

ОБ ОСАЖДЕНИИ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ И ЖЕЛЕЗА ИЗ СЕРНОКИСЛОГО РАСТВОРА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТРАБОТАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В институте выполнялись исследования и разрабатывались технологии по извлечению ванадия из техногенного сырья, в частности, отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) серноокислотного производства. Была предложена и испытана технология обогащения ОВК с совмещением операций измельчения и восстановительного выщелачивания, с использованием в качестве восстановителя поверхности мелющих тел (металлических шаров). Восстановительное выщелачивание ванадия в соединениях позволяет наиболее полно перевести его в серноокислый раствор.

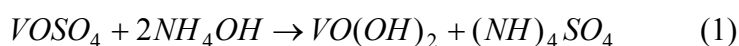
Следующая технологическая операция - осаждение ванадия из раствора выщелачивания в виде ванадата с дальнейшим получением химического концентрата ванадия. Для изучения процесса осаждения ванадия из серноокислого раствора в присутствии железа были выполнены теоретические расчеты термодинамических параметров проходящих реакций соединений V и Fe, и аналитическое титрование растворов V и Fe. Из серноокислого раствора системы $VOSO_4 - FeSO_4$ действием щелочи выделяется гидрооксиды ванадия и железа (II). О принципиальной возможности этих реакций, их направлении можно судить, рассчитав для стандартных условий величину изменения свободной энергии (энергии Гиббса, ΔG^0). Согласно второму закону термодинамики следует, что любой самопроизвольный процесс (химическая реакция) может протекать в том направлении, при котором в системе происходит уменьшение свободной энергии ΔG^0 .

Для системы $aA + bB \rightleftharpoons \tilde{n}\tilde{N} + dD$

Свободная энергия этой системы:

$$\Delta G^0 = c[G_{обр}^0(C)] + d[G_{обр}^0(D)] - a[G_{обр}^0(A)] - b[G_{обр}^0(B)]$$

Для реакций:



рассчитали энергии Гиббса (ΔG^0), используя данные энергий образования исходных и полученных продуктов реакций [3] сведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения свободных энергий образования исходных и
полученных продуктов реакций осаждения

Вещество	$VOSO_4$	NH_4OH	$VO(OH)_2$	$FeSO_4$	$Fe(OH)_2$	$(NH_4)_2SO_4$
ΔG^0 , кДж/моль	-1204	-263	-887	-847	-459	-901

Для реакций осаждения ванадила:

$$\Delta G^0 = (-887) + (-901) - (-1204) - 2(-263) = -58 \text{ кДж/моль}$$

Для реакций осаждения железа (II):

$$\Delta G^0 = -459 + (-901) - (-847) - 2(-263) = -13 \text{ кДж/моль}$$

Для этих реакций свободная энергия – величина отрицательная и незначительная. Из этого следует, что идет самопроизвольное превращение всех реагирующих веществ в продукты реакции в стандартных условиях.

Состояние гетерогенности равновесия между насыщенным водным раствором малорастворимого электролита $Mm Aa$ и осадком этого вещества опишем как:



характеризуется произведением растворимости PP :

$$PP = [M^{V^+}]^m \cdot [A^{V^-}]^a$$

Для исследуемых реакций осаждения ванадила и железа (II) из сернокислых растворов аммиака равны при $t = 298^\circ\text{K}$ соответственно:

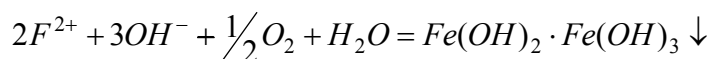
$$PP = [VO^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 7,1 \cdot 10^{-22}$$

$$PP = [Fe^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 7,9 \cdot 10^{-16}$$

Сравнивая произведения растворимости соединений $VO(OH)_2$ и $Fe(OH)_2$, делаем вывод, что гидроксид ванадила первым осаждается из раствора.

Если при $pH \leq 2$ сернокислый раствор ванадила устойчив, то при осторожном подщелачивании начинает выпадать гидроксид ванадила или гипованадиевая кислота ($VO(OH)_2$, H_2VO_3). При $pH \approx 4$ осаждается гидроксид ванадила серовато-бурого цвета [1].

