

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

НІКІФОРОВА АННА ЮРІЇВНА

УДК 661.888.1:66.061.34

**ОДЕРЖАННЯ СПОЛУК ВАНАДІЮ ІЗ ВІДПРАЦЬОВАНИХ
КАТАЛІЗАТОРІВ ВИРОБНИЦТВА СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ**

05.17.01 – технологія неорганічних речовин

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дніпро – 2021

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано на кафедрі технології неорганічних речовин та екології в Державному вищому навчальному закладі «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, доцент
Кожура Олег Вікторович,
Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет»,
доцент кафедри технології неорганічних речовин та екології

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Суворін Олександр Вікторович,
«Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля», завідувач кафедри хімічної інженерії та екології

кандидат технічних наук, доцент
Масалігіна Наталія Юрївна,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
доцент кафедри біотехнології, біофізики та аналітичної хімії

Захист відбудеться 05 травня 2021 року о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.02 при Державному вищому навчальному закладі «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 8, аудиторія 132.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 8, кімната 350.

Автореферат розіслано «01» квітня 2021 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради

Н.П. Макаrenchенко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Промисловість України імпортує близько 5000 т/рік ванадію у вигляді ферованадію для легування сталей та близько 50 т/рік пентаоксиду ванадію для потреб хімічної галузі. Власні ванадієві руди України є бідними тому, з екологічних та економічних міркувань, їх переробка відсутня. У таких умовах стратегічне значення для вітчизняної промисловості набувають технології одержання ванадію із вторинної сировини: золи теплових електростанцій, відходів титанового, глиноземного і ферованадієвого виробництва, відпрацьованих каталізаторів синтезу сірчаної кислоти тощо. Переробка таких відходів не вимагає енергозатратних операцій видобутку і збагачення, а вміст ванадію в них у десятки разів перевищує вміст у сировині природного походження.

Хімічна промисловість України виробляє значні об'єми сірчаної кислоти з використанням для конверсії SO_2 ванадієвих каталізаторів. Після відпрацювання ці каталізатори, що містять до 7 % мас. V_2O_5 , є джерелом дефіцитного ванадію, промоторів каталітичної активності на основі сульфатів лужних металів, а також носія, яким виступають кристобаліти з розвиненою поверхнею. Елементний склад та пористість природних діатомітів окремих родовищ робить їх незамінними для нанесення активної каталітичної маси із твердих розчинів пентаоксиду ванадію у піросульфаті калію при формуванні каталізаторів конверсії SO_2 .

З іншого боку, відпрацьовані ванадієві каталізатори (ВВК) виробництва сірчаної кислоти в хімічній промисловості України є основним джерелом забруднення довкілля сполуками ванадію. При складуванні, переробці чи похованні ВВК виникає значна екологічна небезпека потрапляння піросульфатів лужних металів у довкілля. Крім основних компонентів, які мають економічну цінність, каталізатори часто містять домішки високотоксичного арсену. Присутність сполук арсену в носії каталізатора нівелює його цінність та перетворює кристобаліти у токсичний відхід.

Унаслідок високої токсичності складових ВВК, жорстких екологічних вимог до поховання забруднених ванадієм і арсеном відходів та через відсутність в Україні раціональної технології утилізації ВВК, підприємства змушені зберігати подібні відходи на власних складах. Нині в Україні вже накопичено від 3 до 5 тис. т токсичних ванадійумісних відходів з щорічним приростом близько 300 т.

Завдання безпечної утилізації ВВК може бути вирішене за рахунок створення технології, яка забезпечить комплексну переробку всіх складників при достатній економічній ефективності. Нині такі промислово впроваджені технології в Україні відсутні.

Таким чином, розробка технології комплексної переробки ВВК синтезу сірчаної кислоти, яка вирішить завдання розширення сировинної бази ванадію і зниження екологічного навантаження на довкілля є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано відповідно до планів науково-дослідних робіт ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», у рамках держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «Розробка наукових основ і нових технологій тонкого неорганічного синтезу, мінеральних добрив та ресурсозбереження» (2011–2015 рр. номер держреєстрації 0111U001123), «Розробка

нових методів отримання мінеральних добрив, неорганічних наноматеріалів, рідкісноземельних елементів та переробка промислових відходів» (2016–2020 рр. номер держреєстрації 0111U001123), де дисертант був виконавцем.

Мета та завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка технології комплексної переробки ВВК виробництва сірчаної кислоти з одержанням сполук ванадію і знешкодженням токсичних домішок.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі завдання:

1. На основі хімічного та фазового складу сировини підібрати реагенти та визначити вплив їх концентрацій, температури, співвідношення рідкої та твердої фази на ступінь вилуговування ванадію з відпрацьованих каталізаторів виробництва сірчаної кислоти.

2. Запропонувати шляхи очищення розчинів вилуговування від домішок. Дослідити вплив основних технологічних параметрів на повноту осадження сполук арсену. Встановити умови максимального вилучення домішок із технологічних розчинів.

3. Дослідити процеси підготовки розчинів до виділення із них сполук ванадію та супутніх сульфатів лужних металів. Установити залишкову концентрацію ванадію в розчинах вилуговування після осадження сполук ванадію та їх концентратів.

4. Розробити принципову технологічну схему комплексної переробки ВВК та здійснити економічну оцінку запропонованої технології.

Об'єкт досліджень – фізико-хімічні процеси переробки відпрацьованих ванадієвих каталізаторів виробництва сірчаної кислоти.

Предмет досліджень – закономірності процесів вилуговування, розділення, осадження цільових компонентів та домішок при переробці відпрацьованих ванадієвих каталізаторів виробництва сірчаної кислоти.

Методи досліджень. У процесі виконання експериментальних досліджень було використано: об'ємні методи аналізу для визначення вмісту ванадію та сульфатів у розчинах, вихідній сировині та продуктах переробки ВВК; фотометричні методи для визначення вмісту арсену в розчинах, вихідній сировині, відходах та в нерозчинному залишку вилуговування; рентгенофазовий аналіз для встановлення фазового складу сировини та ванадієвих концентратів; спектрофотометричний аналіз ванадійумісних розчинів; атомно-абсорбційний метод визначення концентрацій іонів металів та феруму в сировині та водних розчинах; сканувальна електронна мікроскопія для дослідження поверхневої структури ВВК; термодинамічні розрахунки для дослідження розчинності в системі $\text{VO}_2^+-\text{Ca}^{+2}-\text{K}^+-\text{SO}_4^{2-}$. Теоретичні розрахунки і статистичну обробку експериментальних даних здійснено з використанням пакетів стандартних прикладних програм (MS Office, Statistica, OriginPro, Medusa-Hydra chemical equilibrium software).

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Запропоновано кінетичну модель ($k\tau = 1/5(1-\alpha)^{-5/3} - 1/4(1-\alpha)^{-4/3} + 1/20$) відновного вилуговування ванадію з відпрацьованих ванадієвих каталізаторів водними розчинами сірчаної кислоти та сульфур (IV) оксиду. Показано, що згідно з обраною кінетичною моделлю, швидкість вилучення ванадію визначається дифузією двох реагентів через шар нерозчинного продукту реакції. Визначено уявні

порядки реакції за іоном гідрогену та ванадил-катіоном, які склали 0,5 та 0,7, відповідно. Розраховано умовну енергію активації 49,2 кДж/моль.

2. Показано, що іони феруму(II) й арсену(III) можуть бути селективно окиснені гідроген пероксидом при $\text{pH}=2$ у присутності іонів ванадію(IV). Після селективного окиснення феруму(II) та арсену(III), нейтралізація розчинів ванадію(IV) до $\text{pH}=2,8$ дозволяє осадити і вивести до 80–90 % арсену у вигляді суміші рентгеноаморфних феруму(III) арсенату та гідроксиду зі зв'язуванням в осад до 10–15 % ванадію.

3. На основі термодинамічних розрахунків та експериментальних даних встановлено, що в присутності сульфатів лужних металів використання вапна для нейтралізації розчинів відновного вилуговування ВВК у діапазоні $\text{pH}=8,0\text{--}9,0$ при 60°C не супроводжується утворенням нерозчинних ванадатів кальцію. Нейтралізація вапном дозволяє досягти вилучення із розчинів арсенат-іонів до рівнів нижче ГДК.

4. Установлено кінетичні параметри окиснення ванадію(IV) киснем у розчинах вилуговування ВВК при $\text{pH}=8,0\text{--}9,0$ у присутності гідроксиду кальцію. Показано, що гіпс інгібує процес окиснення ванадію(IV), а сполуки феруму(III) виступають каталізаторами процесу. Уявний порядок реакції за ванадієм та киснем – перший, за іонами феруму(III) 0,9, за іоном гідрогену $-0,2$. Умовна енергія активації 61,8 кДж/моль відповідає кінетичному контролю процесу.

Практичне значення одержаних результатів. На підставі теоретичних розрахунків і експериментальних досліджень розроблено технологію комплексної переробки відпрацьованих ванадієвих каталізаторів синтезу сірчаної кислоти. Розроблена технологія пройшла успішні дослідно-промислові випробування на ТОВ «МЕТАЛ СИНТЕЗ» (Запоріжжя). Одержані дослідні зразки концентрату на основі ванадату кальцію, діатоміту та сульфату калію. З концентратів алюмотермічним методом одержано ферованадій марки ФВд 50У0,3 (ГОСТ 27130-94, ISO 5451-80). Новизну запропонованої технології підтверджено патентами України.

Особистий внесок здобувача полягає в систематизації науково-технічної інформації за темою дисертаційної роботи, плануванні та виконанні експериментальних і теоретичних досліджень, аналізі отриманих результатів і формулюванні висновків, а також у проведенні дослідно-промислових випробувань. Постановку завдань, вибір об'єктів досліджень, інтерпретацію й узагальнення отриманих результатів здійснено разом з науковим керівником, к.х.н. доц. Кожурою О.В.

Апробація результатів дисертації. Основні результати наукових досліджень оприлюднено на VI, VII Міжнародних науково-технічних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, ДВНЗ УДХТУ, 2013–2015); V Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, НТУУ КПІ, 2014); Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми хімії і хімічної технології» (Київ, КНУ ім. Тараса Шевченка, 2014); VI Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання» (Харків, Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2014); VII Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (Дніпропетровськ, ДВНЗ УДХТУ, 2015); Всеукраїнській

науково-практичній конференції «Майбутній науковець» (Сєвєродонецьк, СНУ ім. Володимира Даля, 2016).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 15 наукових праць, у тому числі 5 статей у наукових фахових виданнях, тези 8 доповідей наукових конференцій, 2 патенти України на винахід.

Структура дисертації та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, переліку використаної літератури та додатків. Повний обсяг дисертації становить 158 сторінок друкованого тексту, з них 137 сторінок основного тексту, 20 таблиць, 49 ілюстрацій, список використаних джерел (150 найменувань), 2 додатки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи; сформульовано мету роботи, завдання, об'єкти і методи досліджень; представлено наукову новизну та практичне значення, особистий внесок автора при виконанні, апробації і реалізації результатів досліджень; показано зв'язок роботи з науковими програмами; наведено дані про публікації, обсяг і структуру роботи.

