ПЕРСПЕКТИВНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ СУЛЬФАТА ВАНАДИЛА ($VOSO_4$) ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ АГМК

Машарипова Замира Алимбаевна
Базовый докторант, Ургенчского государственного университета,
Исакова Ойгул Мадаминжановна
Докторант, Наманганского государственного технического университета
E-mail: oygulisakova1983@gmail.com
Тураев Зокиржон
Д-р техн. наук, профессор Наманганского государственного технического университета,

Аннатотация. Настоящая статья посвящена научному обоснованию и формированию подхода к будущему исследованию по селективному извлечению сульфата ванадила ($VOSO_4$) из отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК), применяемых в сернокислотном производстве АГМК. В работе рассматриваются актуальность проблемы, обзор существующих методов переработки ванадийсодержащих отходов, предлагается предварительная методика получения целевого продукта и формулируется научная новизна будущего исследования. Предполагается, что результатом станет разработка технологии с высоким экологическим и экономическим потенциалом.

Ключевые слова: ванадий, $VOSO_4$, отработанные катализаторы, кислотное выщелачивание, восстановление, АГМК, техногенные отходы.

Abstract. This article is devoted to the scientific substantiation and formation of an approach to future research on the selective extraction of vanadyl sulfate ($VOSO_4$) from spent vanadium catalysts (SVC) used in the sulfuric acid production of the AGMK. The paper considers the relevance of the problem, an overview of existing methods for processing vanadium-containing waste, proposes a preliminary method for obtaining the target product and formulates the scientific novelty of the future study. It is assumed that the result will be the development of a technology with high environmental and economic potential.

Keywords: vanadium, $VOSO_4$, spent catalysts, acid leaching, recovery, AGMK, man-made waste.

Annotatsiya. Ushbu maqola Olmaliq kon-metallurgiya kombinatining sulfat kislota ishlab chiqarishida qo‘llaniladigan ishlatilgan vanadiy katalizatorlaridan (IVK) vanadil sulfatini ($VOSO_4$) selektiv ajratib olish bo‘yicha kelajakdagi tadqiqotga yondashuvni ilmiy asoslash va shakllantirishga bag‘ishlangan. Ishda

ISSN 3030-3907

muammoning dolzarbligi, vanadiy tarkibli chiqindilarni qayta ishlashning mavjud usullari ko‘rib chiqilgan, maqsadli mahsulotni olishning dastlabki usuli taklif etilgan va kelajakdagi tadqiqotning ilmiy yangiligi shakllantirilgan. Natijada yuqori ekologik va iqtisodiy salohiyatga ega texnologiyani ishlab chiqish ko‘zda tutilmoqda.

Kalit so‘zlar: vanadiy, $VOSO_4$, ishlatilgan katalizatorlar, kislotali ajratib olish, qayta ishlab chiqarish, AGMK, texnogen chiqindilar.

Введение

Ванадий и его соединения широко используются в металлургии, химической и энергетической отраслях, а также в производстве аккумуляторов и катализаторов. Рост мирового спроса на ванадиевую продукцию усиливает интерес к вторичным источникам его получения, в частности переработке отработанных ванадиевых катализаторов, используемых в производстве серной кислоты.

В Республике Узбекистан, в частности на Алмалыкском горно-металлургическом комбинате (АГМК), применяются ванадийсодержащие катализаторы, накопление которых без переработки создаёт экологические угрозы. В то же время содержание V_2O_5 в таких отходах достигает 3–7 %, что делает их ценным техногенным сырьём.

Увеличение спроса на ванадиевую продукцию повысило интерес к нетрадиционным источникам его получения, в частности к переработке отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) сернокислотного производства и твердых продуктов сгорания углеводородного сырья на тепловых электростанциях. С точки зрения экономики это обусловлено тем, что содержание ванадия в промышленных отходах составляет в пересчете на V_2O_5 – 2–15%, что в 10–100 раз превышает его содержание в сырье природного происхождения (0,1–0,2% V_2O_5) [1].

Ванадий относится к числу широко распространённых элементов в земной коре, однако в свободном виде он не встречается. Встречаются редко минералы, богатые ванадием, на примере надо отметить ванадинит, где содержание всего 19 % V_20_5, патронита 17-29 %, деклуазита 22 %, купродеклуазита 17-22 %, карнотита 20 %, роскоэлита 21-29 % [2].

В последние годы уровень потребления ванадия в мире постоянно растет из-за мирового увеличения производства конструкционных, нержавеющих и специальных сталей. Кроме металлургической и химической промышленности, ванадий и его соединения широко применяются в атомно-водородной энергетике и в производстве ванадиевых аккумуляторов [3, 4].

ISSN 3030-3907

Кроме того, складирование ванадийсодержащих промышленных отходов, представляющих опасность для окружающей среды, сопряжено связанное с изъятием земель под шламовые хвостохранилища, загрязнением поверхностных стоков и подземных вод, а также приземной атмосферы и почв токсичными компонентами, распространяющимися на значительные расстояния и представляющими серьезную экологическую опасность.