Гидроксид железа (II) осаждается при $pH = 6-7$, образуя осадок зеленого цвета. Однако следует учитывать, что в присутствии кислорода воздуха возможна следующая реакция:



Полученный осадок приобретает коричнево-зеленый цвет. $Fe(OH)_3$ начинает осаждаться при $pH > 2,2$, полное осаждение происходит при $pH > 6$. Произведение растворимости $Fe(OH)_3$ равно $2,2 \cdot 10^{-42}$, поэтому необходимо соблюдать условия, при которых окисление воздуха будет минимальным.

Соединения ванадия (IV) (оксиды и гидроксиды) являются амфотерными. При $pH = 8-10$ $VO(OH)_2$ растворяется. Как V_2O_4 , так и $VO(OH)_2$ при растворении в щелочах образуют соли поливанадиевой кислоты $H_2V_4O_9$ или $H_2V_2O_5$, называемые ванадиевокислыми, ванадитами и гипованадатами [1]. Таким образом, с учетом вышеизложенного при осаждении ванадила для полноты его выделения из раствора и уменьшения образования осадка $Fe(OH)_2$ большое значение имеет поддержание ред-окспотенциала на уровне $pH = 4-4,5$. В подтверждение сделанного вывода выполнено аналитическое титрование раствора выщелачивания содержащего $V(IV)$ и $Fe(II)$. Титрование выполнялось водным раствором аммиака (NH_4OH).

Выбор раствора осадителя объясняется тем, что при осаждении ванадила поддержание pH равное 4-4,5 возможно лишь аммиаком. Аммиачный раствор имеет более низкий pH по сравнению со щелочным раствором и позволяет регулировать pH осаждения.

Осаждение раствором щелочи ($NaOH$) при ее стехиометрическом расходе на единицу ванадия не позволяет удерживать pH в заданных пределах. Применение щелочи повышает значение pH до 6-7 ед., что ведет к активному осаждению железа и растворению из уже осевшего осадка ванадата.

Для аналитического титрования было приготовлено 100 мл раствора выщелачивания, моделирующего систему $VOSO_4 - FeSO_4$ (ванадил – сульфат железа), полученного в результате восстановительного выщелачивания V^{+5} до V^{+4} в присутствии порошка железа металлического. Кривая титрования приведена на рис. 1, а на рис. 2 показано изменение водородного показателя после выдерживания в нем осадка $VO(OH)_2 - Fe(OH)_2$. Расчетные данные для титрования, основные показатели раствора титрования, титруемого раствора и полученного осадка, приведены в табл. 2-4.