Розділ 1 присвячено аналізу сировинної бази ванадію, показано, що через відсутність в Україні власної мінеральної бази, при високому попиті на ванадій, набуває актуальності використання вторинних ресурсів. Доступним в Україні джерелом ванадію є ВВК виробництва сульфатної кислоти. Високий вміст сульфатів лужних металів виключає пірометалургійні методи переробки цієї сировини. Порівняння способів переробки свідчить, що для утилізації основних компонентів ВВК найбільш доцільно ванадій вилуговувати розбавленими розчинами сірчаної кислоти. Аналіз методів вилучення високотоксичного арсену з ванадієвих розчинів дає підстави стверджувати, що вони є або складними, або витратними. Через одночасну присутність домішок арсену і феруму в розчинах вилуговування ВВК найбільш доцільно вилучати арсен шляхом осадження малорозчинного феруму(III) арсенату. Дані з вилучення ванадію з розчинів свідчать, що порівняно з екстракцією та іонним обміном, методи осадження спрощують апаратне оформлення і зменшують кількість стадій комплексної переробки ВВК. Зроблено висновок, що одержання сполук ванадію з ВВК конверсії SO_2 набуває економічної доцільності лише за умови комплексної переробки їх цінних компонентів та вирішенні завдання захисту довкілля від токсичних складників.

У розділі 2 описано характеристику вихідних реактивів, використаних при виконанні досліджень. Указано методи аналізу ВВК виробництва сірчаної кислоти та продуктів їх переробки: аналіз вихідної сировини на вміст лужних металів, кальцію та феруму виконано методами емісійної й атомно-адсорбційної спектроскопії на атомно-абсорбційному спектрометрі марки AAS 1N/Carl Zeiss Jena (Німеччина); вміст ванадію в розчинах визначено методом оксидиметричного титрування; вміст арсену в маточних розчинах і осадах визначено методом Гутцайта; термодинамічний аналіз системи $\text{VO}_2^+ - \text{Ca}^{+2} - \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-}$ виконано з застосуванням програмного комплексу «Medusa chemical equilibrium software»; рентгенофазовий аналіз ВВК та ванадатів кальцію проведено на дифрактометрі ДРОН-3М (Cu K α -випромінення); мікрофотографії зразків ВВК виконано на

растровому електронному мікроскопі РЕМ-106-I, зображення одержані в режимі роботи у вторинних електронах.

Описано експериментальні установки і методики виконання досліджень процесів вилуговування ВВК, осадження ферум(III) арсенату, перерозподілу ванадію(V) між розчином та твердою фазою при нейтралізації сульфатних розчинів вапном, осадження ванадієвих концентратів та окиснення V(IV) до V(V) киснем.

Розділ 3 присвячено дослідженню процесів вилуговування ВВК конверсії SO_2 розчинами розбавленої сірчаної кислоти.

Дослідження проведено з використанням ВВК марок: СВД, СВД-КДК, basf-04-111 (цех сірчаної кислоти ДП «Схід ГЗК», м. Жовті Води). Каталізатори містять: SiO_2 (50–54 %), оксиди лужних металів (12–14 %), V_2O_5 (6,9–7,6 %), Fe_2O_3 (1,4–2,3 %), As_2O_5 (0,15–1,7 %).

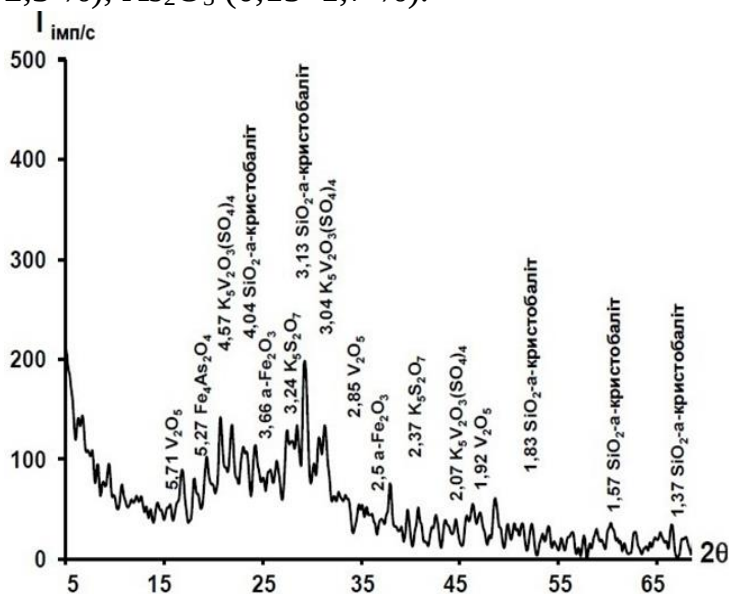


Рис. 1 – Дифрактограма зразка ВВК СВД

Носіями в досліджуваних зразках ВВК є діатоміти – гірська порода з розвиненою поверхнею, складена панцирами діатомітових водоростей. Середній розмір пор складає 2000–5000 Å (рис. 2). Розплав піросульфатів і піросульфатованадатів калію, рубідію або цезію вкриває поверхню пор діатоміту.

Ванадієві каталізатори працюють при високому парціальному тиску SO_3 , тому вилуговування компонентів ВВК розбавленою H_2SO_4 відбувається з мінімальною зміною хімічного складу їх компонентів:

Збільшення концентрації сірчаної кислоти з 5 до 100 г/л при Т:Р=1:5 підвищує вилучення ванадію з 25 % до 95 % для каталізатора СВД та з 25 % до 67 % для СВД-КДК (рис. 3). Каталізатор СВД-КДК містить солі рубідію, через утворення погано розчинних змішаних рубідію, ванадію(V) сульфатів ступінь вилуговування ванадію зменшується.

На рис. 1 представлено рентгенівські дифрактограми зразків ВВК: Кремнію(IV) оксид представлений на рентгенограмі рефлексами кристобаліту, основні каталітичні компоненти представлені рефлексами піросульфату калію, змішаного сульфованадату(IV,V) калію та пентаоксиду ванадію. У зразку низькотемпературного каталізатора basf-04-111 присутні рефлекси піросульфату рубідію. Домішки феруму представлені рефлексами кристалічного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

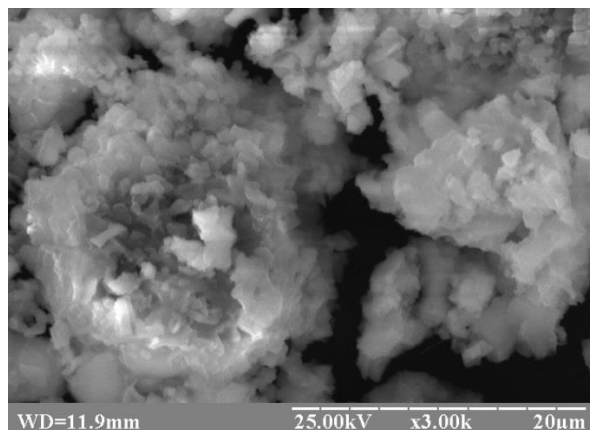
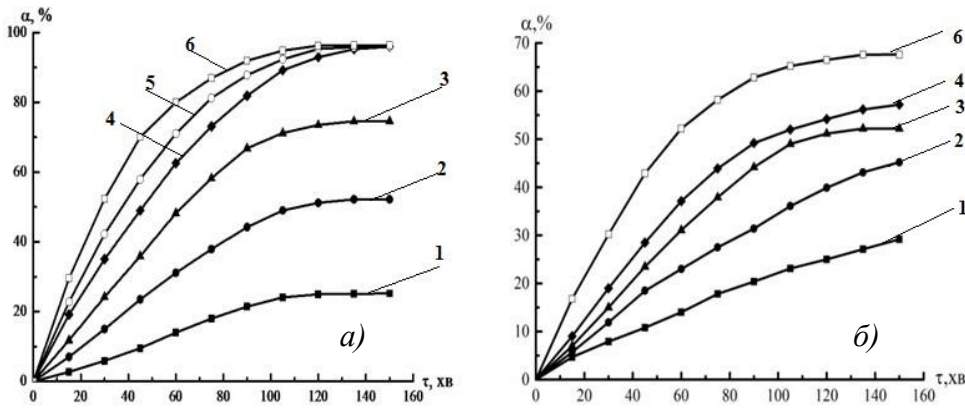


Рис. 2 – Поверхня відпрацьованого каталізатора СВД



1 – 5 г/л; 2 – 12,5 г/л; 3 – 25 г/л; 4 – 50 г/л; 5 – 75 г/л, 6 – 100 г/л.

Підвищення температури з 20 до 50°C не впливає на вилучення ванадію з каталізатора СВД при $C(H_2SO_4)=100$ г/л, при $C(H_2SO_4)=50$ та 25 г/л через термогідролітичне осадження сполук декаванадієвої кислоти вилучення ванадію зменшується на 15 % та 25 % відповідно. Для каталізатора СВД-КДК підвищення температури з 20 до 50°C при $C(H_2SO_4)=100$ г/л збільшує вилучення ванадію до 77 % при $T:P=1:5$ та майже не впливає на вилучення ванадію при $C(H_2SO_4)=50$ та 25 г/л.

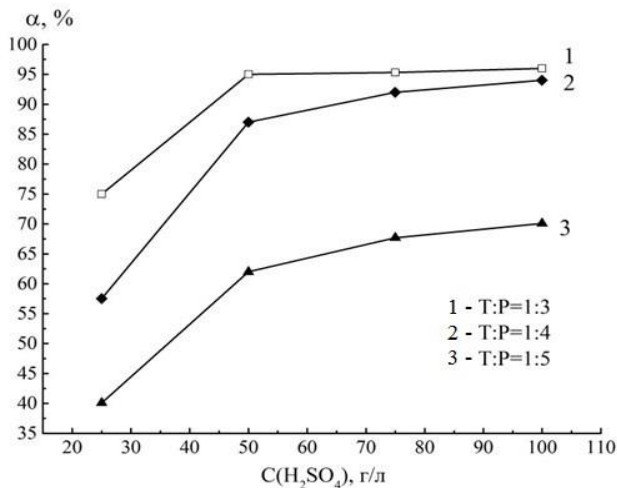


Рис. 4 – Залежність зміни концентрації ванадію від кислотності розчинів при різному співвідношенні $T:P$ для ВВК марки СВД (розмір фракції ВВК < 0,1 мм, 20°C, 2,5 години, 400 об/хв)

Рис. 3 – Залежність ступеня вилуговування ванадію з ВВК типу СВД (а) та СВД-КДК (б) у часі від концентрації H_2SO_4 ($t=20^\circ C$, розмір фракції < 0,1 мм, співвідношення $T:P=1:5$, 400 об/хв)

Кислотне вилуговування показує високі вилучення лише для каталізатора СВД. При $T:P=1:5$, 95 % вилучення забезпечується внесенням не менше 50 г/л H_2SO_4 при цьому в розчині концентрація ванадію досягає 7,5 г/л. Збільшити концентрацію ванадію та зменшити витрати на переробку розчинів, можливо збільшенням співвідношення $T:P$. При збільшенні $T:P$ від 1:5 до 1:3 вилучення ванадію із каталізатора СВД зменшується (рис. 4). Збільшення концентрації H_2SO_4 вище 50 г/л мало впливає на ступінь вилучення, яка різко зменшується при $T:P=1:3$.

