

ПЕРЕРАБОТКА ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ КАК СПОСОБ СОХРАНЕНИЯ ИСЧЕРПАЕМЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

В.И. Янушевский, М.А. Осипенко

Научный руководитель доцент Е.В. Крышилович, доцент И.И. Курило

Белорусский государственный технологический университет,

г. Минск, Республика Беларусь

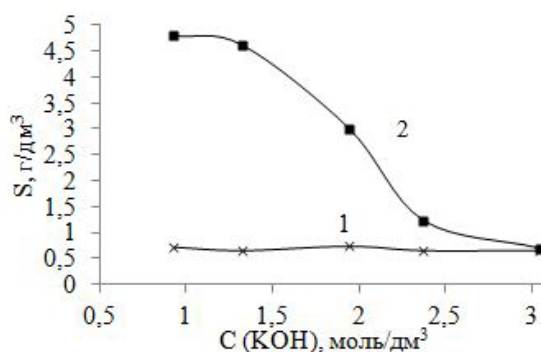
В странах СНГ основным природным сырьем для ванадиевой продукции являются титаномагнетитовые руды Качканарского месторождения (Россия), где концентрация оксида ванадия (V) составляет 0,14–0,17%. Из-за малого содержания ванадия в рудах и концентратах производство ванадия становится рентабельным только при извлечении большинства компонентов. В то же время, потенциальным источником вторичного ванадийсодержащего сырья являются отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК) сернокислотного производства, а также твердые продукты сгорания углеводородного сырья на тепловых электростанциях, концентрация ванадия в которых в 10–100 раз превышает его содержание в рудном сырье [5].

При использовании ванадийсодержащих отходов, в частности ОВК, в качестве сырья для извлечения ванадия не требуются затраты на его добычу и обогащение, что необходимо при переработке минерального сырья. Затраты на утилизацию содержащихся в ОВК полезных компонентов в 2–3 раза меньше затрат на их добычу, обогащение минерального сырья и его последующую переработку. Расход топлива снижается на 10–40%, а удельные капиталовложения – на 30–50%. В целом это огромный резерв повышения энергоэффективности.

Для увеличения степени извлечения V_2O_5 из ОВК в процессе выщелачивания и оптимизации условий его перехода в раствор, было проведено исследование растворимости ОВК в водных растворах КОН с концентрацией от 0,92 до 4,23 моль/дм³. Процесс проводили при постоянном перемешивании и термостатировании при 20 °С в течение 2 ч. Соотношение Т : Ж = 1 : 100.

Необходимо отметить, что свежеприготовленные растворы выщелачивания ОВК имели желто-оранжевую окраску, интенсивность которой зависела от концентрации щелочи. При старении растворов окраска менялась до бледно-зеленой, а со временем исчезала совсем. Это свидетельствует об образовании новых ионизированных форм соединений ванадия (IV).

Результаты гравиметрического и титриметрического методов анализа растворов выщелачивания ОВК представлены на рисунке 1. Гравиметрическим методом определяли общую потерю массы навески и, соответственно, общую растворимость, титриметрическим – содержание V_2O_5 в фильтрате.



1 – V_2O_5 ; 2 – ОВК

Рис.1. Растворимость ОВК в растворах КОН

Растворимость ОВК в щелочной среде при соотношении Т : Ж = 1 : 100 в 0,92–2М растворах КОН составила 4,6–4,8 г/дм³. При повышении концентрации щелочи до 3 моль/дм³ наблюдается уменьшение растворимости, что объясняется образованием малорастворимых основных солей и гидроксидов металлов, входящих в состав ОВК. При концентрациях КОН выше 3 моль/дм³ наблюдалось взаимодействие кремнезема со щелочью, что приводило к увеличению растворимости ОВК. Содержание соединений ванадия в фильтрате при увеличении концентрации КОН не изменялось и составляло в пересчете на V_2O_5 0,64 г/дм³. Это соответствует 85–87 мас.% от содержания V_2O_5 в навеске и технологическому вскрытию при данной степени измельчения ОВК.

Однако необходимо отметить, что использование щелочных растворов выщелачивания затрудняет дальнейшее выделение V_2O_5 из электролитов и приводит к существенному расходу реагентов на этой стадии. Поэтому представляется более целесообразным использование кислых растворов выщелачивания.

Известно, что перевод ванадия в другие, более растворимые формы (степень окисления ванадия <5) приводит к интенсификации процесса выщелачивания. С этой целью проводилось изучение восстановительного выщелачивания соединений ванадия из ОВК с использованием различных восстановителей.

