

К.І. Кукурузенко, А.Н. Нікіфорова, О.О. Пасенко, О.В. Кожура

## ВИЛУЧЕННЯ ВАНАДІЮ З ВІДПРАЦЬОВАНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ СИНТЕЗУ СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Досліджено процеси кислотного вилуговування та термогідролітичного осадження ванадію при переробленні відпрацьованих каталізаторів сірчано-кислотного виробництва марки СВД. Встановлено, що при 20°C розчинність ванадію в сольових розчинах, які утворюються при вилуговуванні, сильно зростає з підвищенням концентрації сірчаної кислоти. В умовах термогідролітичного осадження при 90–95°C, розчинність сполук ванадію зменшується, також зменшується її залежність від концентрації сірчаної кислоти. Для каталізаторів марки СВД залежність відмінності у розчинності ванадію при низьких і високих температурах дозволяє повертати на стадію вилуговування розчини після операції осадження. Показано можливість виконання стадії осадження без корегування кислотності. При надлишковій концентрації  $H_2SO_4$  50 г/л досягається максимальна відмінність у розчинності ванадію на стадіях вилуговування та термогідролізу. Фільтрати цих операцій циклічно використовували при вилуговуванні та осадженні з одержанням ванадієвих концентратів, що містять мінімальну кількість домішок при збереженні високої технологічності показників стадії фільтрування. Досягнуті вилучення ванадію при циклічному використанні розчинів – 85–90%. Вміст пентаоксиду ванадію у концентратах – 90%.

## Вступ

Промисловість України є активним споживачем ванадію та його сполук. Основними галузями використання ванадію є каталізатори та інгібітори у хімічних процесах, та легуючі добавки до спеціальних видів сталей у металургії. Для цих потреб практично весь ванадій в Україні імпортується. Власні розвідані ванадієві руди України бідні і, з екологічних та економічних причин, їх перероблення не виконується [1]. В таких умовах важливе значення отримують процеси вилучення ванадію із вторинної сировини, промислових відходів і напівпродуктів перероблення руд інших металів.

Структура споживання ванадію промисловістю України є сприятливою для повернення частини його у використання шляхом перероблення відпрацьованих ванадієвих каталізаторів (ВВК) і, в першу чергу, відпрацьованих каталізаторів сірчано-кислотного виробництва. Вміст ванадію в них на порядок більше ніж в рудній сировині і сягає 3,0–3,6% [2]. Щорічно таких відходів на хімічних підприємствах утворюється від 600 до 1000 т. Внаслідок високої токсичності сполук ванадію, жорстких екологічних вимог до захоронення забруднених ним відходів та у зв'язку з відсутністю раціональної технології утилізації, підприємства вимушені зберігати їх на своїх складах [3]. Обсяги, таким чином, накопичених

відходів складають за різними оцінювання від 5 до 10 тис. т. Виходячи з цього, розробка раціональної технології утилізації ВВК є актуальною.

Серед численних способів вилучення ванадію із вторинної сировини основна увага приділяється кислотному вилуговуванню у водному середовищі [4]. У випадку утилізації ВВК таким способом в розчині вилуговування переходить 80–90% ванадію у вигляді сполук ванадію(V) інше – ванадію(IV). Окиснення V(IV) до

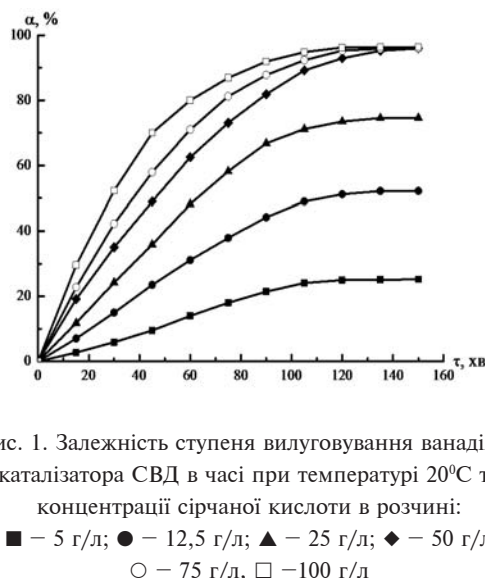


Рис. 1. Залежність ступеня вилуговування ванадію з каталізатора СВД в часі при температурі 20°C та концентрації сірчаної кислоти в розчині:  
 ■ – 5 г/л; ● – 12,5 г/л; ▲ – 25 г/л; ◆ – 50 г/л;  
 ○ – 75 г/л, □ – 100 г/л