У присутності сульфатів лужних металів з сірчаноокислих розчинів ванадію(V) осаджуються помірно розчинні подвійні солі. При збільшенні $T:P$ у розчині вилуговування зростає концентрація сульфатів лужних металів, розчинність сполук ванадію зменшується. У каталізаторах СВД-КДК, basf-04-111 у якості промоторів використовуються суміші на основі K_2SO_4 та Rb_2SO_4 . Зі зростанням атомного радіуса катіонів знижується розчинність подвійних сульфатів ванадію(V) та лужних металів, що погіршує показники вилуговування ванадію. Отримання розбавлених за ванадієм розчинів вилуговування з порівняно високим умістом сірчаної кислоти ускладнює завдання утилізації сульфатів лужних металів, особливо для каталізатора СВД-КДК.

Високий уміст сульфатів калію та рубідію в сировині накладає обмеження на реагенти нейтралізації надлишкової кислоти. Натрієві й амонієві основи утворюють

змішані сульфати, які мають обмежений попит. Висока вартість калійних основ також зменшує рентабельність процесу і вимагає зменшення витрати H_2SO_4 на стадії вилуговування.

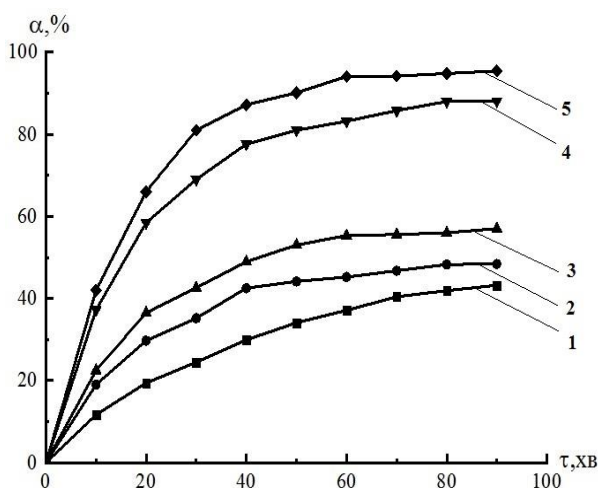
Гідроген пероксид утворює з ванадієм(V) добре розчинні оксопероксокомплекси:



Вплив концентрації H_2SO_4 та H_2O_2 на вилучення ванадію, ступінь його окиснення, частку H_2O_2 , що розкладається в процесі вилуговування досліджено з використанням центрального композиційного планування. При концентрації H_2SO_4 лише 24 г/л та мольному співвідношенні $\nu(H_2O_2):\nu(V)=1,8:1$, вилучення ванадію зростає до 95 % (рис. 5; 6).

Надлишок гідроген пероксиду витрачається на відновлення ванадію(V) до ванадію(IV) та каталітичне розкладання H_2O_2 на поверхні діатоміту і в розчині. Зі збільшенням концентрації H_2SO_4 зростає витрата H_2O_2 на відновлення ванадію(V).

Вилуговування при концентрації H_2SO_4 24 г/л, $\nu(H_2O_2):\nu(V)=1,8:1$, 1,5 год, $25^\circ C$, дозволяє підвищити ступінь вилучення ванадію до 95 % при кислотному вилуговуванні ВБК з промоторами на основі суміші сульфатів калію та рубідію.



($\nu(H_2O_2)/\nu(V)$): 1 – без H_2O_2 ; 2 – 0,5:1; 3 – 1:1; 4 – 2:1; 5 – 3:1.

Рис. 5 – Залежність зміни концентрації ванадію у часі при вилуговуванні каталізатора СВД-КДК (концентрація сірчаної кислоти 20 г/л, $25^\circ C$, $T:P=1:4$, розмір фракції ВБК $<0,1$ мм, 400 об/хв)

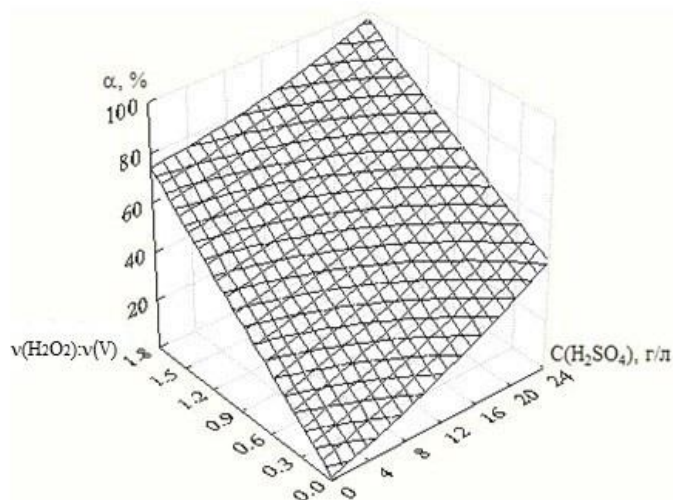
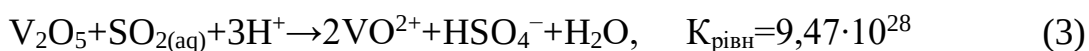


Рис. 6 – Залежність ступеня вилуговування ванадію α від концентрації сірчаної кислоти при різних мольних співвідношеннях гідроген пероксиду та ванадію ($25^\circ C$, $T:P=1:4$, 90 хв, розмір фракції ВБК $<0,1$ мм, 400 об/хв)

Підвищенню ступеня вилуговування сполук ванадію з ВБК може сприяти його відновлення до добре розчинного сульфату ванадилу(IV). При використанні сульфур(IV) оксиду, гідразин сульфату, щавлевої кислоти іонний склад розчинів не змінюється. Через низьку вартість та мінімальний вплив на сольовий склад розчину, в роботі досліджено відновлене вилуговування ВБК водними розчинами SO_2 .



Процес відновлення ВВК залежить від наявності домішок, природи сполук ванадію і структурних особливостей нерозчинної основи каталізатора тощо.

При внесенні каталізатора у воду відбувається розчинення та гідроліз його компонентів, насамперед – $K_2S_2O_7$, та $K_2S_2O_7 \cdot V_2O_5$, розчин закислоється, у нього частково вилучається ванадій. При $T:P=1:6$, початковий рН розчину вилуговування для різних ВВК складає 1,60–1,75. При встановленні початкового рН=1,5 внесення SO_2 дозволяло вилучити протягом 1,5 год з різних типів ВВК 65–75 % ванадію.

Для з'ясування механізму відновного вилуговування ВВК при низьких концентраціях H_2SO_4 , досліджено вплив на ступінь вилучення ванадію: початкового рН розчинів, температури, концентрації відновника та продуктів реакції, ступеня подрібнення ВВК та швидкості перемішування суспензії.

Ступінь вилуговування ванадію з каталізатора СВД (рис. 7) зростає зі збільшенням початкового рН розчинів при фіксованому надлишку SO_2 .

Без додаткового внесення сірчаної кислоти (початковий рН=1,75) підвищення температури до $50^\circ C$ збільшує вилучення ванадію з ВВК СВД до 83–85 % (рис. 8) при збереженні форми кривих рис. 6.

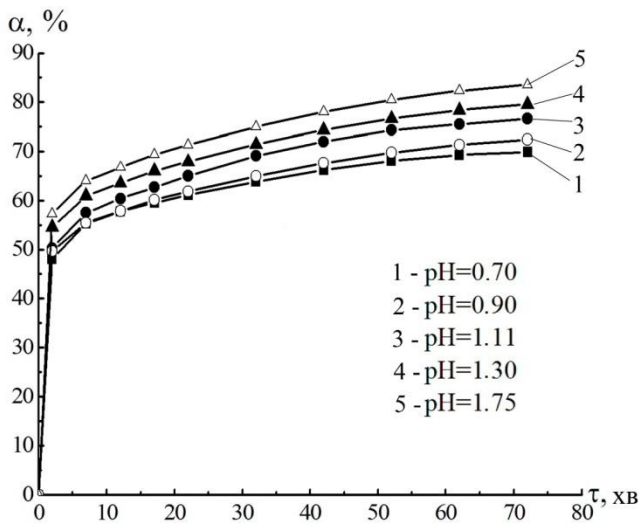


Рис. 7 – Залежність ступеня вилучення ванадію з каталізатора СВД в часі від кислотності розчинів ($30^\circ C$, $SO_2:V=1,5$ моль/моль, розмір фракції $<0,1$ мм, 400 об/хв, $T:P=1:6$.)

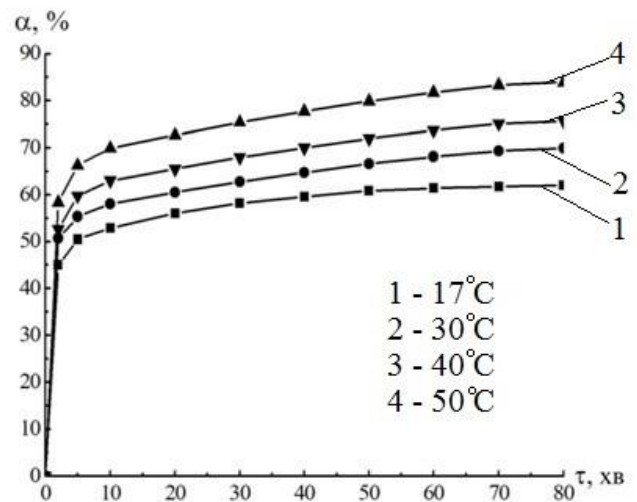


Рис. 8 – Залежність ступеня вилучення ванадію з каталізатора СВД у часі від температури розчинів (рН=1,75, $SO_2:V=1,5$ моль/моль, розмір фракції $<0,1$ мм, 400 об/хв, $T:P=1:6$.)

Додаткове внесення ванадил сульфату в розчини вилуговування сповільнює вилучення ванадію: при початковій концентрації $VOSO_4$ 15,0; 6,9; 0 г/л за 72 хв. ступінь вилучення ванадію складає 47 %, 58 % та 73 %, відповідно. Зі збільшенням ступеня подрібнення ВВК, швидкість вилучення ванадію у часі зростає. Для фракцій $-0,1$ мм, $0,16-0,25$ мм, $0,25-0,80$ мм при $T:P=1:6$, рН=1,75, $T=30^\circ C$ та $SO_2/V=1,5$ моль за 72 хв вилучення ванадію становить 65–67 %, 58–60 % і 52–54 %, відповідно. Швидкість перемішування в діапазоні обертів мішалки від 400 до 800 об/хв та збільшення мольного співвідношення $SO_2:V=1,5-3$, не впливали на ступінь вилуговування ванадію.

