

УДК 541.13:621.357

Е. В. КРЫШИЛОВИЧ, С. Е. ОРЕХОВА, И. И. КУРИЛО, И М. ЖАРСКИЙ

ВЫДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ТЕРМОГИДРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 03.04.2012)

К производственным отходам ванадия в Республике Беларусь относятся отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК) сернокислотного производства, а также зола продуктов сгорания тяжелых фракций переработки нефти (гудрона и мазута). Содержание ванадия в этих отходах в пересчете на V_2O_5 составляет до 8 и 15 мас.% соответственно [1]. Объем ванадийсодержащих шламов теплообразующих предприятий в Республике Беларусь значительно превышает объем отходов сернокислотных производств и на начало 2010 г. по оценке РУП «БелНИЦ «Экология» составил около 10 тыс. т. Поэтому их хранение, безусловно, приводит к необратимым изменениям в окружающей среде.

Изучение составов ОВК, образующихся на предприятиях Республики Беларусь [2], а также ванадийсодержащих шламов сжигания мазутов на теплообразующих предприятиях [3, 4] дает основание считать, что перспективным методом переработки промышленных ванадийсодержащих отходов является гидрометаллургический метод, который включает в себя ряд основных операций: 1) измельчение твердых ванадийсодержащих промышленных отходов; 2) стадийное выщелачивание ванадийсодержащих компонентов водными растворами электролитов ($pH < 7$): первичное водное и восстановительное выщелачивания в присутствии восстановителей (SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $N_2H_5^+$, $H_2C_2O_4$ и др.) либо при катодной поляризации ОВК; 3) отделение твердого остатка после выщелачивания; 4) термогидролитическое выделение V_2O_5 из кислых растворов.

Цель работы – исследование процесса термогидролитического выделения V_2O_5 из кислых растворов выщелачивания ванадийсодержащих компонентов промышленных отходов.

Изучение процессов термогидролиза пентаоксида ванадия проводили в сернокислых растворах выщелачивания ОВК (pH 1,1–2,8). Раствор первичного выщелачивания содержит водорастворимые компоненты отработанного ванадиевого катализатора: сульфаты и ванадаты Al^{3+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , сульфаты ванадия в степенях окисления +4, +5 [4]. Электролит вторичного выщелачивания представляет собой продукт растворения в сернокислых водных растворах, содержащих восстановители, твердого остатка после первичного выщелачивания. Усредненный состав растворов первичного и восстановительного выщелачивания представлен в табл. 1.

Таблица 1. Составы растворов выщелачивания ОВК

Этап выщелачивания	Состав электролита, моль/дм ³					
	Al^{3+}	Na^+	K^+	SO_4^{2-}	VO_2^+	Fe^{2+}
Первичное водное	0,015	0,17	0,4	0,28	0,172	0,02
Вторичное восстановительное	0,0026	0,0158	0,03	0,045	0,024	–

Поляризационные измерения в растворах первичного и восстановительного выщелачивания проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом, используя потенциостат марки ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8. Материал рабочих электродов – платина и графит. В качестве электрода сравне-

ния использовали насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ. Все потенциалы, приведенные в работе, пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$ с использованием термостата марки U2C. Потенциостатические поляризационные кривые снимали от бестокового потенциала в анодную область с шагом 50 мВ. Элементный состав продуктов гидролиза, выделенных из растворов выщелачивания, определяли на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610 LV, оснащенный системой элементного анализа EDX JED-2201.

Изучение процесса электрохимического окисления предгидролизных ванадийсодержащих растворов восстановительного выщелачивания проводили в двухкамерном электролизере, анодное и катодное пространства которого были разделены хлориновой диафрагмой. В качестве электродов использовали графит. Электролиз проводили при анодных плотностях тока 1 и 5 А/дм² и перемешивании электролита. Определение содержания ванадия(V) в растворе проводили титриметрическим методом.