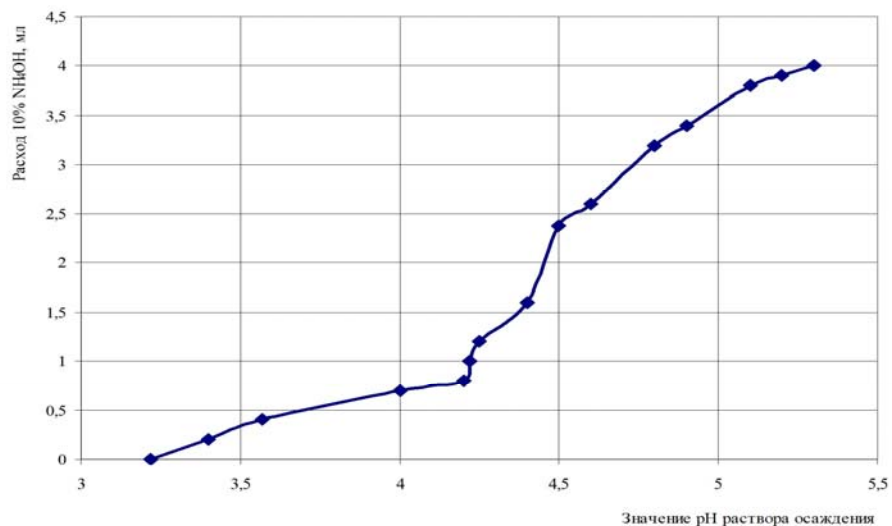


Рис. 1- Кривая титрования раствора VOSO₄ – FeSO₄ 10% раствором NH₄OH

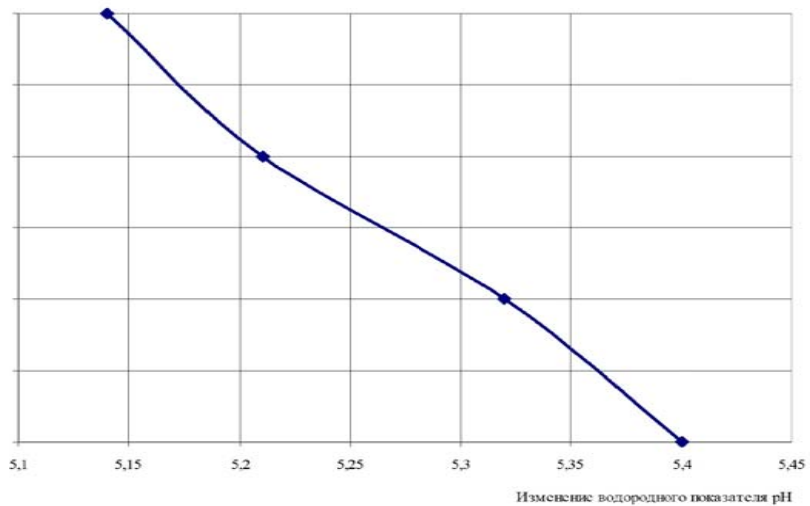


Рис. 2- Изменение водородного показателя раствора осаднения от времени выдерживания осадка в нем

Таблица 2

Условия титрования

№ п/п	Параметры	Значения
1	Время титрования, час	1
2	Температура раствора, °С	24
3	Время отстаивания осадка после титрования, час	1

Таблица 3

Показатели раствора титрования

№ п/п	Параметры	Значения
1	Массовая доля NH ₄ OH в растворе, %	10
2	Объем раствора титрования, мл	4
3	Плотность раствора титрования, кг/дм ³	0,958
4	Температура раствора титрования, °С	24

Показатели титруемого раствора

№ п/п	Параметры	Значения
1	Объем выщелоченного раствора, мл	100
2	Массовая доля ванадия (V) в растворе, г/дм ³	0,1
3	Массовая доля железа (Fe _{общ}) в растворе, г/дм ³	2,2
4	Массовая доля ванадия (V) в осадке, %	32,93
5	Массовая доля железа (Fe _{общ}) в осадке, %	0,86
6	Масса полученного после титрования осадка, г	0,728

Полученные в результате титрования данные полностью подтвердили термодинамические расчеты по осаждению в системе – FeSO₄ (ванадил – сульфат железа), показывающие, что при значении pH равном 4-5 ванадий первым осаждается из раствора практически полностью, а железо при этом только начинает осаждаться и еще находится в растворе.

ВЫВОДЫ:

1. Выполненный расчет термодинамического параметра – величины изменения свободной энергии (энергии Гиббса, ΔG°) для реакций осаждения ванадия и железа из сернокислого раствора выщелачивания под действием щелочного агента показал, что для этих реакций ΔG° величина отрицательная и незначительная, что идет самопроизвольное превращение реагирующих веществ в продукты реакции в стандартных условиях. Сравнив произведение растворимости продуктов реакции ванадила VO(OH)₂ и гидроокиси Fe(OH)₂ сделали вывод о том, что гидрооксид ванадила выпадает из раствора первым.
2. Учитывая, что гидрооксид ванадила начинает выпадать из раствора при pH ≥ 2 и активно выделяется до pH - 4÷4,5, а при pH > 7 начинается его растворение, оптимальный pH осаждения - 4÷4,5.
3. Для снижения массовой доли железа в растворе, зная, что Fe(OH)₂ осаждается при pH = 6÷7, необходимо поддерживать pH осаждения - 4÷4,5. Выбран реагент осадитель – аммиак. Это объясняется тем, что водный аммиак имеет меньший pH по сравнению с водным раствором щелочи и позволяет удерживать pH осаждения на уровне 4-4,5. Гидрооксид натрия при его стехиометрическом расходе на единицу ванадия не позволяет удерживать pH в заданных пределах.
4. Выполненное аналитическое титрование раствора, содержащего V(IV) и Fe(II) полностью подтвердило теоретические термодинамические расчеты осаждения в системе ванадил-сульфат-железа (VO₂SO₄ – FeSO₄) показывают, что при pH = 4÷4,5 ванадил первым осаждается из раствора, а железо при этом только начинает осаждаться и еще находится в растворе.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Музгин В.Н., Химзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. Аналитическая химия ванадия. Серия: «Аналитическая химия элементов», М.: Наука, 1981, 216 с.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971.
3. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.Л. Справочник неорганической химии. – М.: Химия, 1987, с. 320 с.