Отримані кінетичні дані з вилуговування ВВК проаналізовано на відповідність математичним моделям різних механізмів гетерогенних процесів, які

застосовуються для опису процесу вилуговування. Найбільш точно кінетичні криві описує модель Дікінсона-Хіла (рис. 9), де швидкість процесу визначається товщиною шару інертного складника і концентрації двох реагентів або продуктів реакції:

$$k\tau = 1/5(1-\alpha)^{-5/3} - 1/4(1-\alpha)^{-4/3} + 1/20 \quad (4)$$

Лінійна залежність константи швидкості процесу від температури в Арреніусових координатах (рис. 9, б) показує, що в даному діапазоні температур зміни механізму процесу не відбувається. Умовна енергія активації 49,2 кДж/моль є не характерною для процесів, що лімітуються внутрішньою дифузією реагентів.

Значний вплив температури на процес вилуговування, що лімітується дифузійними обмеженнями, на нашу думку, пов'язаний з процесами гідролізу сполук феруму, арсену та ванадію. При потраплянні гранули ВВК у водний розчин, добре розчинний піросульфат калію розчиняється, а ванадій(V) гідратується та утворює осад поліванадатів з іонами металів каталітичної маси:

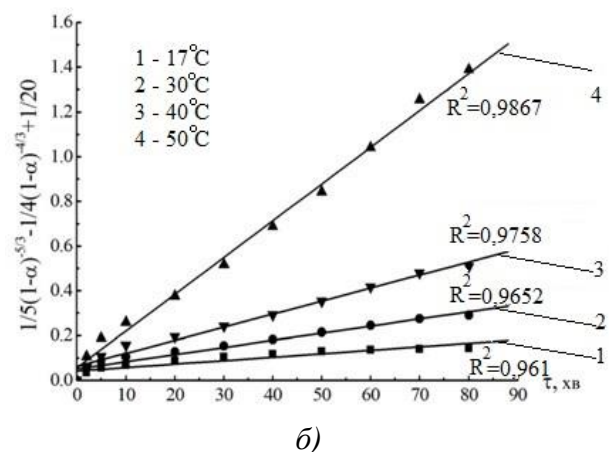
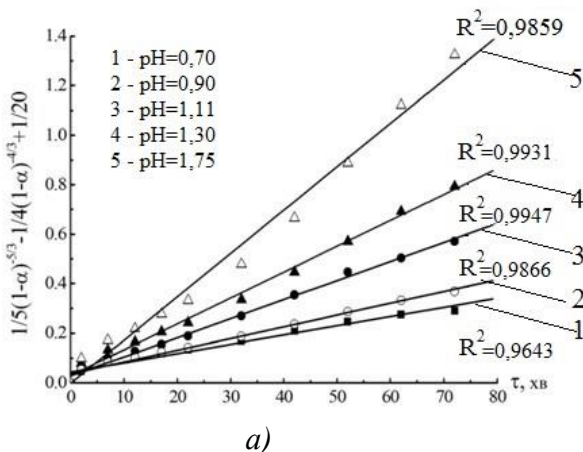
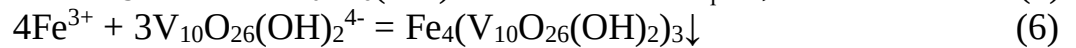
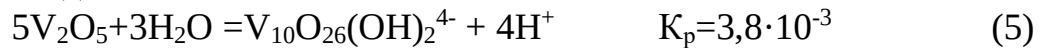


Рис. 9 – Лінеаризація кінетичних кривих рис. 7 (9а) та рис. 8 (9б) в координатах дифузійної моделі Дікінсона-Хіла

При відновленні ванадію(V) в гранулі носія ВВК відбувається локальне підлужнення середовища та за високої концентрації багатозарядних аніонів (SO_4^{2-} , AsO_4^{3-}) утворюються осад основних солей феруму(III) та гідратованого $Fe(OH)_3$. Саме продукти гідролізу ускладнюють дифузію реагентів у середину зерна та дифузію VO^{2+} у розчин. Зміна температури веде до утворення різної кількості конденсованих продуктів гідролізу і змінює проникність матеріалу.

Обробка кінетичних кривих впливу початкових рН та концентрації VO^{2+} в розчині на ступінь вилуговування дозволяє встановити уявні порядки вилуговування ванадію, що склали 0,5 за іоном гідрогену та -0,7 за іоном ванадилу.

Отримані кінетичні дані дозволяють запропонувати загальне рівняння потоку відновного вилуговування ванадію з ВВК:

$$\frac{dG}{dt} = -S_{\text{пов. кат.}} \cdot 9,57 \cdot 10^{(4-0,5pH)} \cdot e^{-\frac{59225}{T}} \cdot C(VO^{2+})^{-0,7}, \quad (8)$$

де $S_{\text{пов. кат.}}$ – питома поверхня зразка каталізатора, м²/г.

При 50°C, pH=0,7 ($[H_2SO_4]=10\text{ г/л}$), $SO_2/V=1,5$ моль/моль, для фракції –0,1 мм, Т:Р=1:3 за 3 год вилучення ванадію в розчин перевищує 99 %.

При зміні pH розчинів від 1,75 до 0,70, швидкість вилуговування зростає в 3,3 рази. Висока розчинність $VOSO_4$ дозволяє збільшувати співвідношення Т:Р до 1:2, при умові близького до кількісного вилучення, концентрація ванадію складе приблизно 15 г/л, сульфат калію утворює близький до насичення при 20°C розчин. Швидкість вилуговування відносно Т:Р=1:6 зменшується в 2,2 рази.

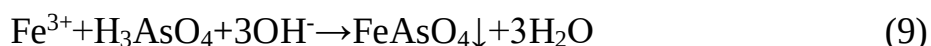
Після відновного вилуговування ВБК та промивання діатоміту водними розчинами, залишковий уміст токсичних ванадію й арсену в нерозчинній основі каталізатора не перевищує ГДК, на відміну від вилуговування з застосуванням H_2O_2 . Останнє може застосовуватися до каталізаторів з низьким умістом арсену.

Розділ 4 присвячено очищенню розчинів відновного вилуговування ВБК від домішок арсену та феруму й осадженню ванадієвих концентратів.

Високий уміст у ВБК добре розчинних сульфатів лужних металів (до 40 %) та екологічні обмеження визначають доцільність вилучення цих солей у індивідуальному вигляді. Таким чином, переробка ВБК полягає в одержанні сполук ванадію, сульфатів лужних металів та носія каталізатора. Уміст домішок, насамперед арсену, у кінцевих продуктах жорстко регламентується. Арсен має бути вилучений із розчинів вилуговування і переведений у придатні для захоронення малорозчинні сполуки.

Гідроліз ванадію(IV) в розчинах відновного вилуговування починається при pH 2,5–3,0, що дозволяє його відокремити від домішок шляхом відомого прийому – співосадження суміші феруму(III) арсенату і гідроксиду. Для цього, арсен(III) та ферум(II) в розчині вилуговування мають бути окислені. Потенціометричне титрування модельного розчину відновного вилуговування ($V(IV) - 10\text{ г/л}$, $Fe(II) - 4,5\text{ г/л}$, $As(III) - 1\text{ г/л}$, $K_2SO_4 - 50\text{ г/л}$) гідроген пероксидом при постійному pH, свідчить, що при pH=2 сполуки феруму(II) й арсену(III) можуть бути селективно окиснені у присутності сполук ванадію(IV).

При нейтралізації розчинів, що містять ферум(III), арсен(V) та ванадій(IV) відбуваються наступні реакції осадження:



Після окислення $Fe(II)$ та $As(III)$, нейтралізація гідроксидом калію (рис. 10), вапном або аміаком модельних розчинів вилуговування до pH=2,8 при 60°C веде до осадження 80–90 % арсену(V) та 50–60 % феруму(III) при зв'язуванні 10–15 % ванадію.

Утворювані осади добре фільтруються, містять суміш рентгеноаморфних феруму(III) арсенату та гідроксиду і кристалічну фазу гіпсу ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), у разі використання вапняного молока. Склад осаду, одержаного після нейтралізації модельного розчину калію гідроксидом при pH=2,8, 60°C, 3 год.: 4,8 % V_2O_5 ; 4,9 % As_2O_5 ; 19,8 % Fe_2O_3 ; 7,0 % SO_3 ; 62,9 % H_2O .

Гідролітичне осадження домішок арсену(V) та феруму(III) при pH=2,8 не дає глибокого очищення розчинів ванадію(IV). У той же час, ця стадія є зручною для

відокремлення основної частини арсену у вигляді концентрованого відходу малорозчинної сполуки, придатної до захоронення.

Більш глибокого очищення розчинів можна досягти в слаболужному середовищі (рН=7,0–9,0), для чого ванадій має бути переведений у п'ятивалентний стан. Через ймовірність співосадження як сульфатів, так і ванадатів кальцію, нейтралізацію розчинів сірчано-кислотного вилуговування ВВК вапном раніше не досліджували.

Термодинамічний аналіз системи $\text{VO}_2^+ - \text{Ca}^{+2} - \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-}$ (рис. 11) свідчить, що при нейтралізації сірчано-кислих розчинів ванадію(V) вапном, після рН=7,0, декаванадати переходять у тетра- і триванадати, які у присутності сульфат-іонів не

утворюють осадів малорозчинного метаванадату кальцію. Диванадати кальцію починають осаджуватися вище рН=7,5, у діапазоні 7,0–7,5 ванадій(V) має перебувати в розчині, а іони кальцію зв'язуються в менш розчинний сульфат:



Експерименти з нейтралізації вапном модельних розчинів ванадію(V) в сірчаній кислоті при 60°C свідчать (рис. 12,а), що з підвищенням рН розчинність ванадію(V) спочатку різко знижується, у осад переходять оранжево-червоні сполуки декаванадієвої кислоти; при рН=6,5–8,5 суспензія знебарвлюється, ванадій(V) переходить у розчин; вище рН=9,0 в осад випадають ванадати кальцію змінного складу.

