

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** **2 155 638** <sup>(11)</sup> <sup>(13)</sup> **C1**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ  
(51) МПК  
[B01J 23/92 \(2000.01\)](#)

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

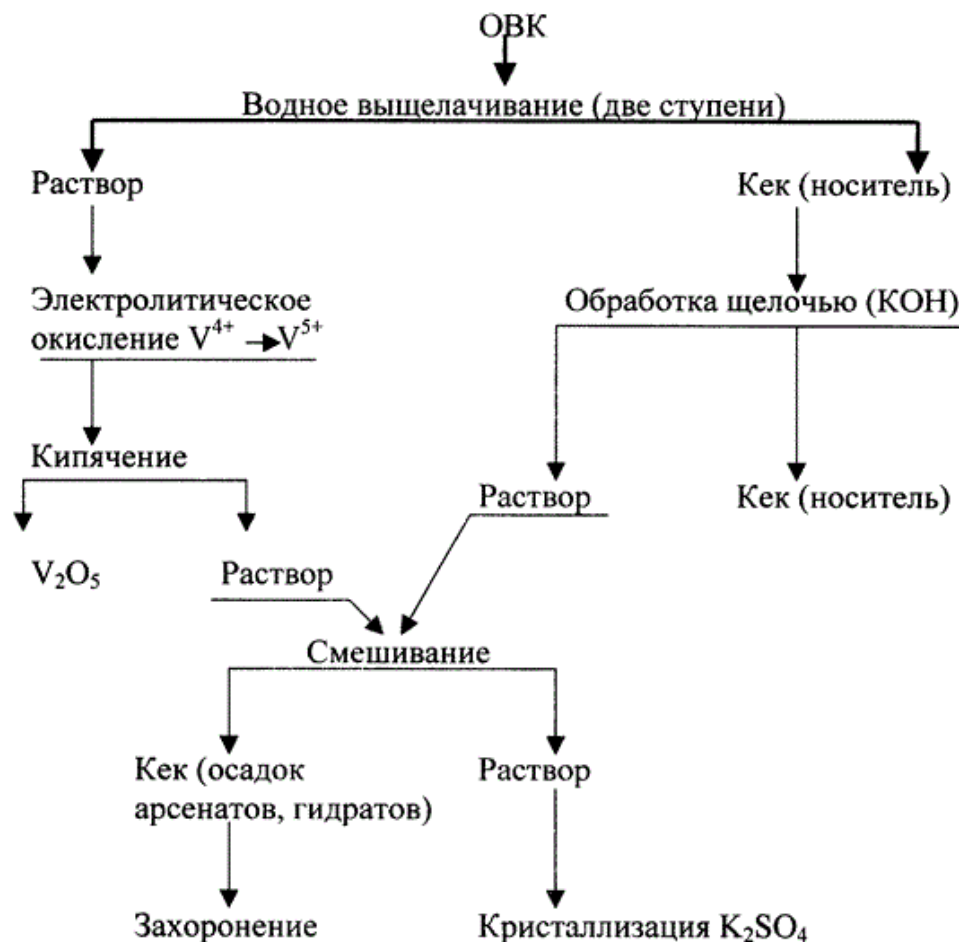
Статус: не действует (последнее изменение статуса: 12.01.2004)

<p>(21)(22) Заявка: <a href="#">99118926/04</a>, 30.08.1999</p> <p>(24) Дата начала отсчета срока действия патента: 30.08.1999</p> <p>(45) Опубликовано: 10.09.2000 Бюл. № 25</p> <p>(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SU 1162093 A1, 23.05.1990. SU 1385353 A1, 27.05.1995. Винаров И.В. и др. Извлечение ванадия из отработанного ванадиевого катализатора СВД. Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по химии и технологии ванадиевых соединений в Качканаре. - Свердловск, 1979. Винаров И.В. и др. Регенерация ценных компонентов отработанного катализатора окисления диоксида серы - СВД. Комплексное использование минерального сырья, 1992, с.77-81.</p> <p>Адрес для переписки: 620002, г.Екатеринбург, Мира 19, УГТУ, отдел интеллектуальной собственности</p>	<p>(71) Заявитель(и): <b>Уральский государственный технический университет</b></p> <p>(72) Автор(ы): <b>Безруков И.Я., Кляйн С.Э., Набойченко С.С.</b></p> <p>(73) Патентообладатель(и): <b>Уральский государственный технический университет</b></p>
---	---

**(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ (ОВК) СЕРНОКИСЛОТНОГО ПРОИЗВОДСТВА****(57) Реферат:**

Изобретение относится к химической и металлургической областям промышленности, производящим серную кислоту и использующим ванадиевые катализаторы, а также к переработке ванадийсодержащих техногенных отходов. Способ заключается в выщелачивании ОВК водой в две стадии при 90°C с последующим окислением четырехвалентного ванадия в пятивалентное состояние в электролизере с ионитовой мембраной и осаждением пентаоксида ванадия кипячением раствора. Твердый остаток от выщелачивания обрабатывают раствором едкого кали для перевода мышьяка в жидкую фазу. Кислый раствор, полученный после осаждения пентаоксида ванадия, смешивают с мышьяксодержащим щелочным раствором с целью выделения в осадок арсенатов и гидроксидов. Очищенный раствор подвергают кристаллизации сульфата калия. Способ дает возможность сочетать его с технологиями производства ванадиевых катализаторов, сокращает затраты на

приобретение сырья на производство новых катализаторов. 1 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 ил.



