

УДК 66.0

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Вытоптова А. И., студент гр. ХНб-161, IV курс
Тихомирова А. В., к.х.н., доцент
Кузбасский государственный технический университет
Имени Т. Ф. Горбачева
Г. Кемерово

На данный момент из 104 химических элементов периодической системы Д. И. Менделеева в производствах применяется около 80 элементов, в это число входят редкие и рассеянные металлы. К ним относятся литий, бериллий, титан, вольфрам, молибден, висмут, тантал, скандий, ванадий, галлий, германий, рубидий, иттрий, цирконий, ниобий, индий, теллур, а также радиоактивные металлы — уран, радий, торий и др.

С каждым годом промышленность во всем мире развивается быстрыми темпами, в связи с этим увеличивается потребность извлечения редких и рассеянных элементов из вторичного сырья. Одним из важнейших представителей данных элементов является ванадий.

Известно, что серная кислота — «хлеб» химической промышленности, на данный момент, в большинстве случаев, она производится контактным способом. Для ускорения процесса используются катализаторы на основе ванадийсодержащих соединений. Ванадий используется в производстве особо вязких и прочных сталей и входит важной составной частью в сплав с алюминием. Эти соединения используются в автомобильной и авиационной промышленности. Также соединения ванадия находят применение в производстве различных красок, в фотографии и медицине.

С точки зрения экономики, повышение интереса обусловлено тем, что содержание ванадия в промышленных отходах в пересчете на пентаоксид ванадия 2-15%, что в 10-100 раз превышает содержание рассматриваемого элемента в природном сырье, где содержится 0,1-0,2% V_2O_5 . Также нестандартные методы извлечения ванадия из отходов представляют экологическую важность, так как залежи отходов могут представлять опасность для окружающей среды. Его соединения являются токсичными, они могут поражать органы дыхания, пищеварения, нервную и кровеносную системы.

Целесообразность извлечения соединений ванадия из вторичного сырья очевидна и позволяет решить следующие проблемы:

- Накопление техногенных отходов, которые содержат ценные компоненты;
- Переработки и утилизации отходов с получением новых необходимых продуктов
- Экономии запасов редких ресурсов;

- Улучшения экологической ситуации регионов;
- Перехода к практически безотходным производствам, в связи с тем, что ОВК (отработанный ванадиевый катализатор) будет регенерирован и возвращен в производство.

В промышленности различают два способа извлечения редких и рассеянных элементов из ОВК: пирометаллургический (обжиг, хлорирование) и гидрометаллургический (выщелачивание, химическое осаждение, экстракция).

Наиболее важным соединением ванадия для промышленности является V_2O_5 . Пентаоксид ванадия является исходным соединением для получения для других веществ.

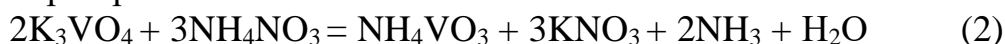
V_2O_5 существует в двух модификациях – аморфной и кристаллической. Аморфная представляет собой порошок красного, оранжевого или желтого цвета, кристаллическая может быть только красного цвета. Аморфный V_2O_5 получается при разложении метаванадата аммония. Превращение аморфного V_2O_5 в кристаллическую модификацию осуществляется нагреванием до плавления с последующим охлаждением.

Получить его можно путем нагревания метаванадата аммония на воздухе.

В ходе работы нами проведён процесс получения оксида ванадия (V) из отработанного ванадиевого катализатора путем выщелачивания раствором гидроксида калия:



Затем раствор обрабатывался аммонийной солью:



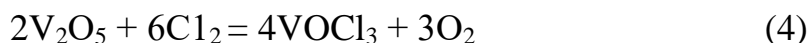
После этого метаванадат аммония подвергают нагреванию при температуре $500^\circ C$:



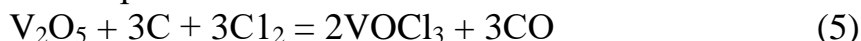
Для улучшения свойств катализатора в качестве промотора добавляют соединения щелочных металлов. Следственно для получения более чистого оксида ванадия(V) раствор необходимо очистить от соединений калия или натрия. Для этого в раствор метаванадата аммония при нагревании помещали небольшое количество активированного угля, выдерживали некоторое время и отфильтровывали, а к фильтрату добавляли нитрат аммония. Выпавший осадок NH_4VO_3 снова отфильтровывали, промывали и сушили.