В кислых водных растворах ванадий(V) присутствует в виде ванадиевых кислот, которые представляют собой гидратированный в различной степени V_2O_5 ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [5, 6]. При хранении растворов соединения ванадия(V) подвергаются гидролизу с образованием осадка пентаоксида ванадия. Нагревание электролита существенно интенсифицирует этот процесс и способствует увеличению степени выделения соединений ванадия из растворов выщелачивания. Проведенные исследования показали, что при кипячении в течение 10 мин растворов выщелачивания, полученных в процессе переработки ОВК, наблюдается выделение около 40 мас.% содержащегося в них ванадия, а остальная часть при восстановительном выщелачивании переходит в соединения ванадия со степенью окисления меньше пяти.

С целью повышения эффективности процесса термогидролиза было изучено влияние предварительного окисления растворов выщелачивания на степень извлечения из них соединений ванадия.

Для получения предгидролизных растворов, содержащих в основном соединения ванадия(V), растворы выщелачивания ОВК обрабатывали пероксидом водорода и персульфатом аммония. Основными преимуществами использованных окислителей являются: обеспечение высокой скорости и полноты окисления; отсутствие дополнительных компонентов, загрязняющих отработанные растворы выщелачивания и затрудняющих его последующую регенерацию; использование предложенных окислителей не приводит к образованию экологически опасных побочных продуктов.

Поскольку определение соединений ванадия в различных степенях окисления при их совместном присутствии в растворе затруднено, то об образовании той или иной формы ванадия судили путем сравнения окраски растворов выщелачивания с известными аналогами. При обработке растворов выщелачивания пероксидными соединениями в сильнокислой среде (рН до 2,0) образуются растворы, содержащие пероксосоли радикала $[\text{V}(\text{O}_2)]^{3+}$, имеющие коричнево-красную окраску. При рН более 2,0 образуются желтые растворы, содержащие моно- и дипероксованадатыоны $[\text{VO}_3(\text{O}_2)]^{3-}$, $[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]^{3-}$. При хранении пероксосоединения ванадия в воде подвергаются гидролизу с образованием пероксида водорода, который в свою очередь разлагается с выделением кислорода [7].

Было установлено, что введение в растворы выщелачивания H_2O_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ приводит к изменению окраски раствора от зеленой, характерной для растворов выщелачивания, до коричневой, что свидетельствует об образовании в растворе пероксосоли радикала $[\text{V}(\text{O}_2)]^{3+}$. Установлено, что остаточная концентрация ванадия в сернокислых растворах после термогидролиза в пересчете на V_2O_5 независимо от их исходной концентрации и количества окислителя в растворе не превышает 0,0033 моль/л.

На рис. 1 представлена зависимость степени выделения V_2O_5 в процессе термогидролиза окисленных растворов выщелачивания ОВК от содержания окислителя (персульфата аммония (а) и пероксида водорода (б) соответственно). Установлено, что для выделения V_2O_5 из растворов выщелачивания оптимальным является соотношение $n(\text{V}_2\text{O}_5) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 2$ и $n(\text{V}_2\text{O}_5) : n((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8) = 5 : 1$. Экспериментально установлено, что при кипячении полученных растворов