Изобретение относится к химической и металлургической отраслям промышленности, производящим серную кислоту и использующим ванадиевые катализаторы, а также к переработке ванадийсодержащих техногенных отходов.

В современном производстве серной кислоты используют ванадиевые катализаторы следующих марок: БАВ, СВС, СВД, ИК 1-6 и КС. Все они содержат около 10%  $V_2O_5$ , до 60%  $SiO_2$ , до 10%  $K_2O$ , остальное сульфаты и незначительные примеси. При утрате каталитической способности пентавалентный ванадий необратимо переходит в сульфат ванадила и тогда отработанный ОВК либо захоранивают, либо складывают в отвалы. В отвалах под влиянием атмосферной влаги он окончательно утрачивает свою ценность, отравляя окружающую среду высокотоксичными стоками.

Описан гидрометаллургический способ регенерации ценных компонентов отработанной контактной массы путем выщелачивания водой при отношении жидкого к твердому (Ж: Т), равном 1, и температуре  $90^{\circ}C$ . Извлечение ванадия в раствор не превышало 63%. Вторую стадию выщелачивания проводят раствором едкого натра (15-20 мас.%) при Ж:Т=5 и температуре  $120^{\circ}C$ ; извлечение ванадия достигает 99%. Щелочной метод имеет ряд недостатков:

- высокий расход гидроксида натрия - до  $25 \text{ г/дм}^3$ ;
- значительный переход в раствор  $SiO_2$ , что осложняет их очистку и переработку

(Винаров И.В. и др. Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по химии и технологии ванадиевых соединений в Качканаре, Свердловск, 1979).

Разработан метод получения ванадия из сернокислых растворов. Ванадий осаждают водным раствором аммиака в присутствии перекиси водорода в виде смеси поливанадатов аммония. После сушки и прокалки получают 40%-ный концентрат пентаоксида ванадия. Для его обогащения водорастворимые соли удаляют повторным выщелачиванием кипящей водой, отфильтрованную твердую массу вновь сушат и прокалывают. Извлечение ванадия до 90% от содержания в ОВК. К недостаткам этого способа следует отнести образование значительных количеств сульфата аммония, большой расход аммиака и дорогостоящей перекиси водорода (Винаров И. В. и др. Комплексное использование минерального сырья, 1992, N 6, с. 77-81).

За прототип выбран способ гидрометаллургической переработки ОВК, предусматривающий первичное выщелачивание 2М  $H_2SO_4$  при 105-100°C и три водных промывки нерастворимого носителя, который после сушки при 200°C и прокалики при 600°C возвращают в производство свежего катализатора. Ванадийсодержащие растворы нейтрализуют аммиаком до pH 2,8 для проведения цементации мышьяка на медной стружке. Очищенный раствор нейтрализуют до pH 8,5, окисляют ванадий пероксидом водорода и при 90°C осаждают первичный концентрат, который после сушки и прокалики содержит 40%  $V_2O_5$ . Концентрат кипятят с водой при Ж:Т=2 в течение одного часа, дважды промывают водой и сушат. Готовый продукт содержит 90%  $V_2O_5$  (см. а.с. СССР 1162093, кл. В 01 F 23/92. Способ извлечения  $V_2O_5$  из ОВК /Авторы изобретения И.В. Винаров, Р.Г. Янкевич, О.В. Владимирова, И.В. Починок. - Оpubл. 23.05.90. Бюл. N 19).

Однако существующий способ оказался нерентабельным, хотя и позволяет получать довольно чистые продукты. Образующиеся сульфаты калия и аммония пригодны лишь в качестве удобрений.

Цель настоящего изобретения является разработка экономически выгодной технологии, совместимой с существующими способами приготовления свежих ванадиевых катализаторов и более экологичной.

Поставленная цель достигается тем, что выщелачивание ОВК проводят в две стадии при температуре 90°C, затем четырехвалентный ванадий окисляют до пятивалентного в электролизере с ионитовой мембраной и осаждают пентаоксид ванадия из раствора кипячением.

Твердый осадок от выщелачивания обрабатывают раствором едкого кали для перевода в жидкую фазу мышьяка и остатков ванадия. Раствор, полученный после осаждения пентаоксида ванадия, смешивают с мышьяксодержащим щелочным раствором и осаждают при pH=3,5-4,0 арсениды и гидроксиды, а очищенный раствор охлаждают и кристаллизуют сульфат калия (см. чертеж).

Использование предлагаемого способа переработки ОВК обеспечивает по сравнению с существующими способами следующие преимущества:

- а) возможность сочетания его с технологиями производства ванадиевых катализаторов, что полностью сокращает расходы на транспортировку сырья и расходных материалов;
- б) значительно сокращает затраты на приобретение сырья для производства новых катализаторов.

