

УДК 541.13: 621.357

## РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ДЕЗАКТИВИРОВАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

И.М.ЖАРСКИЙ, С.Е.ОРЕХОВА, И.И.КУРИЛО

Учреждение образования

«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

Минск, Беларусь

Более 70 % всех химических превращений веществ, а среди новых производств более 90 % осуществляется с помощью катализаторов. Объём мирового производства катализаторов составляет 500–800 тыс. т в год. При производстве серной кислоты контактными способом используют ванадиевые катализаторы (ВК). Ванадиевая контактная масса содержит в среднем 7 %  $V_2O_5$ . Срок службы катализаторов составляет от 1 до 5 лет. Только на ОАО «Гродно Азот», где для загрузки используется порядка 100 т ВК, ежегодно около 20 т катализатора теряет свою активность и подлежит замене. В настоящее время в Республике Беларусь нет производств, занимающихся переработкой дезактивированных ванадиевых катализаторов (ДВК), и их вывозят на переработку в РФ за счет собственных средств предприятий. Высокая стоимость и токсичность ванадия и его соединений обуславливают необходимость разработки высокоэффективной ресурсосберегающей экологически безопасной технологии переработки и утилизации ДВК.

Состав ДВК зависит от многих факторов: типа использованного катализатора; состава перерабатываемого сырья; качества газоочистки; места и длительности пребывания в контактном аппарате; длительности и условий хранения после выгрузки из контактного аппарата.

Методом электронной сканирующей микроскопии установлено, что в пересчете на оксиды усредненный химический состав ДВК, используемый 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. Рентгенофазовый анализ показал, что в состав ДВК входят:  $\alpha$ -кварц, а также сульфаты, полисульфататы и ванадаты вышеперечисленных металлов. Частично восстановленный ванадий находится в виде сульфата ванадила  $VOSO_4$ .

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

1) выщелачивание соединений ванадия и других водорастворимых компонентов из ДВК;

2) регенерация  $V_2O_5$  из растворов выщелачивания. Применение гидрометаллургического метода позволяет предотвратить образование токс-

сичных 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 ДВК в кислых, щелочных и восстановительных водных растворах. Проведенные исследования позволили предложить схему двухэтапного выщелачивания ДВК, которая включает:

- стадию выщелачивания водой всех водорастворимых компонентов ДВК. 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 °С приводит к образованию новых гидратированных в различной степени форм ванадия (V) и увеличению скорости его извлечения;

- стадию восстановительного выщелачивания. Использование восстановителей ( $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $N_2H_5^+$  и другие) позволяет получать соединения  $V^{3+}$  и  $VO^{2+}$ , более растворимые в водных растворах. Степень извлечения соединений ванадия при этом повышается в 2–3 раза.

Как показали проведенные исследования, отработанные растворы выщелачивания (pH = 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. 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, отработанные растворы выщелачивания обрабатывали окислителями (персульфатом аммония,  $H_2O_2$ , кислородом воздуха), либо подвергали анодной обработке. В результате этого соединения V(III) и V(IV) окисляются до соединений V(V), которые в кислых растворах легко гидролизуются. Установлено, что скорость гидролитического осаждения соединений V(V) значительно увеличивается при повышении температуры.

Методом СЭМ установлено, что состав осадков, полученных методом термогидролитического осаждения, зависит от способа получения предгидролизных растворов и температуры осаждения и содержит от 84 до 95 %  $V_2O_5$ .

Таким образом, проведенные исследования позволили предложить экологически безопасную ресурсосберегающую схему переработки ДВК, включающую:

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