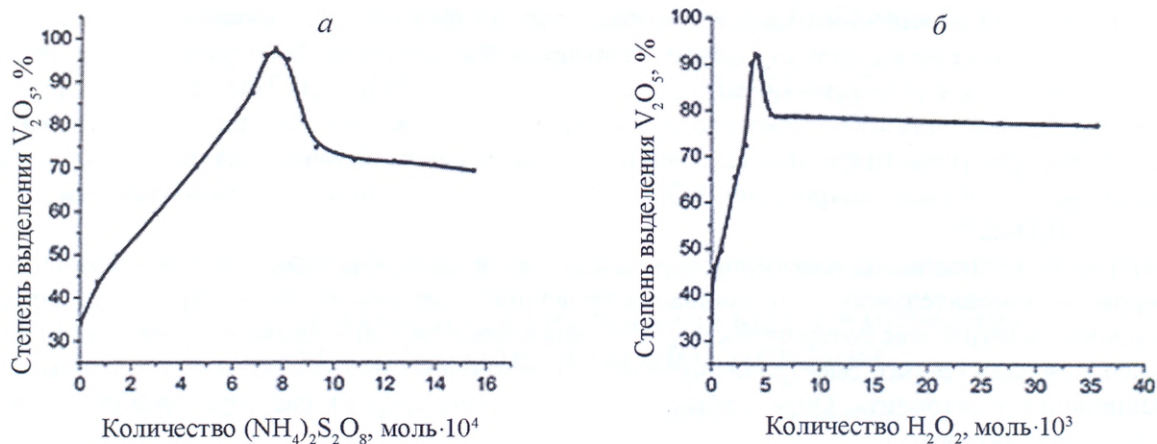


Рис. 1. Зависимость степени выделения V_2O_5 в процессе термогидролиза окисленных растворов выщелачивания ОВК от содержания окислителя в растворе: *a* – H_2O_2 , *б* – $(NH_4)_2S_2O_8$

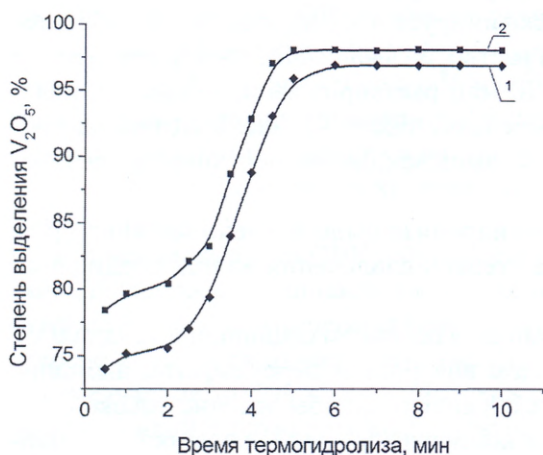


Рис. 2. Зависимость степени выделения V_2O_5 от времени термогидролиза окисленных растворов выщелачивания ОВК: 1 – H_2O_2 , 2 – $(NH_4)_2S_2O_8$

в течение 5 мин в осадок переходит практически весь ванадий, содержащийся в растворах выщелачивания ОВК (рис. 2). При этом степень выделения соединений ванадия из растворов выщелачивания достигает 98 мас.%. Дальнейшее повышение содержания окислителя в растворе не приводит к увеличению количества выделенного оксида ванадия(V), а наоборот, затрудняет извлечение продуктов окисления из растворов.

Использование в качестве окислителя персульфата аммония позволяет снизить температуру выделения соединений ванадия из растворов выщелачивания ОВК. Установлено, что при использовании $(NH_4)_2S_2O_8$ для полного выделения соединений ванадия окисленные растворы можно выдерживать при температуре 80–90 °С в термостате в течение 5 мин. Поскольку стоимость персульфата аммония и пероксида водорода практически одинакова, использование

персульфата аммония в качестве окислителя является более целесообразным как с точки зрения ресурсосбережения и экологической безопасности, так и экономической эффективности.

Изучение методом EDX составов соединений ванадия, выделенных из растворов выщелачивания, показало, что содержание ванадия в них в пересчете на V_2O_5 составляет 85–87 мас.% (табл. 2).

Таблица 2. Состав ванадийсодержащих продуктов, выделенных из растворов выщелачивания ОВК

Использованный окислитель	Элемент	Массовая доля, %	Погрешность, %	Соединение	Массовая доля, %
H_2O_2	O	42,63	0,00	–	0,00
	V	48,01	0,37	V_2O_5	85,70
	K	4,91	0,14	K_2O	5,92
	S	0,76	0,24	SO_3	1,90
	Si	2,03	0,26	SiO_2	4,34
	Fe	1,66	0,42	FeO	2,14
$(NH_4)_2S_2O_8$	O	42,05	0,00	–	0,00
	V	48,52	0,44	V_2O_5	86,62
	K	5,22	0,17	K_2O	6,29
	S	0,96	0,28	SO_3	2,39
	Si	0,61	0,31	SiO_2	1,31
	Fe	2,64	0,50	FeO	3,40