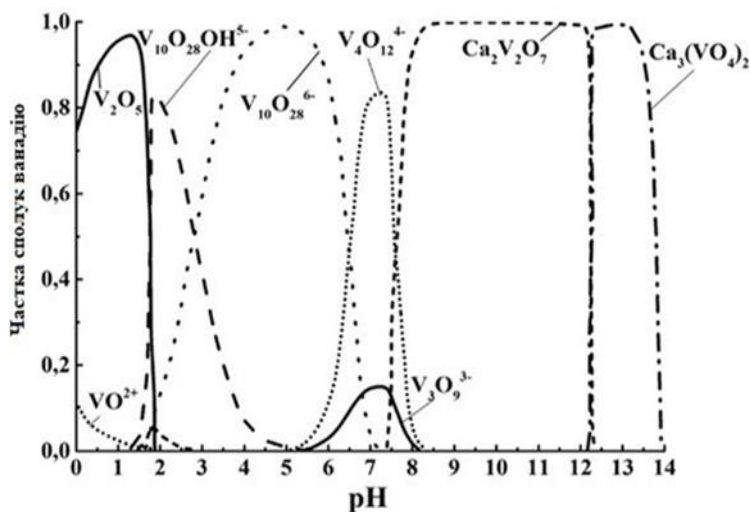


Рис. 11 – Залежність форм існування сполук ванадію від рН при 25°C. (Концентрації компонентів розчину, моль/л: $\text{VO}_2^+=0,2$, $\text{Ca}^{2+}=0,3$, $\text{K}^+=0,6$, $\text{SO}_4^{2-}=0,5$)

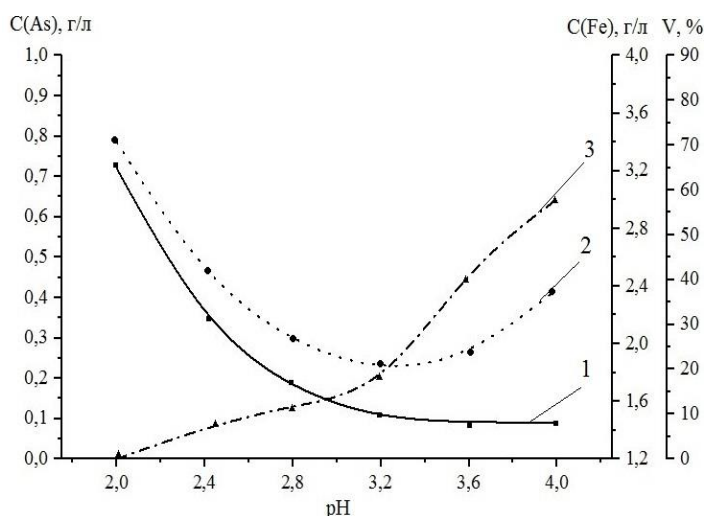


Рис. 10 – Залежність залишкової концентрації арсену(V) (1), феруму(II,III) в розчинах (3) та частка ванадію (2), що перейшла в осад при 60°C, при нейтралізації KOH модельних розчинів складу: V(IV) –10г/л, Fe(III) –4,5г/л, As(V) –1г/л, K_2SO_4 – 50 г/л

Дані при 25 та 40°C ілюструють повільне встановлення рівноваги між різними формами ванадію(V).

У розчинах вилуговування в значних кількостях присутні Na_2SO_4 і $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Нейтралізація вапном модельних розчинів, що містили домішки Na^+ та Fe^{3+} при 60°C до рН=3,0–5,0 призводить до глибокого осадження поліванадатів натрію, при рН 8,0–9,0 сполуки ванадію розчиняються але ~20 % ванадію зв'язується осадом феруму(III) гідроксиду (~1,5моль

V(V) на моль Fe(III), рис. 12,б), вище pH=9,0 в осад випадають ванадати кальцію. Таким чином, у діапазоні pH=8,0–9,0 ванадій(V) переходить у розчин, а його розчинність мало залежить від наявності сполук кальцію у суспензії.

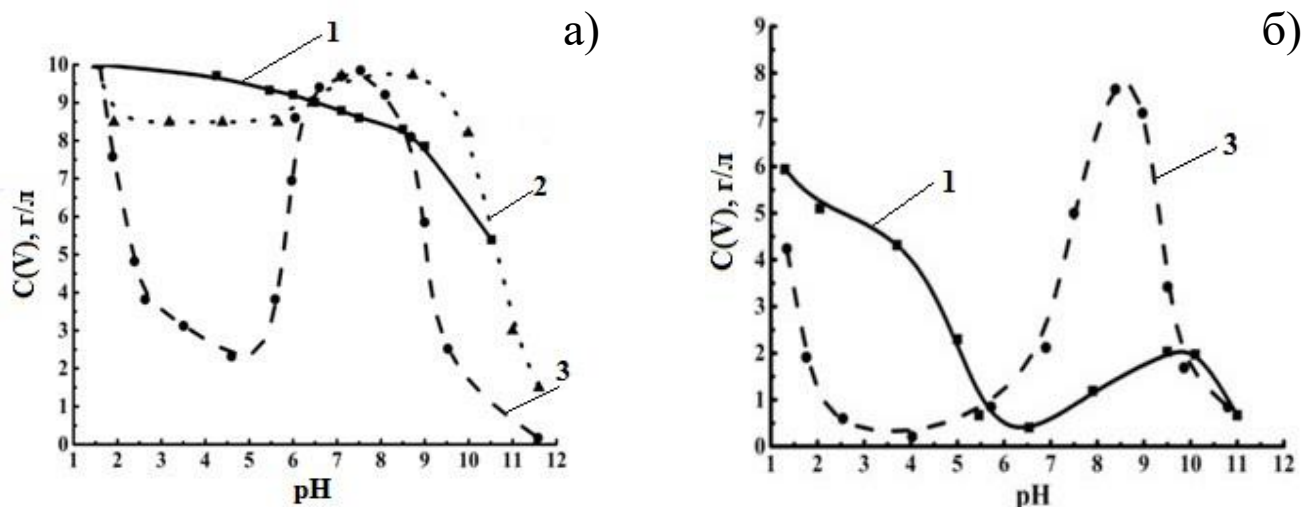
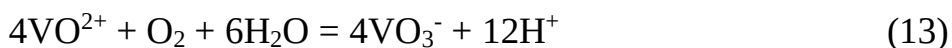


Рис. 12 – Криві розчинності V(V) при нейтралізації модельних розчинів вапном. (1,5 год)
(Вихідний склад розчинів: а) $C(V)=10$ г/л, $C(K_2SO_4)=50$ г/л; б) $C(V)=10$ г/л, $C(K_2SO_4)=50$ г/л, $C(Na^+)=5$ г/л; $C(Fe(III))=1.5$ г/л. 1-25°C; 2-40°C; 3-60°C)

Окрім Na_2SO_4 і $Fe_2(SO_4)_3$, у модельні розчини внесено K_3AsO_4 (120 мг/л As). Залишковий уміст арсену і феруму, після встановлення pH=8,0 додаванням вапняного молока при 60°C не перевищував 0,05 мг/л.

Умовою відокремлення ванадію від домішок арсену і феруму при високих значеннях pH є його окиснення до п'ятивалентного стану. При pH>5 ванадій(IV) починає з помітною швидкістю окиснюватися киснем:



Окиснення киснем ванадію(IV) в модельних розчинах вилуговування досліджено в газорідному реакторі в режимах, які забезпечували подолання дифузійних обмежень розчинення кисню. Після першої стадії гідролітичного очищення від арсену основною домішкою розчинів відновного вилуговування є сполуки феруму(III). При нейтралізації модельних розчинів вилуговування гідроксидом калію у присутності гіпсу та без нього швидкість окиснення ванадію(IV) киснем зростає зі збільшенням pH в діапазоні 8,0–10,0 (рис. 13).

Дані рис. 13 в координатах першого порядку реакції за ванадієм (рис. 14) оприявнюють лінійні залежності для обох систем у всьому діапазоні ступенів перетворення ($R^2 = 0,98-0,99$), та відповідно перший уявний порядок реакції за ванадієм. Уявний порядок реакції окиснення за іоном гідрогену визначено за часом досягнення ступеня перетворення ванадію 70 %. Для систем без унесення гіпсу уявний порядок реакції за іоном гідрогену складає $-0,1$ ($R^2 = 0,9881$), при внесенні гіпсу $-0,2$ ($R^2 = 0,9833$). Зниження парціального тиску кисню, сповільнює окиснення відповідно з першим порядком реакції за киснем. Аналіз кінетичних залежностей при зміні концентрації Fe(III) в діапазоні з 0,125–1,50 г/л вказує на близький до першого (0,9) уявний порядок реакції за сполуками феруму(III) ($R^2=0,9837$).

З підвищенням температури швидкість окиснення зростає. Дані за окисненням ванадію(IV) в координатах Арреніуса унаочнено лінійною залежністю в діапазоні температур (30–50°C) (рис. 15).

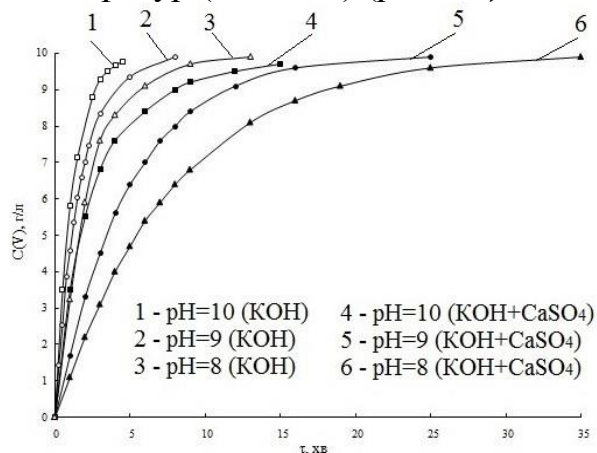


Рис. 13 – Кінетичні криві окиснення $V(IV)$ киснем у присутності $Fe(III)$, $(C(V(IV)))=10 \text{ г/л}$; $C(Fe^{3+})=0,5 \text{ г/л}$; $C(K_2SO_4)=50 \text{ г/л}$, 40°C

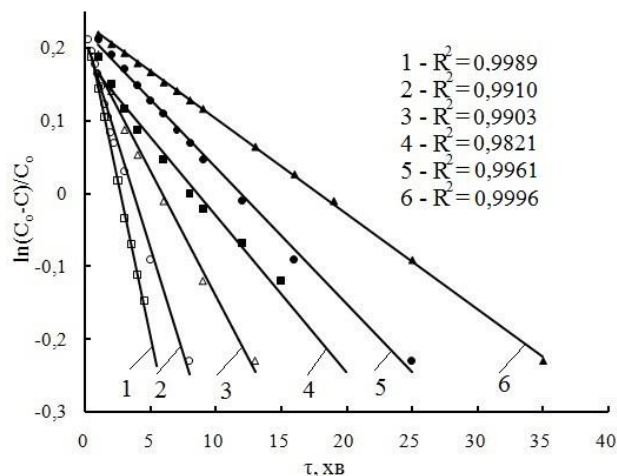


Рис. 14 – Залежність $\ln \alpha$ для $V(IV)$ від часу окиснення киснем

Вище 50°C на кривій Арреніуса з'являється перелом. Одержані значення умовної енергії активації (E_a) для діапазону $30\text{--}50^\circ\text{C}$ вказують на проходження процесу з кінетичним контролем. При температурах вище 50°C в присутності сполук $Fe(III)$, ймовірно, знижується стійкість проміжних пероксосполук, через які проходить окиснення $V(IV)$, що оприявнюється через зниження впливу температури на швидкість процесу.