В настоящее время в Республике Узбекистан при производстве серной кислоты используются ванадиевые катализаторы типа сульфованадата на силикагеле. Содержание ванадия в ОВК в пересчете на V_2O_5 составляет в среднем 3–7%. Производства по переработке ванадийсодержащих отходов в нашей стране отсутствуют. Поэтому разработка научных основ химических и электрохимических методов переработки ванадийсодержащих отходов, изучение влияния способов переработки на физико-химические свойства ванадийсодержащих продуктов актуальны.

В условиях Узбекистана одним из наиболее крупных накопителей таких отходов является Алмалыкский горно-металлургический комбинат (АГМК). В процессе производства серной кислоты на предприятии применяется ванадийоксидный катализатор, в составе которого помимо V_2O_5 содержатся SiO_2, K_2O, Fe_2O_3 и другие компоненты. По мере накопления отработанных катализаторных масс возрастает необходимость их утилизации или переработки. В ряде исследований, выполненных на базе АГМК и научных институтов Узбекистана, уже рассматривалась возможность извлечения ванадия из отработанных катализаторов, однако основное внимание уделялось получению ванадия в виде оксидов или ванадиевых солей без фокусировки на конкретный целевой продукт [5, 6].

Одним из промышленных соединений ванадия, представляющих особый интерес, является сульфат ванадила ($VOSO_4$). Это растворимое соединение ванадия в степени окисления +4, обладающее высокой химической активностью и применяемое как катализатор в органическом синтезе, а также как компонент электролитов в аккумуляторных системах [7].

Рентгенофазовый анализ показывает, что фазовый состав ОВК представлен α-кварцем, а также сульфатами, полисульфатами и ванадатами K, Na, Al, Ca, Fe, Cu, Zn. Так как основные компоненты дезактивированных катализаторов существенно отличаются по своей растворимости в водных растворах, наиболее перспективным для выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ОВК является использование водных растворов. Наличиев составе катализатора дисульфатов приводит к образованию в водном растворе серной кислоты, присутствие которой

ISSN 3030-3907

способствует переходу в раствор как сульфата ванадила, так и V_2O_5. Одновременно в составе катализатора могут содержаться соединения ванадия в различных степенях окисления.

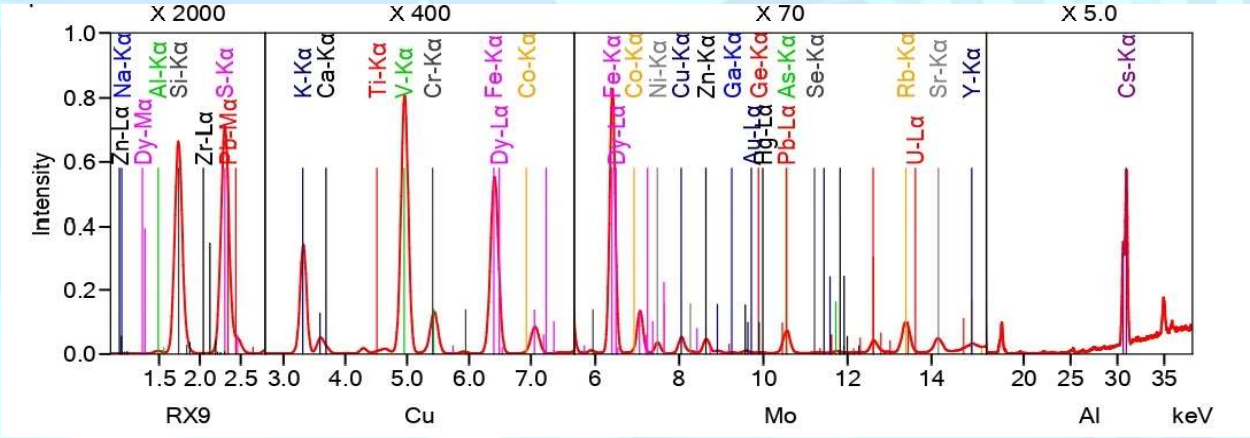


Рис.1

Между тем, переход к целевому извлечению ванадия в форме сульфата ванадила ($VOSO_4$) открывает новые направления для промышленного применения полученного продукта, в том числе в высокотехнологичных областях. Научные публикации последних лет указывают на возможность получения $VOSO_4$ путём кислотного выщелачивания V_2O_5 с последующей редукцией ванадия до степени окисления +4 и выделением продукта в виде кристаллогидратов [8, 9]. В подобных работах используется разбавленная серная кислота (5–20 %), восстановители (SO_2, щавелевая кислота), а также методы селективной очистки раствора от кремния, железа и других примесей [10].