V(V) вимагає значно менших витрат реагентів, ніж процес відновлення V(V) до V(IV). Подальше перероблення розчинів вилуговування, незалежно від ступеня окиснення ванадію, зазвичай, передбачає осадження його малорозчинних сполук. Сполуки ванадію(V) осаджують термогідролізом у вигляді солей декаванадієвої кислоти, розчинність якої мінімальна при рН=1,8–2,0. Досягнення необхідної кислотності супроводжується витратою лужних реагентів і забрудненням розчинів сторонніми катіонами. Після осадження, розчини містять солі калію та залишкові концентрації ванадію, які перевищують рівні ГДК. Такі розчини потребують додаткових операцій знешкодження залишків ванадію та утилізації сполук калію.

Зменшення об'ємів викидів, що потребують утилізації, можливе шляхом повернення термогідролітичних розчинів на стадію вилуговування. При цьому зменшуються вимоги до повноти осадження ванадію, а термогідроліз можна завершувати при нижчих значеннях рН. Температурна залежність розчинності сполук ванадію в кислих розчинах є зворотною, а залежність розчинності від концентрації кислоти при високих температурах слабка. Виникає можливість взагалі відмовитися від введення лугів при термогідролізі розчинів вилуговування та запобігти забрудненню їх сторонніми катіонами. Тобто, виконувати вилуговування сировини при низьких та осаджувати ванадій при високих температурах без внесення додаткових реагентів.

Метою дослідження було встановлення технологічних параметрів та меж застосування зазначених операцій вилуговування та осадження ванадію для переробки ВВК.

#### Методика експерименту

В експериментах використовували реактиви кваліфікації не нижче „х.ч.” та дистильовану воду. Дослідження здійснювали з використанням в якості сировини відпрацьованих ванадієвих каталізаторів марки СВД сірчаноокислотного цеху ДП «Схід ГЗК» наступного складу (%): V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

– 6–7 ; K<sub>2</sub>O – 9–10; SiO<sub>2</sub> – 56–62; CaO – 2–3; (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – не більше 5 ; SO<sub>3</sub> – 18–19.

Зразки ВВК звільняли від сторонніх включень, подрібнювали та відбирали фракцію – 0,5 мм, матеріал усереднювали і висушували при 120°C до постійної маси.

Операції вилуговування та термогідролізу здійснювали у тригорлій колбі об'ємом 1 л, з механічною мішалкою. Вал мішалки пропущено через зворотний холодильник. Через одне із горл був вставлений термометр контролю температури, інше використовувалось для завантаження матеріалів і відбору проб. Колбу розміщували у рідинному термостаті, що підтримував температуру ±0,5°C в діапазоні від 20 до 95°C. Частота обертання валу мішалки була постійною – 400 об./хв.

Для вилуговування в реактор вносили 100 г каталізатора, розраховану кількість сірчаної кислоти та води. З метою окиснення сполук ванадію(IV) в розчин вносили діоксид марганцю в співвідношенні Mn(IV)/V(IV)=2. По завершенню вилуговування одержані суспензії фільтрували, осад основи каталізатора промивали, просушували протягом двох годин при 120°C та визначали вміст ванадію в ньому. Одержані фільтрати використовували для вивчення операції осадження.

Термогідролітичне осадження сполук п'ятивалентного ванадію з розчинів вилуговування виконували при температурі 90°C з додаванням затравки декаванадієвої кислоти. В процесі вилуговування та осадження відбирали пробу суспензії, відфільтровували її та аналізували фільтрат на вміст ванадію.

Аналіз розчинів виконували методом оксидиметричного титрування [5].