Кроме того, пентаоксид ванадия можно получить гидролизом $VOCl_3$ и других соединений V(V) с последующим обезвоживанием гидрата $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Нагревание на воздухе или в кислороде порошкообразного ванадия, низших его оксидов и карбида тоже ведет к получению V_2O_5 , хотя реакция обычно не протекает полностью.

Другим способом выделения оксида ванадия(V) из ОВК является получение оксотрихлорида ванадия $VOCl_3$ (желтая жидкость, температура кипения $127^\circ C$). Он может быть получен нагреванием V_2O_5 в токе хлора при температуре $600^\circ C$:

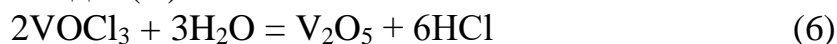


Есть возможность понизить температуру введением в реакцию угля, тогда процесс будет протекать при 200-400°C:



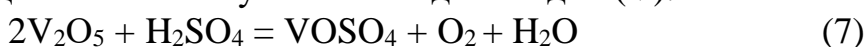
Так же вместо хлора можно брать сухой хлороводород в присутствии оксида фосфора(V), в качестве водоотнимающего вещества.

Далее во влажном воздухе и при обработке небольшим количеством воды оксотрихлорида ванадия, происходит гидролиз соединения и красными хлопьями выпадает оксид ванадия(V):

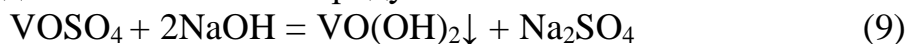


Этот способ недоступен в лабораторных условиях и представляет опасность в связи с необходимостью использования хлора.

Рассмотрим еще один способ получения оксида ванадия (V):



Реация (7) проводится при температуре 90°C. Реакция (8) - при температуре 520-530°C. Также стоит обратить внимание, что происходят выбросы сернистого и серного газов. Есть альтернативная реакция, в которой не будут выделяться ядовитые побочные продукты:



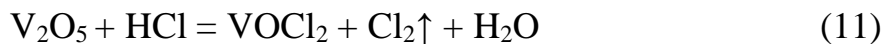
Оксигидроксид ванадия (IV) можно подвергнуть прокаливанию для перевода его в оксид ванадия (V).

В случае использования природного первичного сырья, сначала его обогащают до необходимых концентратов, а далее полученные концентраты переходят в оксидную форму – V_2O_5 , так как данный оксид является наиболее устойчивым. В переработке вторичного сырья так же оптимальным вариантом является перевод в пентооксид ванадия. Затем из полученного соединения восстанавливают чистый металл металлотермическими методами:



Для того, чтобы узнать насколько полно прошло извлечение компонента, необходимо провести количественный анализ сырья и выделившегося продукта. Что и будет проведено в дальнейшем.

На данном этапе были проведены исследования с соляной кислотой по реакции:



Но данная реакция является токсичной для работы в лабораторных условиях за счет выделения хлора. Так же столкнулись со сложностью перевода оксидхлорида ванадия в оксид.

Была исследована реакция с серной кислотой (7). В ходе реакции не наблюдалось изменений, которые должны были проходить. Сульфат ванадия – вещество синего цвета, раствор же имел кирпичную окраску, что больше свидетельствует о содержании в нем V_2O_5 . По нашим предположениям данная реакция не протекает так, как должна из-за вторичного сырья, в

котором могут присутствовать соединения серы, соответственно они мешают реакции с серной кислотой.

Также были проведены реакции: (1), (2) и (3). Данным методом можно получить пентаоксид ванадия, но для проведения опыта было взято малое количество сырья, в связи с чем получился малый выход продукта. Для того чтобы убедиться в качестве данного метода, будет произведен повторный эксперимент с увеличенным количеством сырья.

Список литературы:

1. Свойства вещества: аммония метаванадат [Электронный ресурс]
2. Музгин В. Н. Аналитическая химия ванадия [Текст] / В. Н. Музгин, Л. Б. Хамзина, В. Л. Золотавин – М.: Наука, 1981. – 217с.
3. Частные реакции ванадия [Текст]. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, [2014] – 22с.