В данной работе по извлечению сульфата ваннадила из ОВК будет предложен новый технологический подход, заключающийся в селективном извлечении ванадия именно в форме сульфата ванадила ($VOSO_4$) — растворимого соединения ванадия в степени окисления +4, имеющего промышленную ценность как катализатор и компонент электролитов. Для реализации такого подхода необходимы дополнительные стадии: восстановление иона ванадия до степени окисления +4, поддержание заданных параметров среды и кристаллизация целевого продукта. включая восстановление V^{5+} до V^{4+}, контроль среды и кристаллизацию продукта, что ранее не реализовывалось при переработке катализаторов АГМК.

Сравнительная характеристика подходов к переработке отработанных катализаторов:

ISSN 3030-3907

Таблица 1.

Критерий	Предыдущие исследования (АГМК, ИНХ РУз)	Настоящее исследование
Форма ванадия в катализаторе	V_2O_5 (оксидная, нерастворимая)	V_2O_5 (исходная форма)
Метод извлечения	Кислотное или щелочное выщелачивание	Кислотное выщелачивание
Целевая форма ванадия	Любая растворимая форма (VO_2^+, ванадаты)	Только $VOSO_4$ (V^{4+})
Контроль степени окисления	Отсутствует	Обязательное восстановление $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$
Очищение и осаждение	Применяется частично	Селективная очистка раствора
Выделение продукта	Не проводится (ванадий в растворе)	Кристаллизация $VOSO_4 \cdot xH_2O$
Коммерческая форма продукта	Отсутствует	Готовый целевой продукт
Научная новизна	Извлечение V в общей форме	Получение индивидуального соединения ($VOSO_4$)

Таким образом, научная новизна работы заключается в:

-впервые разработанном технологическом к целенаправленному извлечению ванадия в форме сульфата ванадила из отработанного катализатора;

-введении стадии восстановления ванадия до степени окисления +4 с контролем условий среды;

-разработке схемы получения готового кристаллогидрата $VOSO_4 \cdot xH_2O$, пригодного для промышленного применения;

-доказательстве возможности утилизации катализаторного отхода АГМК с получением продукта с высокой добавленной стоимостью.

Таким образом, переработка использованного катализатора АГМК с целью получения сульфата ванадила как целевого продукта является научно обоснованным, технологически реализуемым и экономически целесообразным, способным обеспечить как экологическую безопасность (за

ISSN 3030-3907

счёт утилизации отходов), так и экономическую целесообразность (за счёт получения востребованного продукта с высокой добавленной стоимостью).

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Е.В. крышилович, С.Е. Орехова. Переработка отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства химическим способом. https://elib.belstu.by/bitstream/123456789/27832/1/Kryshilovich_Pererabotka.
2. Мамараимов Г. Ф., Хасанов А.С., Вохидов Б. Р., Извлечения ванадия из техногенных ресурсов. Юниверсум, № 12 (105) декабрь, 2022 г.
3. Джуманкулова С.К. Диссертационная работа. Разработка гидрометаллургической технологии переработки ваннадийсодержащих большого Каратау. Алматы-2020.
4. Зайцев, А. Н. Переработка и утилизация ванадийсодержащих шламов тепловых энергетических станций / А. Н. Зайцев, М. Н. Русакова // Новое в российской электроэнергетике. –2002. – № 9. – С. 21–24.
5. Хасанов А.С., Ражаббоев И.М., Вохидов Б.Р., Арипов А.З., Саидахмедов А.А., Шодиев А.Н. Изучение вещественного состава и разработка технологии переработки проб руд месторождения Тебинбулак №2 (77) 2019 г. С. 57-60
6. Хасанов А.С., Вохидов Б.Р., Мамараимов Г.Ф. Разработка технологии получения пятиокиси ванадия из минерального и техногенного сырья // Universum: Технические науки : электрон. научн. журн. 2020. № 3(72). URL: *http://7universum.com/ru/tech/archive/item/9085* Ванадий. Применение.
7. И. М. Жарский, С. Е. Орехова, И. И. Курило, Е. В. Крышилович. Восстановление ванадийсодержащих соединений в растворах выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов. ISSN 1683-0377. Труды БГТУ. 2011. №3. Химия и технология неорганических веществ.
8. Д.Д. Фомина, Н.Ф. Данилов. Рассмотрение процессов выщелачивания соединений ванадия после переработки химических отходов в производстве пятиокиси ванадия с использованием серной и азотной кислот. *Выщелачивание соединений ванадия кислотами из отхода производства V2O5*. https://cyberleninka.ru/article/n/rassmotrenie-protsessov-vyschelachivaniya-soedineniy-vanadiya-posle-pererabotki-himicheskih-othodov-v-proizvodstve-pyatiokisi/viewer.
9. Патент: RU (11) 2 525 903(13) C1. Курбатова Людмила Дмитриевна. 20.08.2014 Бюл. № 23.
10. Лапочкин О.В., Погорелый В.Е., Вергейчик Е.Н. Получение и изучение влияния новых комплексных соединений ванадила с аминокислотами на

ISSN 3030-3907

уровень глюкозы в крови у крыс при аллоксановом диабете. Курский научно-практический вестник "Человек и его здоровье", 2008, № 2.

ISSN 3030-3907