#### Результати роботи

Розчинність сполук ванадію(V) в кислих розчинах залежить від концентрації сірчаної кислоти, температури та сольового складу розчину. Для встановлення впливу зазначених параметрів на стадії вилуговування та осадження

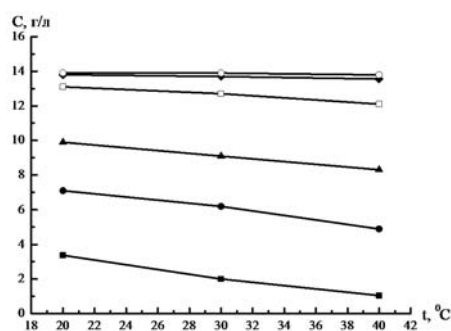


Рис. 2. Залежність концентрації ванадію(V) від температури вилуговування, при концентрації сірчаної кислоти в розчині: ■ – 5 г/л; ● – 12,5 г/л; ▲ – 25 г/л; ◆ – 50 г/л; ○ – 75 г/л, □ – 100 г/л

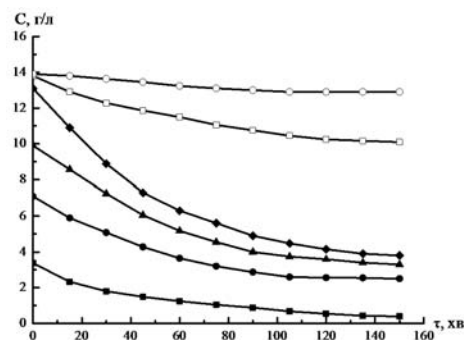


Рис. 3. Залежність залишкової концентрації ванадію при термогідролізі в часі при температурі 90°C та концентрації сірчаної кислоти в розчині: ■ – 5 г/л; ● – 12,5 г/л; ▲ – 25 г/л; ◆ – 50 г/л; ○ – 75 г/л, □ – 100 г/л

ванадію визначали час досягнення рівноваги в цих процесах.

На рис. 1 надана залежність ступеня вилуговування ванадію із каталізатора СВД в часі при різних концентраціях сірчаної кислоти.

З підвищенням концентрації сірчаної кислоти ступінь вилуговування збільшується, а час досягнення рівноваги зменшується. Максимальне вилучення ванадію, у всіх випадках, досягається протягом близько двох годин. При подальших дослідженнях термодинамічних параметрів операцію вилуговування проводили протягом трьох годин.

Розчинність сполук п'ятивалентного ванадію залежить від температури, кислотності та сольового складу розчину. Залежно від типу, ВВК містять у своєму складі промотори, основним з яких є сульфат калію до якого додають сульфати натрію, рубідію або цезію. При вилуговуванні солі-промотори переходять у розчин. Відповідно розчинність ванадію при вилуговуванні є функцією складу каталізатора, вплив на неї температури зі зміною сольового складу розчину також може носити індивідуальний характер. На рис. 2 надана залежність концентрації ванадію від температури вилуговування та кислотності при постійному співвідношенні Т:Р.

Обернена залежність розчинності сполук ванадію(V) від температури в технологічних розчинах зберігається, при цьому зі збільшенням кислотності вона послаблюється. Максимальна розчинність спостерігається при мінімальних температурах вилуговування.

Для осадження ванадію із розчинів вилуговування використовували термогідроліз. На рис. 3 показана залежність залишкової концентрації ванадію у розчинах різної кислотності у часі.

З підвищенням концентрації сірчаної кислоти залишкова концентрація ванадію збільшується. Максимальне вилучення ванадію, у всіх випадках, досягається протягом близько двох годин. При подальших дослідженнях термодинамічних параметрів операцію термогідролізу проводили протягом трьох годин.

Основним параметром, який впливає на розчинність ванадію при вилуговуванні та термогідролізі є кислотність. При циклічному використанні розчинів в них відбувається накопичення солей лужних металів, що також впливає на вміст ванадію в розчині. На рис. 4 представлена залежність концентрації ванадію від концентрації сірчаної кислоти при використанні послідовних циклів вилуговування-термогідролізу. Зі збільшенням концентрації солей розчинність ванадію послідовно зменшується та досягає постійних значень після третього циклу, що може бути пов'язано, як з насиченням розчину по солям, так і зменшенням впливу збільшення їх концентрації.

