

ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ ИЗ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

VANADIUM COMPOUNDS RECEIPT FROM VANADIUM CONTAINING WASTES

Е.В. Крышилович, И.И. Курило, И.М. Жарский

Белорусский государственный технологический университет, Минск

helb@yandex.ru

Как известно, промышленные отходы химических производств, как правило, обогащены отдельными элементами по сравнению с усредненным содержанием этих элементов в земной коре в большей степени. Поэтому вовлечение в хозяйственный оборот в качестве вторичного сырья отходов производства и потребления обеспечивает эффективное решение задач ресурсосбережения и охраны окружающей среды. Это касается, в первую очередь, невозобновляемого минерального сырья, в том числе, промышленных отходов, содержащих цветные и редкоземельные металлы. В некоторых случаях переработка отходов с целью выделения ценных компонентов значительно продуктивнее, чем добыча их из руд.

К таким ценным компонентам относятся соединения ванадия, содержание которого в земной коре незначительно и оценивается в 0,02%. Главным источником ванадия являются железные руды, в которых содержание ванадия колеблется от 0,1 до 0,2%. Хотя запасы ванадия в мире достаточно высоки, он относится к редким металлам. Это объясняется отсутствием рудных месторождений, содержащих более 1–2% ванадия и обеспечивающих рентабельность его добычи.

Среди источников вторичного ванадиевого сырья важное место занимают твердые отходы сжигания мазутов на энергетических установках ТЭС, а также отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК) сернокислотного производства. Содержание оксида ванадия (V) в отходах ТЭС в среднем составляет 5–15%, а в отработанных катализаторах 5–10%. Для этого вида отходов не требуются затраты на добычу и обогащение, что необходимо при переработке минерального сырья. Затраты на переработку ОВК и выделение содержащихся в них ванадийсодержащих компонентов в 2–3 раза меньше затрат на их добычу, обогащение минерального сырья и его последующую переработку. Расход топлива на переработку снижается на 10–40%, а удельные капиталовложения – на 30–50%. В целом это огромный резерв повышения эффективности добычи ценного сырья. Кроме того, использование традиционных технологий добычи и переработки рудного сырья приводит к образованию огромных объемов вторичных ресурсов и отходов производства, являющихся техногенными загрязнителями окружающей среды соединениями ванадия. Ванадийсодержащие вещества токсичны: токсическая доза для человека составляет 0,25 мг, летальная – 2–4 мг, для V_2O_5 предельно допустимая концентрация в воздухе – 0,1–0,5 мг/м³. Соединения ванадия могут поражать органы дыхания, пищеварения, систему кровообращения и нервную систему, а также вызывать воспалительные и аллергические заболевания кожи.

На ряде предприятий Республики Беларусь, занимающихся производством серной кислоты, широко используются ванадиевые катализаторы (ВК) типа сульфованадата на силикагеле. Срок службы катализаторов составляет 1–2 года на верхних полках контактного аппарата и 4–5 лет – на нижних полках. Общее потребление катализатора на одном предприятии Республики Беларусь составляет 100 тонн в год.

Существующие в настоящее время различные физико-химические методы переработки ОВК условно можно разделить на пирометаллургические и гидрометаллургические. К проблемам пирометаллургических методов следует отнести необходимость использования 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 многократный цикл использования рабочих растворов.

Усредненный состав ОВК, образующихся на ОАО «Гродно-Азот», установленный на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610 LV, оснащенный системой элементного анализа EDX JED-2201, в пересчете на оксиды выражается 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 – соединения углерода.

Как показали проведенные исследования, в составе ОВК в значительных количествах присутствует сера и кислород, и, вследствие этого, металлы, входящие в состав катализатора (K, Al, Ca, Fe, Cu, Zn), находятся в основном в виде сульфатов и полисульфатов, хорошо растворимых в воде. V_2O_5 может входить в состав ОВК как в чистом виде, так и в виде ванадатов перечисленных металлов. Частично восстановленный V_2O_5 также может находиться в виде сульфата ванадила VOSO_4 . Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что состав ОВК представлен главным образом нерастворимыми и плохо растворимыми соединениями (SiO_2 , V_2O_5). Наличие V_2O_5 , кислотного оксида в составе ОВК обуславливает кислую среду при их растворении в воде, то с точки зрения экономики более целесообразно использовать не щелочное, а кислотное выщелачивание ОВК.

Проведенные ранее исследования [1] позволили предложить следующую схему переработки ОВК: 1) измельчение ОВК; 2) растворение ОВК в воде при Т:Ж = 1:5; 3) восстановительное выщелачивание при Т:Ж = 1:5; 4) отделение твердого остатка после выщелачивания; 5) термогидролитическое выделение соединений ванадия (V) из растворов с предварительным окислением соединений ванадия до степени окисления +5; 6) отделение V_2O_5 от раствора.

Для оптимизации данной схемы переработки был проведен ряд исследований.

