

## ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*Запорожская государственная инженерная академия*

Розглянуто, проаналізовано та рекомендовано до впровадження способи витягання ванадію з відпрацьованих каталізаторів: випалювання, різні види вилуговування, хлорування, відновні плавлення, екстракція.

Рассмотрены, проанализированы и рекомендованы к внедрению способы извлечения ванадия из отработанных катализаторов: обжиг, различные виды выщелачивания, хлорирование, восстановительная плавка, экстракция.

*Введение.* Среди других источников вторичного ванадийсодержащего сырья заметное место занимают отработанные (деактивированные) ванадиевые катализаторы (ОВК). Использование соединений ванадия в качестве катализаторов основано на его способности, как и других переходных металлов, образовывать соединения переменной валентности. В состав таких катализаторов, которые применяются в химической и нефтяной промышленности, зачастую, кроме ванадия, входят также другие металлы, чаще – молибден, никель и кобальт. В качестве материала-носителя при изготовлении катализаторов используют высокодисперсные термостойкие оксиды кремния и алюминия. Ванадиевые катализаторы получают пропиткой диоксида кремния или оксида алюминия водным раствором  $NH_4VO_3$  и нитратов других элементов с последующей сушкой и прокаливанием.

*Современное состояние вопроса.* В отличие от металлических ванадиевых отходов, ванадий в катализаторах находится в виде химического соединения – пентаоксида ( $V_2O_5$ ). Его содержание в отработанных катализаторах обычно составляет 4...8 %, что значительно выше, чем в рудном сырье. В процессе эксплуатации происходит потеря активности катализаторов, что связано с изменением структуры активного компонента и носителя, а также рядом других причин. Катализаторы после нескольких циклов регенерации переходят в разряд отработанных и подлежат утилизации с целью извлечения из них ценных продуктов. Отработанные катализаторы, являющиеся многокомпонентным сырьем, относятся к сложным видам отходов, и переработка их связана со значительными трудностями. Переработка ОВК впервые была освоена в США, Японии, ФРГ и Франции в конце 70-х годов XX столетия и уже в 1985 г. мировой объем получения ванадия (в виде  $V_2O_5$ ) из ОВК составил 2200 т, в том числе в Японии – 1500 т.

Отработанные катализаторы в большей мере могут считаться вторичным сырьем, чем техногенным, поскольку представляют собой не отходы производства (как шлаки, шламы, отвалы и т.п.), а изделие, вышедшее из строя в результате потери потребительских (в данном случае, каталитических) свойств.

Утилизацию ОВК проводят по направлениям, включающим как пирометаллургические способы переработки (обжиг, в том числе с применением химических реагентов, высокотемпературное хлорирование), так и гидрометаллургические (выщелачивание кислотное и щелочное, химическое осаждение соединений, экстракция) в их различных сочетаниях. Предварительный обжиг отработанных катализаторов преследует цель удаления углеродистых и сернистых соединений, осаждающихся на поверхности катализатора из перерабатываемой нефти.

*Постановка задачи.* В обзорной работе [1] описана ситуация с утилизацией ОВК, сложившаяся к середине 90-х годов прошлого столетия. В настоящей статье обсуждаются новые технологии переработки ОВК.

*Основная часть исследований.* В патенте США [2] предложен способ переработки отработанных катализаторов на основе оксида алюминия, используемых в нефтехимии и содержащих соединения ванадия, молибдена, никеля и кобальта. После обжига катализаторов для удаления из них углерода, серы и углеводородов в огарок вводят какой-либо из металлов – инициаторов: алюминий, олово, медь, цинк, железо, никель, кобальт, магний и выщелачивают материал в 10...30 %-ной серной кислоте. Из металлов, ускоряющих выщелачивание, предпочтительнее использовать алюминий в количестве 20 % от количества ванадия, содержащегося в катализаторе. Роль алюминия заключается в восстановлении ванадия из пятивалентного состояния до четырехвалентного.

Такие же многокомпонентные катализаторы, применяемые в нефтяной промышленности и содержащие более 10 %  $V_2O_5$ , в работе [3] обжигали при температуре 500 °С в течение 7 ч. Затем проводили хлорирование огарка в смесях «хлор-воздух», «хлор-азот», «хлор-оксид углерода». В зависимости от условий хлорирования извлечение составляло: никеля и кобальта – более 80 %, молибдена – около 95 %, ванадия – более 80 %. Хлорирование оксида алюминия может быть ограничено до 5 %. Хлориды кобальта и никеля получали путем выщелачивания твердого остатка хлорирования подкисленной водой, а хлориды и /или оксихлориды молибдена и ванадия – путем селективной конденсации паров. Для селективности реакции хлорирования важное значение, кроме температуры и продолжительности процесса, имеет парциальное давление кислорода в смеси хлорирующего газа.

В результате переработки ОВК с применением щелочного обжига образуется огарок, не содержащий кремний, в котором количество ванадия возрастает в два раза по сравнению с содержанием в катализаторе [4]. При выщелачивании в растворе  $NaHCO_3$  (концентрация 100 г/л, температура 80 °С) в течение 40 минут из огарка извлекают 96,4 % ванадия. Конечным продуктом технологической схемы процесса является пентаоксид ванадия чистотой 98,3 %. Общее извлечение ванадия из отработанного катализатора может достигать 88,7 %.

