Е. ТРУСОВА, Н. М. БОБКОВА,
В. С. ГУРИН

ХРОМОФОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ЦЕРИЯ И ТИТАНА

В области физики и химии оптических материалов большое внимание уделяется исследованиям формирования и свойств хромофорных центров (центров окраски), образованных оксидами редкоземельных и переходных металлов, диспергированных в неорганических стеклянных матрицах. Интерес к таким материалам связан с их перспективными свойствами и с возможностью создания на их основе элементов оптоэлектронных устройств. Одним из интересных вариантов оптических материалов, находящихся применение при производстве светофильтров и колб для ламп накаливания (в частности, автомобильных и люминесцентных), являются стекла, допированные соединениями церия и титана, обуславливающими поглощение света в ближней УФ- и видимой областях.