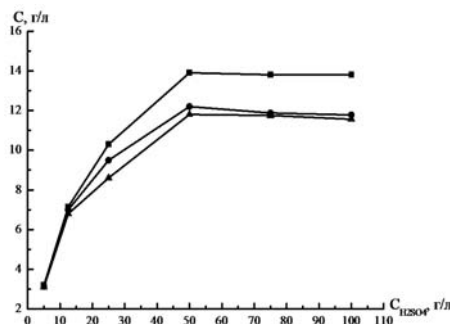


Рис. 4. Залежність розчинності ванадію від концентрації  $H_2SO_4$ : ▲ – перший цикл вилуговування; ● – другий цикл; ■ – третій цикл

Після кожної операції вилуговування одержані фільтрати піддавали термогідролізу без введення лугу для корегування кислотності розчинів. Фільтрати термогідролізу повертали на наступний цикл вилуговування. На рис. 5 надана залежність залишкової концентрації ванадію від кислотності розчинів.

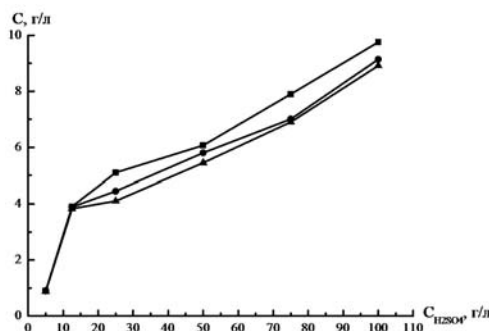


Рис. 5. Залежність концентрації ванадію в термогідролізованому розчині від його кислотності: ▲ – перший цикл вилуговування; ● – другий цикл; ■ – третій цикл

Зі збільшенням вмісту солей при циклюванні розчинів спостерігається зменшення залишкової концентрації ванадію у фільтратах термогідролізу.

При запропонованому способі ведення операцій розчинення та осадження, залишкова концентрація ванадію після термогідролізу визначає ємність розчину на стадії вилуговування. Різниця між концентрацією ванадію в розчині вилуговування та фільтратах термогідролізу відповідає за продуктивність циклу процесу. На рис. 6 показана залежність різниці у концентраціях ванадію в розчинах вилуговування та термогідролізу від їх кислотності по циклах процесу.

Залежність має екстремальний характер. Максимальна ємність розчину з ванадію досягається при кислотності розчину в діапазоні 50–

55 г/л. Наявність екстремуму пов'язана зі зменшенням впливу температури на розчинність сполук ванадію в сильно кислих розчинах.

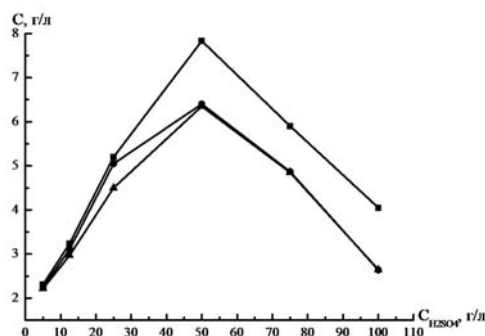


Рис. 6. Залежність ємності розчину від концентрації сірчаної кислоти: ▲ – перший цикл вилуговування; ● – другий цикл; ■ – третій цикл

Здійснення циклів вилуговування термогідролітичним розчином в збільшеному лабораторному масштабі показало високу технологічність процесу. Використання оборотних розчинів дозволяє вилучити 85–90% ванадію. Осад продукту термогідролізу легко фільтрується, промивається та має високу насипну масу. Прожарювання його при температурі 500°C дозволяє одержати 95% концентрат V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### Висновок

Досліджено розчинність ванадію в розчинах сірчаної кислоти при різних температурах в процесі його вилуговування з каталізаторів типу СВД та у процесах термогідролітичного осадження. Показано, що зростання розчинності ванадію при збільшенні кислотності розчинів більше при низькій температурах та менші – при високих. Накопичення сульфатів лужних металів при циклічному використанні розчинів вилуговування–термогідролізу веде до зменшення розчинності ванадію у всьому діапазоні кислотностей.

Показана висока ефективність процесу перероблення каталізатора, яка складається із операцій вилуговування та термогідролізу при циклічному використанні оборотних розчинів без корегування їх кислотності.

При концентраціях сірчаної кислоти 50–55 г/л, співвідношенні Т:Р=1:5, температурі вилуговування 20–25°C та термогідролізу – 90–95°C за умов циклічного ведення процесу, досягнуті вилучення ванадію складають 85–90% у концентрат, що містить 95% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Колобов Г.А., Иващенко В.И. Извлечение редких металлов из отработанных катализаторов / Технологии и

оборудование для утилизации трудноперерабатываемых отходов цветной металлургии. – Донецк: ДонИЦМ, 1995. – С.116-128.