Введение восстановителей в растворы выщелачивания (Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$, $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, $H_2C_2O_4$) в количестве 0,01–1,0 моль/дм³ приводит к увеличению степени выделения соединений ванадия до 60%. Наиболее предпочтительным восстановителем является сульфит натрия, поскольку его использование рентабельно, экологически безопасно и обеспечивает высокую степень извлечения V_2O_5 из растворов выщелачивания.

На основании анализа установленной гравиметрическим методом зависимости степени восстановления ванадийсодержащих компонентов сульфитом натрия в растворах выщелачивания ОБК от времени взаимодействия (рисунок 2) определено, что окислительно-восстановительный процесс сопровождается протеканием обратной химической реакции.

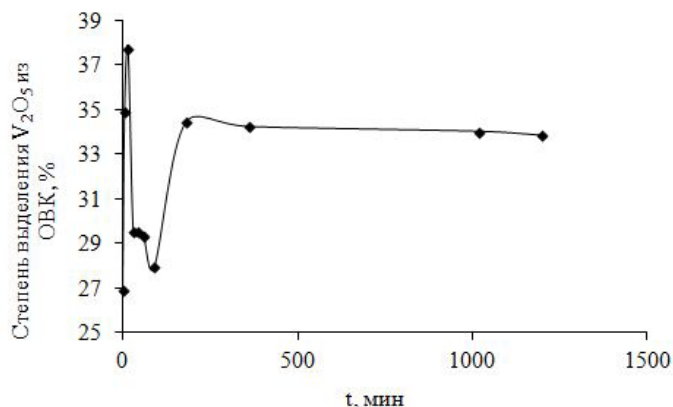


Рис. 2. Зависимость степени выделения ванадийсодержащих соединений из ОБК от времени (t) восстановительного выщелачивания сульфитом натрия

Таблица
Состав твердых остатков после выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ОБК растворами

Концентрация раствора Na ₂ SO ₃ , моль/дм ³	Элемент	Мас. %	Соединение	Мас. %
0,01	O	50,74	—	0,00
	V	2,88	V ₂ O ₅	5,14
	K	1,83	K ₂ O	2,20
	S	3,54	SO ₃	5,31
	Si	40,83	SiO ₂	87,35
0,05	O	51,53	—	0,00
	V	2,51	V ₂ O ₅	4,87
	K	1,54	K ₂ O	1,86
	S	3,24	SO ₃	4,87
	Si	41,17	SiO ₂	87,66
0,5	O	50,18	—	0,00
	V	2,99	V ₂ O ₅	5,91
	K	1,43	K ₂ O	1,72
	S	3,66	SO ₃	5,49
	Na	1,44	Na ₂ O	1,94
	Si	40,30	SiO ₂	84,94

Поскольку в состав ОБК входят сульфаты, то при использовании Na₂SO₃ не добавляется новых веществ, которые могут помешать процессу выделения V₂O₅ из него. Кроме того, сульфит натрия имеет невысокую стоимость, что делает его использование наиболее предпочтительным в процессе переработки ОБК.

На основании полученных экспериментальных данных предложен способ переработки ОБК типа, включающий предварительное измельчение ОБК, выщелачивание ванадийсодержащих соединений с последующим их окислением и выделением из раствора, отличающийся тем, что выщелачивание ванадийсодержащих соединений проводят при соотношении твердой и жидкой фаз T : Ж = 1 : 5 в две стадии: на первой стадии проводят кислотное выщелачивание H₂SO₄ при pH 1,2–1,3, и наложении ультразвукового поля в течение 5 мин, осадок отфильтровывают и сушат, на второй стадии проводят восстановительное выщелачивание отфильтрованного осадка раствором Na₂SO₃ с концентрацией 0,01 моль/дм³ при температуре 20–25 °С в течение 5–15 мин, полученный осадок отфильтровывают и сушат, фильтраты после кислотного и восстановительного выщелачивания объединяют, полученный предгидролизный раствор окисляют H₂O₂ или (NH₄)₂S₂O₈ и проводят термогидролитическое выделение ванадийсодержащих соединений. Общая степень извлечения ванадийсодержащих соединений – до 98% [1, 2].

Литература

1. Жарский И.М., Орехова С.Е., Курило И.И., Крышилович Е.В. // Свиридовские чтения. 2011. Вып. 7. С. 50–57.
2. Крышилович Е.В., Орехова С.Е., Курило И.И. // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2011. № 3. С. 32–36.