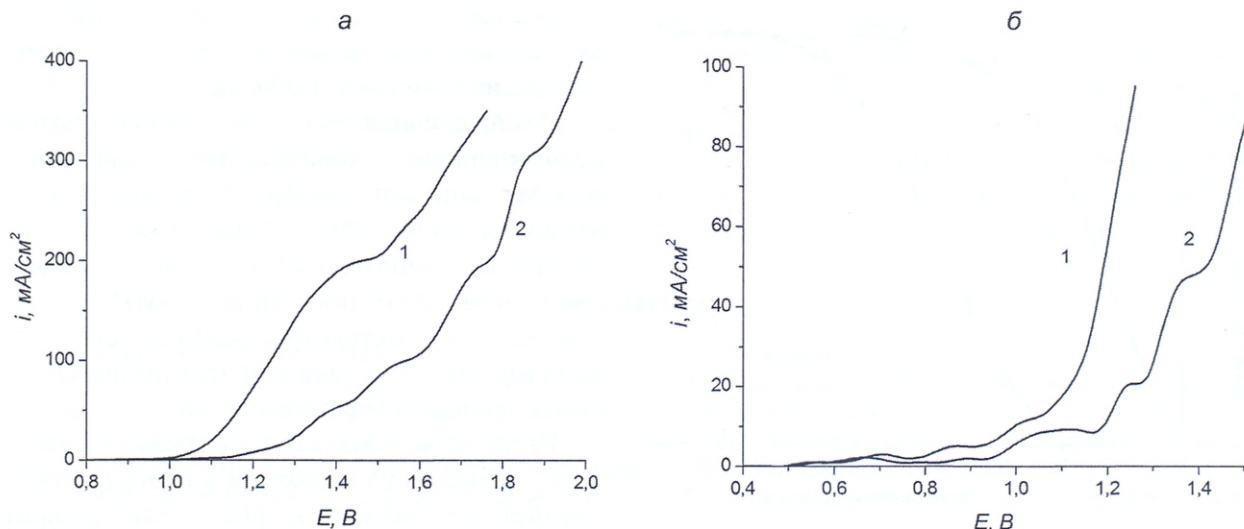
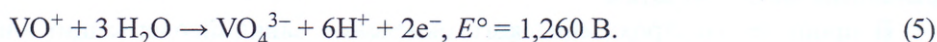
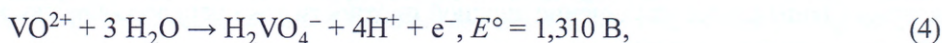
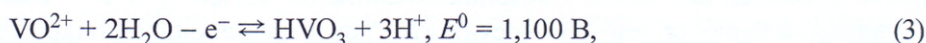
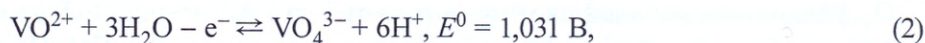
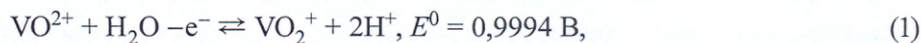


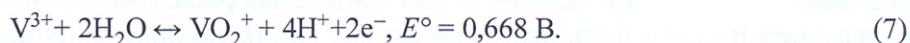
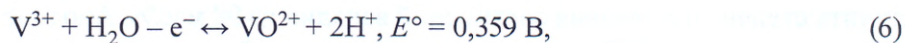
Рис. 3. Потенциостатические анодные поляризационные кривые в растворе первичного (а) и вторичного (б) выщелачивания: 1 – платиновый электрод, 2 – графитовый

Для изучения возможности интенсификации процесса выделения соединений ванадия из растворов выщелачивания ОБК электрохимическими методами были проведены потенциостатические исследования на платиновом и графитовом электродах в растворах первичного и восстановительного выщелачивания (рис. 3). Как видно из представленных потенциостатических кривых (рис. 3), в растворах первичного выщелачивания на платиновом электроде анодные процессы наблюдаются при потенциалах положительнее 0,90 В. В области потенциалов 1,4–1,5 и 1,55–1,6 В наблюдаются площадки анодного тока, которые, вероятно, соответствуют процессам стадийного анодного окисления соединений ванадия(III, IV) до ионов VO_2^+ , мета- или орто-ванадиевых кислот в соответствии с уравнениями [8]:



Переход ванадий(III, IV) – ванадий(V) осуществляется в области потенциалов выделения кислорода, поэтому при анодной поляризации электрода наряду с электрохимическим процессом, возможно химическое окисление ванадийсодержащих компонентов раствора выделяющимся кислородом [9, 10].