В работе [5] исследовано поведение серы при восстановительной плавке ОВК в дуговой печи постоянного тока. Удаление серы происходит, главным образом, через газовую фазу в процессе нагрева и плавления шихты. При восстановлении оксида ванадия алюминием, вследствие более низкой окисленности шлака, более высокой основности шлака и уменьшения содержания в нем кремнезема за счет повышенного содержания глинозема, концентрация серы в металле снижается до 0,021...0,024 %.

Основные пределы технологической схемы получения чистого пентаоксида ванадия из ОВК, содержащего 5,0...7,0 %  $V_2O_5$ , рассмотрены в работе [6]. Разработанная технология позволяет получать продукт, содержащий более 90 %  $V_2O_5$ , менее 0,02 % серы (15,0 % в исходном материале) и 1,0 % суммы натрия и калия (около 10 % в исходном материале). Полученный продукт пригоден для выплавки феррованадия, а входящий в состав ОВК калий утилизируется в виде калийного удобрения.

Оптимизация процесса извлечения ванадия из отработанных катализаторов рассмотрена в работе [7]. Отходы измельчали до крупности 385 мкм и выщелачивали при  $pH = 1,7$ . Полученный раствор обрабатывали органическим экстрагентом 0,7 моль/л  $P_{204}$  – 7 % ТБФ в керосине. Извлечение ванадия составляло 99,3 % за четыре стадии экстракции длительностью по 6 минут каждая. Реэкстракцию вели серной кислотой концентрации 135 г/л в четыре стадии длительностью по 15 минут каждая. Извлечение составило 99,5 %.

Общий выход ванадия в пентаоксид составил 91,7 %. Процесс обеспечивает хорошее отделение ванадия от железа, мышьяка и фосфора, присутствующих в катализаторах.

Экстракционная технология использована и в работах испанских ученых [8,9] при переработке ОВК сернокислотного производства. В работе [8] представлены результаты исследований по выщелачиванию отработанных катализаторов на основе диоксида кремния, содержащих 4,04...4,38 % ванадия, растворами  $H_2SO_4$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $K_2SO_4$ ,  $H_2SO_4 + K_2SO_4$  и  $H_2O$ . Лучшие результаты были получены при использовании растворов  $H_2SO_4$ . Процесс характеризуется энергией активации 18,44 кДж/моль и контролируется диффузией. Оптимальный режим выщелачивания: концентрация серной кислоты – 20 г/л, отношение Т : Ж = 1 : 2,5, количество ступеней – 3 (противоток). Общее извлечение ванадия в раствор более 95 %, в отвальном кеке содержание ванадия понижается до 0,1 %. Из раствора выщелачивания ванадий может быть выделен в виде оксида известными методами, например жидкостной экстракцией.

В работе [9] изучена жидкостная экстракция ванадия (V) из сернокислых сред с применением первичного амина марки «Primene 81R». Показано, что ванадий на 90...95 % экстрагируется в органическую фазу, содержащую 2 об. % амина и 5 об. % изодеканола (модификатор) в керосине. Рекомендуются режим экстракции: отношение фаз О : В = 1 : 2, pH = 2,0...2,5, продолжительность контакта фаз 3 мин., количество ступеней – 3 (противоток). Реэкстракцию ванадия осуществляли 2N раствором  $NH_4OH$  при отношении фаз В:О = 1:5 за 2 ступени. Извлечение ванадия в реэкстракт – до 72 %.

Для переработки отработанных катализаторов на основе диоксида кремния, применяемых в производстве серной кислоты и содержащих 4,68 % пентаоксида ванадия, а также оксиды калия и железа, в работе [10] использовали мочевины  $CO(NH_2)_2$  98 %-ной чистоты. Оптимальный режим выщелачивания: крупность частиц 180...250 мкм, температура 20 °С, продолжительность 1 ч, концентрация мочевины 40 %, отношение Ж : Т = 10 : 1. Степень извлечения ванадия составила 78 %, калия – 90 %, железа – 29 %.

Переработке ОВК марок СВД (сульфатованадато-диатолитовая масса), ИК-1 и СВД датской фирмы «Haldor Topsøe» посвящены две работы сотрудников ИХТРЭМС КНЦ РАН [11,13]. В работе [11] разработан способ утилизации отработанных катализаторов, пригодный для использования в условиях медно-никелевого производства, имеющего попутное производство серной кислоты контактным способом из отходящих сернистых газов. Вместо традиционного вскрытия катализаторов серной кислотой предложено водное выщелачивание в присутствии восстановителя-диоксида серы. Результаты испытаний показали возможность извлечения 70...95 % ванадия и получения концентрированных растворов  $VOSO_4$  (80 г/л в пересчете на  $V_2O_5$ ). Из таких растворов ванадий осаждали гидролизом при следующих условиях: температура 100 °С, pH = 2,5, продолжительность 4 ч. После прокалики осадка гидроксида ванадия получали технический пентаоксид ванадия, содержащий 87 %  $V_2O_5$ . Кроме  $V_2O_5$ , товарными продуктами опробованной технологии являются  $SiO_2$ ,  $K_2SO_4$  и  $Na_2SO_4$ . Следует отметить, что при выщелачивании можно использовать не только концентрированный диоксид серы, но и его смесь с воздухом, например бедные выхлопные газы сернокислотного производства.