2. Жуковский, Т.Ф. Ресурсосберегающая технология получения ванадия из отработанных катализаторов сернокислотного производства // Экология – образование, наука и промышленность: материалы международной научно-методической конф. – Белгород: БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2002. – С.58-67.

3. Комплексная утилизация отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства./ Терлихбаева А.М., Фильцев, Ю.Н., Козлов В.А. и др. // Комплексное использование минерального сырья. – 1994. – № 3 (183). – С.87.

4. Khorfan S., Wahoud A., Reola I. Recovery of vanadium pentoxide from spent catalysts used in the manufacture of sulphuric acid // Periodica polytechnica ser. chem. eng. – 2001. – Vol.45. – P.131-137.

5. Музгин В.Н., Хамзина Л.Б. Аналитическая химия ванадия. – М.: Наука, 1981 – 245 с.

Надійшла до редакції 4.06.2014

#### VANADIUM EXTRACTION FROM SPENT CATALYSTS FOR THE SYNTHESIS OF SULFURIC ACID

K.I. Kukuruzenko, A.Y. Nikiforova, O.O. Pasenko, O.V. Kozhura

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

The processes of vanadium acid leaching as well as vanadium thermo-hydrolytic precipitation were considered for the case of the treatment of spent SVD catalysts for the manufacture of sulfuric acid. It was established that the solubility of vanadium at 20°C in a salt solutions which are formed by leaching increases substantially with an increase in the concentrations of sulfuric acid. Under the conditions of the thermo-hydrolytic precipitation at 90–95°C, the solubility of vanadium decreases; the dependence of the vanadium solubility on the sulfuric acid concentration becomes less pronounced. The difference in vanadium solubility at low and high temperatures for the SVD catalysts allows recovering solutions to the leaching stage after the precipitation. It is possible to carry out the precipitation stage without adjusting the acidity level. The maximum difference in vanadium solubility between the leaching and thermo-hydrolytic stages is achieved at the excess H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration of 50 g/L. The filtrates of these operations were cyclically used during leaching and precipitation, vanadium concentrates being obtained which contain a minimal amount of contaminants. In addition, high technological parameters remain at the filtration step. The achieved level of vanadium extraction is 85–90% when solutions are used cyclically. The content of vanadium pentoxide in concentrate is equal to 90%.

**Keywords:** catalyst; vanadium; leaching; thermo-hydrolysis; utilization.

#### REFERENCES

1. Kolobov G.A., Ivashchenko V.I., Izvlechenie redkih metallov iz otrabotannykh katalizatorov [Extraction of rare metals from spent catalysts]. In *Tehnologii i oborudovanie dlja utilizacii trudnopererabatyvaemykh othodov cvetnoj metallurgii* [Technologies and equipment for the utilization of churlish wastes of nonferrous-metals industry]. DonICM, Donetsk, 1995, pp. 116-128. (in Russian).

2. Zhukovskij, T.F., Resursosberegajushhaja tehnologija poluchenija vanadija iz otrabotannykh katalizatorov sernokislotnogo proizvodstva [Resource-saving technology of vanadium production from the spent catalysts of sulfuric acid production]. *Pro-*

ceedings of the international scientific conference «*Ekologija – obrazovanie, nauka i promyshlennost*». Russia, Belgorod, 2002, pp. 58-67. (in Russian).

3. Terlihaeva A.M., Fil'cev, Ju.N., Kozlov V.A. Kompleksnaja utilizacija otrabotannyh vanadievych katalizatorov sernokislologo prizvodstva [Integrated utilization of the spent vanadium catalysts of sulfuric acid production]. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ja*, 1994, vol. 183, no. 3, p. 87. (in Russian).

4. Khorfan S., Wahoud A., Reola I. Recovery of vanadium pentoxide from spent catalysts used in the manufacture of sulphuric acid. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 2001, vol. 45, pp. 131-137.

5. Muzgin V.N., Hamzina L.B., *Analiticheskaja khimija vanadija* [Analytical chemistry of vanadium]. Nauka, Moscow, 1981. 245 p. (in Russian).