На графитовом электроде в растворах первичного выщелачивания анодные токи наблюдаются при потенциалах больше 1,0 В. Процессы электрохимического окисления ванадийсодержащих компонентов на графитовом электроде также протекают с существенным перенапряжением при потенциалах 1,7–1,8 и 1,9–2,0 В в соответствии с реакциями (1)–(5). В растворах восстановительного выщелачивания как на платиновом, так и на графитовом электродах анодные процессы протекают при потенциалах положительнее 0,55 В. Пики анодного тока в области потенциалов 0,63–0,73 и 0,83–0,93 В на платине и 0,62–0,72 и 0,87–0,96 В на графите, вероятно, соответствуют процессам окисления соединений ванадия(III) до соединений ванадия(IV, V):



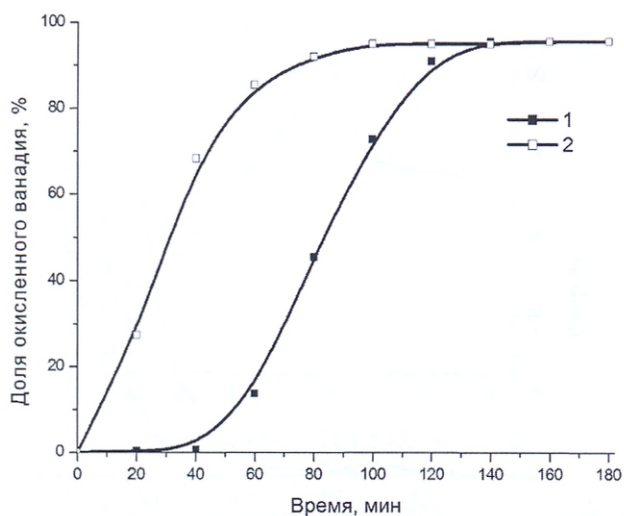


Рис. 4. Изменение концентрации V(V) в процессе электролиза при различных плотностях тока, А/дм²: 1 – 1, 2 – 5

в электролите наблюдается только после 40 мин электролиза и достигает максимального значения после 2 ч электролиза. Полученную зависимость можно объяснить тем, что на начальном этапе проведения процесса преимущественно происходит окисление соединений ванадия(III) до ванадия(IV), а также окисление непрореагировавшего восстановителя. Кроме того, возможно, что при этой плотности тока величины скоростей анодного окисления и катодного восстановления компонентов раствора сопоставимы.

Необходимо отметить, что в процессе анодной поляризации при исследуемых плотностях тока, наряду с процессом электрохимического окисления компонентов растворов выщелачивания, протекает процесс окисления воды. Это приводит к химическому окислению ванадийсодержащих соединений выделяющимся при электролизе кислородом, подкислению анолита и, как следствие, к интенсификации процессов гидролиза и образованию в прианодной области осадка V₂O₅. Увеличение анодной плотности тока от 1 до 5 А/дм² (рис. 4, 2) приводит к увеличению скорости процесса анодного окисления соединений ванадия(III–IV). Наиболее полное окисление соединений ванадия при этом достигается после часа анодной поляризации. Как показали исследования, дальнейшее увеличение анодной плотности тока нецелесообразно, так как приводит к существенным энергозатратам.

В процессе электрохимического окисления ванадийсодержащих кислых электролитов выщелачивания на аноде формируется осадок однородной структуры, содержащий преимущественно V₂O₅ (85 мас.%) (табл. 3).