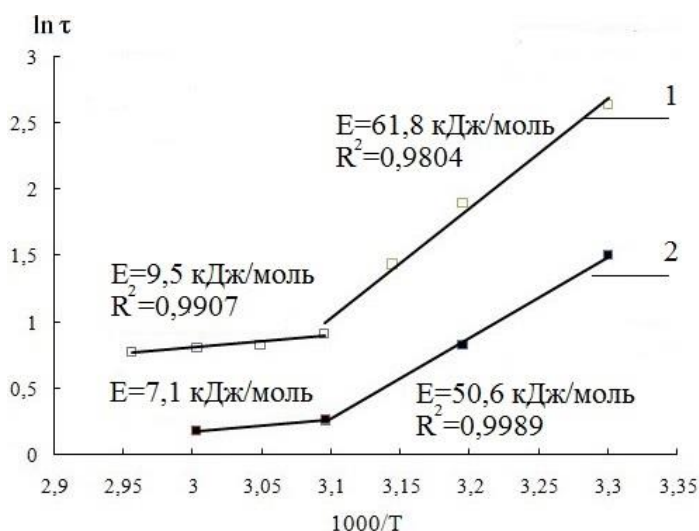


Рис. 15 – Температурні залежності часу напівперетворення окиснення $V(IV)$ киснем у присутності сполук феруму(III). (Початковий склад розчину: $C(V(IV))=10 \text{ г/л}$; $C(K_2SO_4)=50 \text{ г/л}$; $C(Fe(III))=0,25 \text{ г/л}$; 1-KOH+CaSO₄; 2-KOH).

У модельні розчини, окрім Na_2SO_4 і $Fe_2(SO_4)_3$, було внесено K_3AsO_4 (120 мг/л As). Залишковий уміст арсену і феруму, після встановлення $pH=8,0$ додаванням вапняного молока при 60°C та перемішування суспензії протягом 1,5 год, не перевищував $0,1 \text{ мг/л}$.

Швидкість окиснення киснем ванадію(IV) в діапазоні $pH\ 8\text{--}10$, $30\text{--}60^\circ\text{C}$ для модельних розчинів, що не містили феруму(III), визначали при нейтралізації розчинів гідроксидом калію у присутності гіпсу та без нього. Порядки реакції без та у присутності $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ склали: за іоном гідрогену $0,36$ ($R^2=0,9989$) та $0,11$ ($R^2=0,9715$); за ванадієм та

киснем порядок реакції перший. Дані окиснення ванадію(IV) в координатах Арреніуса в діапазоні $30\text{--}60^\circ\text{C}$ унаочнено лінійними залежностями $E_{акт}^{KOH} = 78,8 \text{ кДж / моль}$, $R^2 = 0,9768$; $E_{акт}^{Ca(OH)_2} = 44,8 \text{ кДж / моль}$, $R^2 = 0,9844$.

З урахуванням одержаних даних, кінетичне рівняння процесу окиснення V(IV) в присутності $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при $\text{pH}=8-10$, $T=30-60^\circ\text{C}$, має вигляд:

$$-\frac{dC(V(IV))}{dt} = 1,2 \cdot 10^{(6+0,1\text{pH})} \cdot e^{-\frac{5383}{T}} \cdot [V(IV)] \cdot pO_2 \quad (14)$$

Рівняння окиснення в V(IV) у присутності $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ($C(\text{Fe(III)})=0,125-1,50$ г/л) при $\text{pH}=8-10$ $T=30-50^\circ\text{C}$:

$$-\frac{dC(V(IV))}{dt} = 1,4 \cdot 10^{(9+0,2\text{pH})} \cdot e^{-\frac{7434}{T}} \cdot [V(IV)] \cdot [Fe(III)]^{0,9} \cdot pO_2 \quad (15)$$

При 60°C окиснення киснем ванадію(IV) в розчинах відновного вилуговування з концентрацією арсену(V) 125 мг/л, феруму(III) 1,5 г/л, ванадію(IV) 10 г/л при встановлені $\text{pH}=8,0-9,0$ вапном і подоланні дифузійних обмежень розчинення кисню завершується протягом години. Утворення малорозчинного метаванадату кальцію не відбувається завдяки нижчій розчинності сульфату кальцію. Близько 80 % ванадію переходить у розчин, осад рентгеноаморфного феруму(III) гідроксиду сорбують та утримують 1,5 моль/моль похідних гідратованого пентаоксиду ванадію(V). Залишкова концентрація феруму(III) та арсену(V) в розчинах вилуговування не перевищує 0,1 мг/л.

З отриманих розчинів KVO_3 і K_2SO_4 ванадієві продукти осаджують у вигляді малорозчинних ванадату кальцію, метаванадату амонію, сполук гідратованого пентаоксиду ванадію.

Уведенням подвійного надлишку $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в очищені розчини досягається кількісне осадження ванадію, вище $\text{pH}>12$ найменш розчинною формою ванадію є $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{VO}_4)_3$. Одержані концентрати містять необхідну для виплавки ферованадію кількість ванадію (22–25 %) і флюсу CaO (понад 50 %), на їх рентгенограмах окрім $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{VO}_4)_3$ наявні рефлекси гіпсу. Зменшення температури осадження вапном з 60 до 25°C зменшує вміст сірки у ванадаті кальцію вдвічі (до 0,6 %). Помірна розчинність гіпсу дозволяє видаляти його із нерозчинного ортованадату кальцію промиванням водою.

Концентрати ванадату кальцію, одержані згідно з рекомендованими умовами, було використано для отримання ферованадію у напівпромисловому масштабі. Алюмотермічним відновленням з витратою 1,1 кг алюмінію на 1 кг ванадію отримано зразки ферованадію марки 50ФВд0,3 (ГОСТ 27130-94).

Після осадження ванадію розчини випарено та кристалізовано з них K_2SO_4 (K_2O – 47-50 %, Na_2O – 3-5 %). Маточні розчини кристалізації сульфату калію містять ~10 % гідроксиду калію, їх зручно використовувати на стадії нейтралізації розчинів відновного вилуговування до $\text{pH}=2,8$ при осадженні суміші рентгеноаморфних феруму(III) гідроксиду та арсенату.

Для осадження NH_4VO_3 очищені від домішок розчини випарують до концентрації K_2SO_4 ~100 г/л та >20 г/л за ванадієм(V), унесено в них $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ із розрахунку створення надлишку у 100–120 г/л, одержану суспензію охолоджено при перемішуванні протягом 5 год, відфільтровано осад NH_4VO_3 . Промитий водою, висушений при 120°C осад містив $\geq 98,5$ % NH_4VO_3 . У фільтратах, розчинах калію-

амонію сульфатів, залишкова концентрація ванадію не перевищувала 20 мг/л, що дозволяє використовувати їх у якості рідких добрив.

У розділі 5 на підставі проведених досліджень запропоновано принципову технологічну схему утилізації ВБК конверсії SO_2 (рис. 16).

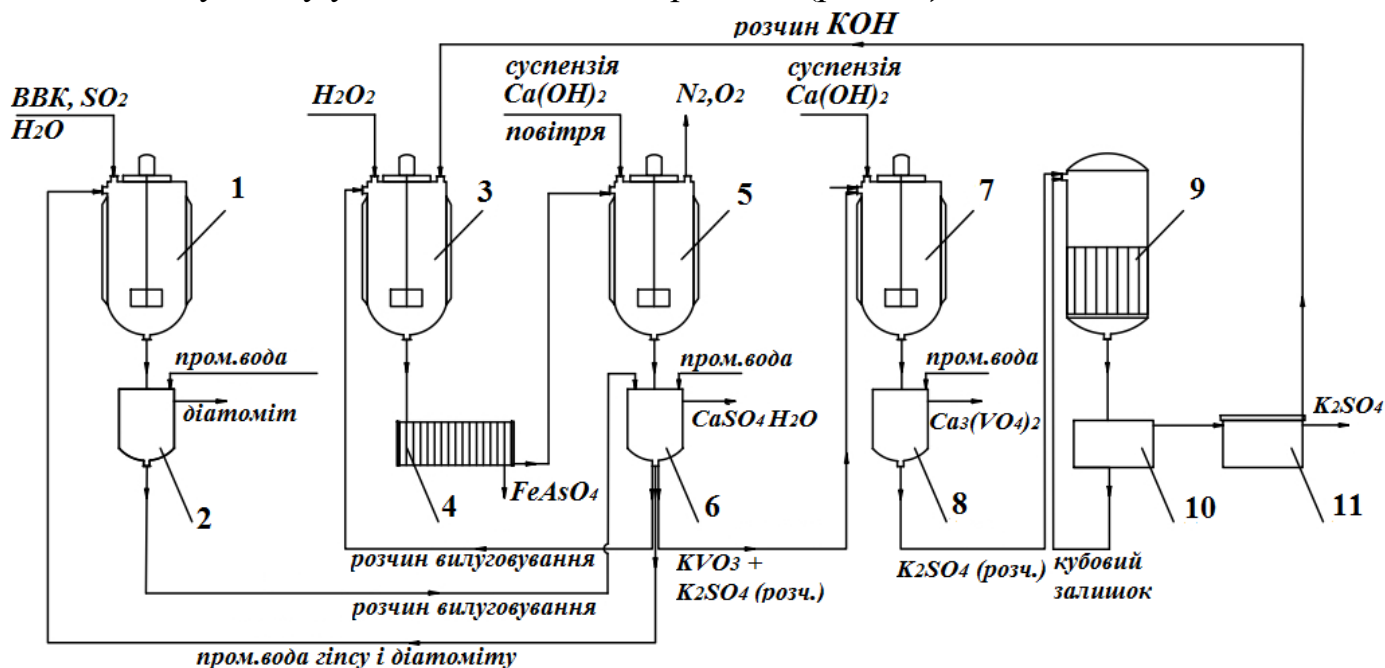


Рис. 16 – Технологічна схема переробки ВБК

1 – реактор вилуговування; 2 – друк-фільтр; 6, 8 – нутч-фільтри; 3 – реактор осадження феруму(III) арсенату; 4 – фільтр-прес; 5 – реактор окиснення V(IV) ; 7 – реактор осадження $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$; 9 – випарний апарат; 10 – кристалізатор; 11 – центрифуга

Основними стадіями технологічної схема комплексної переробки ВБК є:

- вилуговування подрібненого ВБК при 50°C , протягом 3 год розчином SO_2 у кислій промивній воді попередніх циклів переробки каталізатора;
- фільтрування і промивання діатоміту спочатку розчинами H_2SO_4 потім водою;
- очищення відходу гіпсу отриманого на стадії окиснення ванадію(IV) послідовним промиванням його розчином відновного вилуговування, розчинами H_2SO_4 і водою;
- окиснення Fe(II) , As(III) розчину вилуговування гідроген пероксидом при $\text{pH} \leq 2$;
- осадження суміші Fe(OH)_3 та $\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ гідроксидом калію при 60°C та $\text{pH} = 2,8$;
- окиснення ванадію(IV) розчину вилуговування киснем повітря при підтриманні $\text{pH} 8,0\text{--}9,0$ за допомогою вапняного молока;
- фільтрування гіпсу забрудненого сполуками V(IV) , Fe(III) , As(V) , одержання очищеного розчину ванадатів і сульфатів лужних металів;
- осадження, фільтрування, промивання концентрату ортованадату кальцію;
- виділення сульфатів лужних металів випарюванням і кристалізацією.