Сравнение поведения свежего и хранившегося («лежалого») ОВК типа СВД состава, %: 5...7 V; 8...10  $K_2O$ ; 53...60  $SiO_2$ ; 17...19  $SO_3$  при сернокислотном выщелачивании с целью достижения высокого извлечения ванадия изучено в работе [12]. Было показано, что

«лежалый» катализатор, содержащий около 70 % пентаоксида ванадия, требует более жестких условий выщелачивания для извлечения ванадия на ~ 90 %, чем свежий, содержащий ~ 70 % четырехвалентного ванадия.

Для извлечения ванадия (IV) из растворов выщелачивания ОВК в работе [13] опробован экстрагент, работающий по катионообменному механизму. По сравнению с традиционным экстрагентом – ди(2-этилгексил) фосфорной кислоты – новый экстрагент позволяет полностью извлекать ванадий из концентрированных растворов за счет автоматической корректировки равновесного значения pH в процессе экстракции.

**Выводы.** Внедрение в промышленную практику описанных технологий переработки отработанных ванадийсодержащих катализаторов позволит расширить сырьевую базу ванадия и снизить себестоимость ванадиевой продукции.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колобов Г. А. Извлечение редких металлов из отработанных катализаторов / Г. А. Колобов, В. И. Иващенко / Технологии и оборудование для утилизации трудноперерабатываемых отходов цветной металлургии. – Донецк: ДонИЦМ, 1995. – С. 116-128.
2. Патент 5415849 США, МКИ<sup>6</sup> В 01 F 1/00. Процесс переработки использованных катализаторов / Toyabe Keiji, Kirishima Kenji, Shibayama Haruo и др. Заявл. 25.02.1994, опублик. 16.05.1995.
3. Gaballah I. Processing of spent catalysts by selective chlorination / I. Gaballah, M. Djona / Extract. Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt: Pros. in honor Paul E. Quenau Int. Symp., Denver, Colo., 1993. – Vol. 1. – P. 1253-1268.
4. Studies of recovery of vanadium from desilication residue obtained from processing of a spent catalyst / Yanhai Shao, Qiming Feng, Yun Chen [etc] // Hydrometallurgy. – 2009. – 96. – № 1-2. – P. 166-170.
5. Поведение серы при восстановительной плавке отработанных ванадиевых катализаторов в дуговой печи постоянного тока / [В. Н. Костяков, Е. Б. Полетаев, С. Н. Медведь, А. А. Ясинский] // Процессы литья. – 2005. – № 1. – С. 7-9.
6. Промышленное освоение выпуска чистого пентаоксида ванадия из отработанного ванадиевого катализатора на базе уранового производства / З. А. Разыков, Э. Г. Гусаков, М. М. Юнусов [и др.] // Цветные металлы. – 2004. – № 1. – С. 40-42.
7. Jing Zhongjian. Исследования по извлечению ванадия из скрапа катализаторов / Zhongjian Jing, Xicai Hao // Inorg. Chem. Ind. – 2000. – 42. – № 6. – P. 55-57.
8. Garcia J. Leaching of vanadium from sulfuric acid manufacture spent catalysts / J. Garcia, L. J. Lozano, Vivancos M. D. Mulero // Rev. Met. CENIM. – 2001. – 37. – № 1. – P. 18-23.
9. Lozano L. J. Recovery by solvent extraction of vanadium from spent catalysts leaching solutions using Primene 81R / L. J. Lozano, J. Garcia // Rev. Met. CENIM. – 2001. – 37. – № 5. – P. 582-590.
10. Mazurek K. Recovery of vanadium, potassium and iron from a spent catalyst using urea solution / K. Mazurek, K. Biatowicz, M. Trypuc // Hydrometallurgy. – 2010. – 103. – № 1-4. – P. 19-24.
11. Касикова Н. И. О возможности совместной утилизации отработанных ванадиевых катализаторов и отходящих сернистых газов / Н. И. Касикова, А. Г. Касиков, М. В. Маслова // Цветные металлы. – 1999. – № 8. – С. 37-39.
12. Извлечение ванадия из комплексного рудного и техногенного сырья / И. П. Смирнов, С. А. Пирковский, К. М. Смирнов [и др.] / Редкие металлы и порошковая металлургия: тезисы докладов Всерос. науч.-практ. конф. – М.: МИСиС, 2001. – С. 9-10.
13. Касикова Н. И. Использование экстракционного метода при утилизации отработанных ванадиевых катализаторов / Н. И. Касикова, А. Г. Касиков // Химическая технология. – 2000. – № 5. – С. 28-31.