Пример

Переработке подвергали отработанный ванадиевый катализатор СВД состава, мас. %: 8,85  $V_2O_5$ ; 36,48  $K_2SO_4$ ; 28,40  $SO_4^{2-}$ , 43,60  $SiO_2$ ; 0,09 As; 11,01 прочие.

Обе стадии водного выщелачивания проводили при Ж:Т=1, температуре 90°C в течение 1 ч. Фильтрат после двух стадий объединяли и направляли на электроокисление ванадия.

Состав фильтрата следующий, г/дм<sup>3</sup>: 100,0  $SO_4^{2-}$ , 4,56  $V_{общ.}$ , в том числе 1,14  $V^{5+}$  и 3,42  $V^{4+}$ . Извлечение в раствор составило, мас. %:  $SO_4^{2-}$  35,2;  $V_{общ.}$  92,5 (на первой стадии 62,3%). 75% ванадия в растворе присутствует в форме  $V^{4+}$ , а pH раствора 0,95.

Осаждение ванадия из растворов, содержащих одновременно ионы  $V^{5+}$  и  $V^{4+}$ , путем кипячения невозможно, т.к. сульфат ванадила -  $VOSO_4$  остается в растворе вследствие его высокой растворимости. Поэтому перед осаждением необходимо весь ванадий окислить до пятивалентного состояния.

Окисление  $V^{4+}$  проводили в гальваностатическом режиме с использованием трехкамерного электролизера. Анодное и катодное пространства разделены анионитовыми мембранами МА 40-2С. Анодом служил платинированный титан, катодами - нержавеющая сталь, католитом - 5%-ный раствор  $K_2SO_4$ . В анодное пространство помещали раствор, полученный при водном выщелачивании ОВК.

Результаты электрохимического окисления для нескольких составов растворов следующие (см. таблицу).

При кипячении окисленного раствора в течение 1,5 ч пентаоксид осаждается на 85%, а твердый продукт содержит 90%  $V_2O_5$ .

Твердый продукт от водного выщелачивания промывали водой и обрабатывали 8%-ным раствором КОН при 90°C в течение 1 ч. Остаток содержал (в пересчете на сухую массу) 0,71%  $V_2O_5$  и 0,04% As. После обработки раствором КОН в фильтрат перешло

80% V и 90% As. Содержание их в растворе составило соответственно 0,32 и 0,036 г/дм<sup>3</sup>.

Полученный щелочной раствор объединили с кислым раствором после осаждения пентаоксида ванадия и отфильтровали осадок при рН=3,6, содержащий арсенаты и гидроксиды. Фильтрат подвергали выпарке с получением кристаллов сульфата калия, пригодного для приготовления свежего катализатора.

Список литературы

1. Винаров И.В., Янкевич Р.Г., Владимирова О.В. Извлечение ванадия из отработанного ванадиевого катализатора СВД /Тез. докл. III Всесоюзного совещания по химии и технологии ванадиевых соединений в Качканаре. - Свердловск, 1979. - 163 с.

2. Регенерация ценных компонентов отработанного катализатора окисления диоксида серы - СВД /Винаров И.В., Владимирова О.В., Починок И.В. и др. // Комплексное использование минерального сырья, 1992, N 6, с. 77-81.

#### Формула изобретения

1. Способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) сернокислотного производства, включающий выщелачивание соединений ванадия, очистку раствора от мышьяка, окисление полученного раствора и последующее осаждение пентаоксида ванадия, отличающийся тем, что выщелачивание проводят водой в две стадии при 90°C, затем полученный раствор подвергают окислению в электролизере с ионитовой мембраной, с последующим кипячением его и осаждением пентаоксида ванадия, причем остатки от выщелачивания обрабатывают раствором едкого кали для перевода мышьяка в раствор.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что раствор, полученный после осаждения пентаоксида ванадия, смешивают с мышьяксодержащим щелочным раствором при рН 3,4 - 4,0, осаждают арсенаты и гидроксиды, а полученный очищенный раствор подвергают охлаждению и кристаллизуют сульфат калия.

Таблица

Объём раствора, мл	V <sup>5+</sup> , г/дм <sup>3</sup>	V <sup>4+</sup> , г/дм <sup>3</sup>	V <sub>общ.}, г/дм<sup>3</sup></sub>	Напряжение на ванне, В	Величина тока, А	Конечная концентрация, г/дм <sup>3</sup>	Доля окисленного ванадия, %
250	1,65	4,68	6,33	5	3	6,31	99,69
250	1,14	3,42	4,56	5	3	4,54	99,62
250	1,16	2,97	4,13	5	3	4,10	99,34

#### ИЗВЕЩЕНИЯ

**ММ4А - Досрочное прекращение действия патента Российской Федерации на изобретение из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе**

Дата прекращения действия патента: **30.08.2001**

Извещение опубликовано: **10.04.2003**      БИ: **10/2003**