Розроблена схема дозволяє отримати ванадат кальцію, сульфат калію, діатоміт у вигляді товарних продуктів та сконцентрувати арсен у суміш малорозчинних феруму(III) гідроксиду й арсенату. На підставі експериментальних даних розраховано матеріальний баланс, визначено витратні коефіцієнти за сировиною, зроблено оцінку економічних витрат на сировину й енергію для одержання 1 т ванадію у вигляді ванадату кальцію.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Установлено, що ступінь вилучення ванадію з ВВК розчинами розбавленої сірчаної кислоти для низькотемпературних каталізаторів СВД-КДК складає 60–65 %, і 95 % для каталізаторів СВД. Комплексоутворення ванадію(V) з H_2O_2 і відновлення його SO_2 до ванадію(IV) підвищують ступінь вилучення ванадію до 95–99 %. Відновне вилуговування дозволяє знизити залишковий уміст ванадію та арсену в нерозчинній основі каталізатора до рівня ГДК.

2. З'ясовано закономірності відновного вилуговування ванадію з ВВК розчинами SO_2 в розбавленій сірчаній кислоті. Обрана кінетична модель ($k\tau=1/5(1-\alpha)^{-5/3}-1/4(1-\alpha)^{-4/3}+1/20$) відповідає процесу, що проходить із внутрішньодифузійними обмеженнями. Визначено порядки реакції за іонами гідрогену 0,5 та ванадилу $-0,7$ й умовна енергія активації процесу 49,2 кДж/моль.

3. Показано, що введення H_2O_2 при $\text{pH}=2,0$ в розчини ванадію(IV), одержані відновним вилуговуванням ВВК, дозволяє провести селективне окиснення іонів феруму(II) й арсенітної кислоти. Підвищення pH розчинів до 2,8 при 60°C дозволяє осадити 80–90 % арсену і 50–60 % феруму без значного зв'язування ванадію(IV).

4. Проведено термодинамічний аналіз системи $\text{VO}_2^+-\text{Ca}^{+2}-\text{K}^+-\text{SO}_4^{2-}$, який засвідчив, що при нейтралізації сірчаноокислих розчинів вапном у діапазоні $\text{pH}=7,0-7,5$ ванадій(V) не утворює осадів ванадатів кальцію, а перебуває в розчині при зв'язуванні кальцію в менш розчинний сульфат. Експериментально доведено, що при підвищенні pH сірчаноокислих розчинів ванадію(V) до 8,0-9,0 при 60°C іони кальцію вапна зв'язуються вгіпс, а ванадій знаходиться у розчині.

5. Отримано кінетичне рівняння процесу окиснення киснем ванадію(IV) у розчинах відновного вилуговування ВВК при встановленні $\text{pH}=8,0-9,0$ вапняним молоком. Домішки гіпсу виступають інгібіторами окиснення, а сполуки феруму(III) – каталізаторами процесу. Порядок реакції за ванадієм та киснем – перший, за іонами феруму(III) 0,9, за іонами гідрогену $-0,2$, умовна енергія активації 61,8 кДж/моль відповідає кінетичному контролю. У процесі окиснення ванадій(V) переходить у розчин, а сполуки феруму(III) й арсену(V) вилучаються в осад, уміст їх у розчині ванадату і сульфату калію не перевищує 0,1 мг/л.

6. Показано, що з очищених розчинів сполуки ванадію можна осадити у вигляді ванадатів кальцію, амонію або декаванадієвої кислоти з вилученням 97–99 %. Якість ванадату кальцію дозволяє отримувати ферованадій, що відповідає вимогам стандартів на таку продукцію. Концентрати на основі ванадату амонію, після перекристалізації, дозволяють отримати V_2O_5 кваліфікації «ч.». Концентрати на основі декаванадієвої кислоти дозволяють отримати технічний пентаоксид ванадію.

7. Запропоновано технологічну схему утилізації відпрацьованих ванадієвих каталізаторів конверсії сірчистого газу. В умовах ТОВ «МЕТАЛ СИНТЕЗ» (Запоріжжя) виконано успішні випробування способу отримання ванадієвого концентрату, ферованадію і сульфату калію. З концентрату на основі ванадату кальцію з вмістом ванадію 24 %, шляхом алюмотермічного відновлення, при масовому співвідношенні $\text{V}:\text{Al}=1:1,1$, отримано ферованадій марки ФВд 50У0,3.

СПИСОК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Кукурузенко К. І. Вилучення ванадію з відпрацьованих каталізаторів синтезу сірчаної кислоти / К. І. Кукурузенко, А. Ю. Нікіфорова, О. О. Пасенко, О. В. Кожура // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – Т. 3. – С. 84–88. *(Здобувач брав участь у плануванні та здійсненні експерименту з вилуговування ВВК розчинами сірчаної, обговоренні отриманих результатів та їх інтерпретації).*
2. Нікіфорова А. Ю. Вплив пероксиду водню на кислотне вилуговування ванадію з відпрацьованих каталізаторів / А. Ю. Нікіфорова, О. В. Кожура, О. О. Пасенко // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2015. – № 73. – С. 16–21. *(Здобувач брав участь у плануванні повного факторного експерименту, виконанні досліджень вилуговування ВВК розчинами сірчаної в присутності гідроген пероксиду, інтерпретації отриманих результатів).*
3. Нікіфорова А. Ю. Вилучення ванадію та сульфатів лужних металів при переробці відпрацьованих каталізаторів / А. Ю. Нікіфорова, О. В. Кожура, О. О. Пасенко // Вісник НТУ ХП. Серія: «Нові рішення в сучасних технологіях». – 2015. – № 62 – С. 131–138. *(Здобувач виконав експериментальні дослідження, брав участь в обговоренні та інтерпретації отриманих результатів).*
4. Nikiforova A. Leaching of vanadium by sulfur dioxide from spent catalysts for sulfuric acid production / A. Nikiforova, O. Kozhura, O. Pasenko // Hydrometallurgy. – 2016. – Vol. 164. – P. 31–37. *(Здобувач встановив кінетичні закономірності вилуговування ванадію з ВВК, виконав обробку експериментальних даних, представив результати у вигляді англомовної статті).*
5. Nikiforova A. Application of lime in two-stage purification of leaching solution of spent vanadium catalysts for sulfuric acid production / A. Nikiforova, O. Kozhura, O. Pasenko // Hydrometallurgy. – 2017. – Vol.172. – P. 51–59. *(Здобувач виконав експериментальні дослідження з очищення розчинів вилуговування ВВК від сполук арсену та феруму, обробив експериментальні дані та представив результати у вигляді англомовної статті).*
6. Пат. України 109750, МПК (2015.01), C01G 31/00, B01J 23/648. Спосіб вилучення ванадію з відпрацьованих каталізаторів синтезу сірчаної кислоти / А. Ю. Нікіфорова, О. В. Кожура, О. О.Пасенко; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – № а 2014 10178; заявл. 15.09.2014. опубл. 25.09.2015, Бюл. № 18. – 4 с. *(Здобувач виконав експериментальні дослідження, розробив формулу й опис винаходу).*
7. Пат. України 114857 МПК (2017.01), C01D 1/32, C01G 28/00, C01G 31/00. Спосіб очищення від арсену ванадійовмісних розчинів, що містять сульфати лужних металів / О. В. Кожура, А. Ю. Нікіфорова, О. О. Пасенко; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. № а 2016 01509; заявл. 18.02.2016. опубл. 10.08.2017, Бюл. № 15. – 5 с. *(Здобувач розробив спосіб очищення розчинів вилуговування ВВК від сполук As і Fe, розробив формулу й описав винахід).*
8. Никифорова А. Ю. Утилизация компонентов отработанных ванадиевых катализаторов / А.Ю. Никифорова, О. В. Кожура, А. А. Пасенко // VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (24–26 квітня 2013 р.). – Дніпропетровськ, 2013. – С. 127. *(Здобувач виконав експериментальні дослідження вилуговування ванадію з ВВК розчинами сірчаної кислоти).*
9. Никифорова А. Ю. Переработка отработанных ванадиевых катализаторов сернокислого производства / А. Ю. Никифорова, К. И. Кукурузенко, А. А. Пасенко, О. В. Кожура // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (9–11 квітня 2014 р.). – Київ, 2014. – С. 51. *(Здобувач виконав експериментальні дослідження та обробив їх результати).*
10. Кукурузенко К. И. Технология переработки отработанных ванадиевых катализаторов сернокислого производства / К. И. Кукурузенко, А. Ю. Никифорова, А. А. Пасенко, О. В. Кожура // Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії і хімічної технології» (20–21 листопада 2014 р.). – Київ, 2014. – С. 191–192. *(Здобувач виконав експериментальні дослідження з вилуговування ВВК та осадження сполук ванадію з розчинів).*
11. Пасенко О. О. Вилучення ванадію з відпрацьованих каталізаторів синтезу сірчаної кислоти / О. О. Пасенко, А. Ю. Нікіфорова, К. І. Кукурузенко, О. В. Кожура // VI Всеукраїнська

наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання (22–24 квітня 2014 р.). – Харків, 2014. – С. 74–75. (Здобувач брав участь у плануванні та здійсненні експерименту).

12. Никифорова А. Ю. Кинетические закономерности выщелачивания ванадия сернистым ангидридом / А.Ю. Никифорова, О. В. Кожура, А. А. Пасенко // VII Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (30 вересня – 2 жовтня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2014. – С. 37. (Здобувач провів дослідження відновного вилуговування ВБК та виконав інтерпретацію отриманих даних).

13. Никифорова А. Ю. Очистка ванадийсодержащих растворов от соединений мышьяка / А.Ю. Никифорова, А. А. Пасенко, О. В. Кожура // VII Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (30 вересня – 2 жовтня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – С. 123–124. (Здобувач провів експериментальні дослідження з очищення розчинів вилуговування ВБК від сполук арсену і феруму).

14. Нікіфорова А. Ю. Відновне вилуговування ванадію з відпрацьованих каталізаторів сірчаноокислотного виробництва / А. Ю. Нікіфорова, О. В. Кожура, О. О. Пасенко // VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (27–29 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – Т. 1. – С.45. (Здобувач брав участь у плануванні та виконанні експериментальних досліджень).

15. Федорчук И. Э. Применение извести для гидролитической очистки растворов выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов / И. Э. Федорчук, К. А. Концур, О. В. Кожура, А. Ю. Никифорова // Майбутній науковець: мат. всеукраїнської науково-практичної конференції (2 грудня 2016 р.). Северодонецьк, 2016 Ч. І. – С. 33–35. (Здобувач виконав термодинамічний аналіз системи $VO_2^+ - Ca^{+2} - K^+ - SO_4^{2-}$ та інтерпретував отримані результати).

АНОТАЦІЯ

Нікіфорова А.Ю. Одержання сполук ванадію із відпрацьованих каталізаторів виробництва сірчаної кислоти. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, 2021.