Растворы, полученные после выщелачивания ванадийсодержащего сырья, в зависимости от способа выделения одновременно могут содержать различные соединения ванадия (2+, 3+, 4+, 5+). Для извлечения ванадия из растворов в виде товарного продукта – пентаоксида ванадия или солей ванадия – необходимо обеспечить окисление ванадия до V^{5+} . Далее выделение пентаоксида ванадия из растворов осуществляется достаточно полно при кипячении его насыщенных растворов. Окисление различных валентных форм ванадия до +5 осуществляется достаточно просто. Основной проблемой при выделении пентаоксида ванадия из ОВК является его полное выделение из композиции катализатора, что затруднено из-за ограниченной растворимости V_2O_5 .

Экспериментальные исследования показали, что на растворимость V_2O_5 в значительной мере влияет кислотность среды. Максимальная растворимость V_2O_5 достигается в сильнокислой среде ($\text{pH} \ll 1$) и составляет 5,8 г/дм³. Для подкисления использовали серную кислоту, введение которой в растворы выщелачивания существенно не влияет на их ионный состав и приводит к образованию сульфатов ванадила (VOSO_4), более растворимых в водных растворах, чем V_2O_5 . Растворимость ОВК за счет этого также увеличивается и составляет 53–54% (масс.) вместо 35–37,5% (масс.) при растворении в воде.

Установлено, что дисперсность ОВК в значительной мере влияет на степень выделения соединений ванадия из них [1]. Поэтому в схему переработки введена ультразвуковая обработка растворов первичного выщелачивания. Дисперсность частиц растворов выщелачивания после обработки ультразвуком увеличивается и составляет 50–250 нм по сравнению с 1000–1500 нм для образцов, измельченных на шаровой мельнице. Наложение ультразвукового поля способствует увеличению скорости растворения ОВК более чем в 40 раз по сравнению с необработанными

ультразвуком образцами, общая потеря массы ОВК увеличивается с 35–37,5% (масс.) до 58–60% (масс.), степень извлечения ванадийсодержащих соединений увеличивается до 90% (масс.).

Поскольку перевод ванадия в другие, более растворимые валентные формы (степень окисления ванадия <5) приводит к интенсификации процесса выщелачивания, то с этой целью проводилось изучение дополнительного восстановительного (вторичного) выщелачивания соединений ванадия из ОВК с использованием различных восстановителей: щавелевой кислоты, тиосульфата и сульфита натрия, серы, диоксида серы и сульфата гидразония.

Использование различных восстановителей в процессе вторичного выщелачивания приводит к разной степени выделения соединений ванадия из ОВК.

Установлено, что при введении в растворы выщелачивания V_2O_5 из ОВК солей гидразония наблюдается процесс активного окисления ионов $N_2H_5^+$, сопровождающийся выделением газообразного азота. Растворы приобретают ярко-голубое окрашивание, что характерно для соединений ванадия (IV). Использование сульфата гидразония в качестве восстановителя в растворах выщелачивания позволяет достичь наиболее высокой степени выделения соединений ванадия из ОВК по сравнению с другими восстановителями. Однако из-за высокой токсичности гидразина и его соединений не рекомендуется их использование в промышленных масштабах.

Более предпочтительным восстановителем в процессе переработки ОВК является сульфит натрия. Оптимальным для восстановления является содержание SO_3^{2-} в растворе в количестве 0,01 моль/дм³ и время восстановления до 45 минут. Увеличение содержания восстановителя в растворе и продолжительности процесса не приводит к росту растворимости, что объясняется протеканием процессов комплексообразования [2]. Этим же объясняется и уменьшение количества выделенных соединений ванадия при повышении концентрации сульфита натрия и увеличении продолжительности проведения процесса восстановления.

При использовании в качестве восстановителя диоксида серы возможность образования комплексов значительно снижается из-за отсутствия в растворах выщелачивания достаточного количества ионов натрия, поэтому при увеличении времени восстановления и количества восстановителя повышается и степень выделения соединений ванадия.

Таким образом, в результате проведенных исследований предложена следующая схема химической переработки ОВК: 1) измельчение ОВК; 2) растворение ОВК в воде при Т:Ж = 1:5, рН 1,2–1,3 и наложении ультразвукового поля (время обработки 5 мин) [1]; 3) восстановительное выщелачивание при Т:Ж = 1:5 в 0,01 М раствор Na_2SO_3 ; 4) отделение твердого остатка после выщелачивания; 5) термогидролитическое выделение V_2O_5 из растворов (с предварительным окислением соединений ванадия до степени окисления +5); 6) отделение V_2O_5 от раствора. Использование предложенного способа позволяет повысить степень извлечения V_2O_5 до 98% от его исходного содержания в ОВК. Остаточное количество V_2O_5 в твердых остатках ОВК после выщелачивания не превышает 0,28% от общей массы, что позволяет использовать их в различных промышленных производствах без каких-либо экологически неблагоприятных последствий. Кроме того, предложенный способ переработки позволяет решить проблемы ресурсосбережения и импортозамещения в промышленности Республики Беларусь.

Литература

1 Крышилович Е.В., Орехова С.Е., Курило И.И. Оптимизация процессов выделения соединений ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2011. – № 3. – С. 32–36.

2 Миролубов В.Р., Подвальная Н.В., Волков В.Л. Ионный состав серноокислых растворов ванадия (V) и растворимость в них поливанадатов // Журнал неорганической химии – Т. 50. – №1, Москва. – 2005. – С. 111–116.