Таблица 3. Состав продуктов анодного окисления из растворов выщелачивания ОВК (плотность тока 5 А/дм²)

Элемент	Массовая доля, %	Погрешность, %	Соединение	Массовая доля, %
O	40,46	0,00	–	0,00
K	3,04	0,07	K ₂ O	3,66
V	47,43	0,17	V ₂ O ₅	84,66
Fe	9,08	0,20	FeO	11,68

Таким образом, проведенные исследования показали, что предварительное окисление сернокислых растворов выщелачивания позволяет интенсифицировать процесс термогидролиза и увеличить степень извлечения соединений ванадия до 98 мас.%. Анодное окисление кислых растворов выщелачивания ОВК исключает дополнительный расход реагентов по сравнению с химическим окислением и может быть использовано как на стадии получения предгидролизных растворов

с последующим термогидролитическим выделением V_2O_5 , так и при выделении оксида ванадия из растворов непосредственно в процессе электрохимического выщелачивания. В процессе термогидролиза окисленных растворов выделяются осадки, содержащие до 85–87 мас.% V_2O_5 , в то время как требования ТУ–14-5-92–90 на технический оксид ванадия (V) не менее 72 мас.% V_2O_5 . Полученный реагент можно использовать в качестве импортозамещающего продукта для синтеза фриттованных цветных глазурей, окрашенных стекол, в качестве модифицирующей добавки, снижающей температуру спекания, при получении форстеритовой керамики.

Литература

1. Жуковский Т. Ф. Вести. НТУ ХПИ: Сб. науч. тр. Харьков, 2008. № 41. С. 174-178.
2. Крышилович Е. В., Орехова С. Е. Н Актуальные проблемы экологии и природопользования: Сб. науч. тр. Всерос. науч. конф., Москва, 21-22 апреля 2011 г. В 2 ч. М., 2011. Вып. 13. Ч. I. С. 402-408.
3. Крышилович Е. В., Орехова С. Е., Жарский И. М., Курило И. И. Н Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: Тез. докл. VII Междунар. науч. конф. Гродно, 20-21 октября 2011 г. Гродно, 2011. С. 51-52.
4. Жарский И. М., Орехова С. Е., Курило И. И., Жукова И. 77. Свиридовские чтения: сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 55-60.
5. Плетнев Р. Н., Ивакин А. А., Клецев Д. Г., Денисова Т. А., Бурмистров В. А. Гидратированные оксиды элементов I V и V групп. М.: Наука, 1986.
6. Подвальная Н. В., Волков В. 77. // ЖНХ. 2006. Т.51. № 3. С. 404-408.
7. Музгин В. 77, Хамзина Л. Б. Аналитическая химия ванадия. М.: Наука, 1981.
8. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1981.
9. Нагирный В. М., Апостолова Р. Д., Шембель Е. М. Н ЖПХ. 2007. Т.80. № I. С. 12-1 А.
10. Zhong S., Skyllas-Kazacos M. // J. of Power Sources. 1992. Vol. 34. Is. I. P. 1-9.

E. V. KRYSHILOVICH, S. E. OREHOVA, I. I. KURILO, I. M. ZHARSKY

VANADIUM EXTRACTION FROM LEACHING SOLUTIONS BY THERMOHYDROLYTIC METHOD

Summary

Thermohydrolytic extraction of vanadium compounds from leaching solutions of industrial vanadium containing wastes has been studied. Influence of preliminary leaching solution oxidation on intensity of thermohydrolysis process and degree of vanadium extraction from solutions has been established. Optimum conditions for vanadium oxidation in prehydrolytic solutions have been defined: $n(V_2O_5):n(H_2O_2) = 1 : 2$ and $n(V_2O_5) : n((NH_4)_2S_2O_8) = 5 : 1$. Possibility of using the electrochemical method both for preparation of prehydrolytic solutions for the subsequent thermohydrolytic extraction of vanadium from solutions (anodic current density 1–5 A/dm²), and for direct preparation of vanadium containing product (anodic current density 5 A/dm²) has been established. The structure of formed vanadium containing deposits (85–87 wt.% V_2O_5) has been studied.