Дисертаційну роботу присвячено дослідженню процесів комплексної переробки відпрацьованих ванадієвих каталізаторів (ВБК) виробництва сірчаної кислоти. Розглянуто фізико-хімічні закономірності процесів вилуговування ванадію розчинами H_2SO_4 з ВБК при додаванні H_2O_2 , SO_2 та без внесення додаткових реагентів. Показано, що відновне вилуговування з SO_2 дозволяє досягти як кількісного вилучення ванадію, так і зниження вмісту домішок арсену в основі каталізатора до рівнів ГДК при $T:P \geq 1:3$. У діапазоні $pH = 0,70–1,75$, швидкість вилуговування визначається дифузією іонів гідрогену та ванадилу, згідно з моделлю кінетичної $kt = 1/5(1-\alpha)^{-5/3} - 1/4(1-\alpha)^{-4/3} + 1/20$.

Досліджено процеси осадження домішок арсену і феруму в суміші малорозчинних $FeAsO_4$ та $Fe(OH)_3$. Показано, що нейтралізація вапном сірчаноокислих розчинів ванадію(V) до $pH=8–9$ в присутності сульфатів лужних металів не призводить до осадження ванадатів кальцію. Визначено кінетичні параметри окиснення ванадію(IV) киснем у розчинах вилуговування. При підтриманні $pH=8–10$ вапняним молоком залишковий уміст арсену і феруму в розчинах не перевищує 0,1 мг/л. З очищених розчинів KVO_3 і K_2SO_4 ванадієві продукти осаджувано у вигляді малорозчинних ванадату кальцію, ванадату амонію, сполук гідратованого пентаоксиду ванадію. Концентрати ванадату кальцію було

використано для отримання ферованадію (50ФВд0,3) в напівпромисловому масштабі.

На підставі проведених досліджень розроблено принципову технологічну схему комплексної переробки ВВК конверсії SO_2 з отриманням діатоміту, ванадату кальцію і сульфату калію, домішки арсену концентруються у придатний для захоронення FeAsO_4 .

Ключові слова: каталізатор, ванадій, сірчана кислота, вилуговування, вапно, арсен, ферованадій, пентаоксид ванадію.

АНОТАЦИЯ

Никифорова А.Ю. Получение соединений ванадия из отработанных катализаторов производства серной кислоты. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепр, 2021.

Диссертационная работа посвящена исследованию процессов комплексной переработки отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) производства серной кислоты. Рассмотрены физико-химические закономерности процессов выщелачивания ванадия растворами H_2SO_4 из ОВК при добавлении H_2O_2 , SO_2 и без внесения дополнительных реагентов. Показано, что восстановительное выщелачивание с SO_2 позволяет достичь как количественного извлечения ванадия, так и снижения содержания примесей арсена в носителе катализатора до уровней ПДК при $\text{T:Ж} \geq 1:3$. В диапазоне $\text{pH}=0,70-1,75$, скорость выщелачивания определяется диффузией ионов водорода и ванадила, согласно кинетической модели $k_t = 1/5(1-\alpha)^{-5/3} - 1/4(1-\alpha)^{-4/3} + 1/20$.

Исследованы процессы осаждения примесей арсена и феррума в виде смеси малорастворимых FeAsO_4 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Показано, что нейтрализация известью сернокислых растворов ванадия(V) до $\text{pH}=8-9$ в присутствии сульфатов щелочных металлов не приводит к осаждению ванадатов кальция. Определены кинетические параметры окисления ванадия(IV) кислородом в растворах выщелачивания. При поддержании $\text{pH}=8-10$ известковым молоком остаточное содержание арсена и феррума в растворах не превышает 0,1 мг/л. Из очищенных растворов KVO_3 и K_2SO_4 ванадиевые продукты осаждали в виде малорастворимых ванадата кальция, ванадата аммония, соединений гидратированного пентаоксида ванадия. Концентраты ванадата кальция были использованы для получения феррованадия (50ФВд0,3) в полупромышленном масштабе.

На основании проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки ОВК конверсии SO_2 с получением диатомита, ванадата кальция и сульфата калия, примеси арсена концентрируются в пригодный для захоронения FeAsO_4 .

Ключевые слова: катализатор, ванадий, серная кислота, выщелачивание, известь, арсен, феррованадий, пентаоксид ванадия.

SUMMARY

Nikiforova A.Y. Obtaining of vanadium compounds from spent catalysts of sulfuric acid production. – The manuscript.

Dissertation for graduating degree of Candidate of Technical Science on the Speciality 05.17.01 – technology of inorganic substance. – The state higher educational institution “Ukrainian State University of Chemical Technology”, Dnipro, 2021.

The dissertation is devoted to research of processes of complex processing of the spent vanadium catalysts (SVC) of sulfuric acid production. The physicochemical regularities of leaching processes of vanadium compounds from SVC using solutions of sulfuric acid of different concentration and with the addition of hydrogen peroxide and sulfur dioxide are considered in the work. The processes of purification of leaching solutions from arsenic and iron, extraction of vanadium compounds and other components from the solution have been studied.

The studies were performed using spent vanadium catalysts of the following brands: sulfovanadate-diatomite contact mass (SVD, SVD-KDK) and basf-04-111.

The carrier in the catalyst is amorphous SiO_2 (50-54 %), the total content of alkali metal sulfates is 22-28 %. The samples of SVD catalysts contain mainly potassium sulfates; in low-temperature catalysts (SVD-KDK, basf-04-111), part of the potassium sulfate is replaced by rubidium sulfate. The content of vanadium in terms of pentaoxide varies from 6.9 to 7.6 %. In addition, SVC contain impurities of iron (0.7-1.6 %) and arsenic (0.08-1.1 %).

When leaching with sulfuric acid solutions, increasing the concentration of the H_2SO_4 in the range from 20 to 100 g/l, reducing the temperature from 50 to 20°C and reducing the ratio of S:L from 1:3 to 1:5 allow to enlarge the extraction of vanadium(V). Extraction of vanadium from the SVD-KDK catalyst (55-60 %) is significantly lower than from the SVD catalyst (95 %), because the solubility of binary rubidium and vanadium(V) sulfates is lower compared to binary potassium and vanadium(V) sulfates.

The addition of hydrogen peroxide to the sulfuric acid solution increases the degree of extraction of vanadium from low-temperature SVC. At a concentration of sulfuric acid of 24 g/l, molar ratio of peroxide to vanadium of 1,8:1, 25°C, up to 95 % of vanadium will be extracted within 1,5 hour.

Extraction of vanadium from SVC reaches 99,0 % with solutions of SO_2 in dilute sulfuric acid for 3 hours at pH=0,7, 50°C and a molar ratio of $\text{SO}_2/\text{V}=1,5$. From the SVD-type catalyst leaching occurs with diffusion control. According to the proposed kinetic model, $k\tau=1/5(1-\alpha)^{-5/3}-1/4(1-\alpha)^{-4/3}+1/20$, the rate of extraction of vanadium is determined by the diffusion of hydrogen and vanadyl ions through a layer of insoluble product of the reaction. The order of the reaction for hydrogen and vanadyl ions are 0,5 and -0,7, respectively. The determined activation energy (49.2 kJ/mol) is not typical for diffusion processes and may be due to the difference in the permeability of the layer of insoluble hydrolysis products of pyrosulfovanadates.

Comparison of the data on the residual content of vanadium and arsenic showed that only reductive leaching allows to achieve concentrations of both toxic components in the catalyst carrier below the MPC levels.

The solutions of valuable vanadyl and alkali metals sulfates, produced by reductive leaching, are contaminated with compounds of iron (II) and arsenic (III). Iron (II) and

arsenic(III) ions can be selectively oxidized by hydrogen peroxide at pH = 2,0 in the presence of vanadium(IV) ions. Neutralization of such solutions to pH = 2,8 allows to precipitate and remove 80-90 % arsenic in the form of iron(III) arsenate and hydroxide when precipitated 10-15 % of vanadium.

Further separation of vanadium and iron and arsenic impurities was carried out in a slightly alkaline medium, after the oxidation of vanadium to a pentavalent state. For the solutions of reductive leaching, the kinetic parameters of the oxidation of vanadium(IV) by oxygen in the range of pH=8-10 with the neutralization of solutions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ were obtained. Gypsum, which is formed in the pulp in the process of adjusting its pH, inhibits the oxidation process, instead, iron(III) compounds act as catalysts for the process. The order of the reaction for vanadium and oxygen is the first, for the ions of iron(III) 0,9, for the ion of hydrogen -0,2. The activation energy of 61,8 kJ/mol corresponds to the kinetic control. The kinetic equation of the oxidation process of vanadium(IV) is obtained:

$$-\frac{dC(V(IV))}{dt} = 1,4 \cdot 10^{(9+0,2 \text{ pH})} \cdot e^{-\frac{7434}{T}} \cdot [V(IV)] \cdot [Fe(III)]^{0,9} \cdot pO_2$$

Thermodynamic analysis of the system $\text{VO}_2^+ - \text{Ca}^{+2} - \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-}$ for leaching solutions shows that in the range of pH from 7,0 to 7,5 vanadium is in solution in the form of polyvanadates. The formation of hard soluble calcium metavanadate does not occur due to the lower solubility of calcium sulfate. Experimental verification in the pH range from 1,5 to 12,5 at 60°C showed that in a slightly alkaline medium in the pH range 8,0-9,0, vanadium compounds go into solution, and calcium ions bind to gypsum. Under the same conditions, iron and arsenic are precipitated to concentrations in solution of $\leq 0,1$ mg/l, which allows to combine the oxidation process of vanadium(IV) with the process of arsenic and iron impurities precipitation.

From the purified leaching solutions, the vanadium compounds were precipitated as calcium vanadate and ammonium vanadate with a yield of >99 % and decavanadic acid with a yield of 97–99 %. After precipitation and separation of calcium vanadate, potassium sulfate and its mixtures with other alkali metals - components of SVC were obtained from the filtrates by evaporation and crystallization. From the concentrate based on calcium vanadate with a vanadium content of 24 %, ferrovanadium brand $\Phi\text{B}_\text{д}50\text{Y}0,3$ was obtained by aluminothermic reduction, at a mass ratio of $\text{V}:\text{Al}=1:1,1$. V_2O_5 with qualification «pur.» were obtained from the concentrate based on ammonium vanadate. From the concentrate based on decavanadic acid, technical vanadium pentoxide was obtained, which meets the requirements of raw materials for smelting ferrovanadium and vanadium pentaoxide of the «pur.» brand.

The technological scheme of obtaining vanadium concentrate and potassium sulfate from spent vanadium catalysts of sulfuric acid production is developed. In the conditions of LLC «METAL SYNTHESIS» (Zaporizhzhya) successful experimental-industrial trials of the method of obtaining vanadium concentrate, ferrovanadium and potassium sulfate from spent vanadium catalysts for sulfuric acid synthesis were performed.

Key words: catalyst, vanadium, sulfuric acid, leaching, lime, arsenic, ferrovanadium, vanadium pentaoxide.