

И. М. Гунько

АНАЛИЗ СХЕМ ПЕРЕРАБОТКИ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ СЖИГАНИИ МАЗУТА, ПРОИЗВОДСТВЕ ГЛИНОЗЕМА И ТИТАНА

В работе проанализированы технологические схемы переработки техногенного сырья, содержащего ванадий: отходов твердых продуктов сжигания мазута на тепловых электростанциях, титанового и глиноземного производств. Химический состав отходов, а именно: содержание в них сопутствующих вредных примесей, определяет схему его переработки: для золы тепловых электростанций основной примесью является сера, для шламов глиноземного производства – сера и фосфор, для шламов титанового производства – оксид кальция. Переработка этих отходов является перспективной, так как позволяет получать из этих отходов металл или его соединения и при этом уменьшает загрязнение окружающей среды.

Ключевые слова: пентаоксид ванадия, ванадиевый шлам, золы тепловых электростанций, аммиачный, глинозем, известкованный кек.

Введение. На сегодняшний день в Украине накоплено значительное количество техногенных ванадийсодержащих отходов, которые складываются на территории промышленных предприятий. К ванадийсодержащим отходам техногенного происхождения относят: золы тепловых электростанций (ТЭС), шламы титанового и глиноземного производств, отходы ванадиевого и феррованадиевого производств, отработанные катализаторы сернокислотного производства и др. [1]. Переработка этих отходов обеспечит максимальное снижение их негативного воздействия на человека и окружающую среду.

Золы ТЭС образуются в результате сжигания жидкого органического топлива (мазута) на тепловых электростанциях и загрязняют окружающую среду. Содержание в них токсичных соединений ванадия находится в пределах от 1,5 % до 20 % V_2O_5 , а никеля – 1...5 % [2]. По содержанию пентаоксида ванадия в золах ТЭС их разделяют на бедные (до 10 %) и богатые (выше 10 %). Однако золы отечественных ТЭС не перерабатывают в нашей стране, так как они не только бедны, но и не подготовлены к переработке: обладают повышенной влажностью, значительным количеством посторонних примесей и разнородны по химическому составу. В странах СНГ доля ТЭС, сжигающих ванадийсодержащий мазут, в общем производстве электроэнергии составляет около 75 % [3].

При производстве глинозема используют бокситы, которые содержат от 0,001 % до 0,2 % ванадия и в дальнейшем переходят в красный шлам. Содержание V_2O_5 в красном шламе (КШ) колеблется в диапазоне от 0,5 % до 2 % [4]. В результате переработки КШ получают ванадиевый шлам, который содержит: от 6 до 18 % V_2O_5 , от 25 до 50 % Na_2O , от 0,3 до 14 % P_2O_5 . Повышенное содержание P отрицательно сказывается на качестве конечного продукта и на полноте осаждения V_2O_5 в процессе гидролиза [5], снижается стойкость алюминатных растворов при сгущении красных шламов, в процессе декомпозиции растворов образуется больше мелкокристаллического гидроксида алюминия, поэтому шламы глиноземного производства совершенно не пригодны для переработки.

При переработке высококремнистых гидраргиллитовых бокситов на глинозем соединения ванадия в значительном количестве переходят в алюминатные растворы и постепенно в них накапливаются [6, 7]. При извлечении ванадия из раствора решают одновременно две задачи: с одной стороны, повышают качество глинозема и сортность металлического алюминия, с другой — улучшают показатель комплексности использования бокситового сырья, что позволяет снизить себестоимость глинозема.

При производстве титана из руды ванадий переходит в технический $TiCl_4$ в виде примеси

VOCl_3 (0,007...0,008 %). Очистку тетрахлорида титана от ванадия производят обычно действием алюминиевой пудры, совмещая очистку с ректификацией. В результате образуется шлам титанового производства, который содержит 5...15 % V_2O_5 и также в значительных количествах соединения хлора. Поэтому для переработки данного техногенного сырья необходимо предварительно избавиться от хлора или значительно снизить его концентрацию.

Следовательно необходимость разработки способа промышленного использования перечисленных техногенных отходов с целью получения пентаоксида ванадия является актуальной, экономически и экологически обоснованной задачей.

Цель. Проанализировать технологические схемы переработки техногенного ванадийсодержащего сырья, определить влияние содержания примесей в сырье на извлечение пентаоксида ванадия, установить наиболее оптимальные условия проведения процессов с максимальным извлечением пентаоксида ванадия.

Основная часть. Согласно [6 – 8], препятствием для переработки некоторых видов зол может стать наличие в них щелочных металлов, способных накапливаться в воде оборотного цикла. Следовательно, вопрос о возможности утилизации отдельных видов зол в производстве V_2O_5 необходимо решать в комплексе с проблемой снижения в них содержания мешающих переработке примесей [6]. Химический состав основных компонентов вторичного ванадийсодержащего сырья представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав золы ТЭС

Место отбора проб	Массовое содержание основных компонентов, %							
	V_2O_5	NiO	Fe	CaO	SiO_2	MnO	S	C
Зола Запорожской ТЭС	27,2	5,6	9,3	5,4	17,7	0,1	6,8	2,8
Зола Углегорской ТЭС	27,0	6,6	10,5	12,0	6,8	0,05	10,2	2,6
Шлам Киевской ТЭС-5	4,7	2,4	19,6	20,9	1,1	0,33	2,71	5,9
Шлам Запорожской ТЭС	7,31	0,66	31,5	17,5	5,2	0,3	5,2	2,7
Золошлак Углегорской ТЭС	31,3	5,2	7,5	7,8	35,0	0,2	5,8	0,6

Авторы работы [2] предлагают перерабатывать эти отходы согласно принципиальной технологической схеме, представленной на рис. 1.

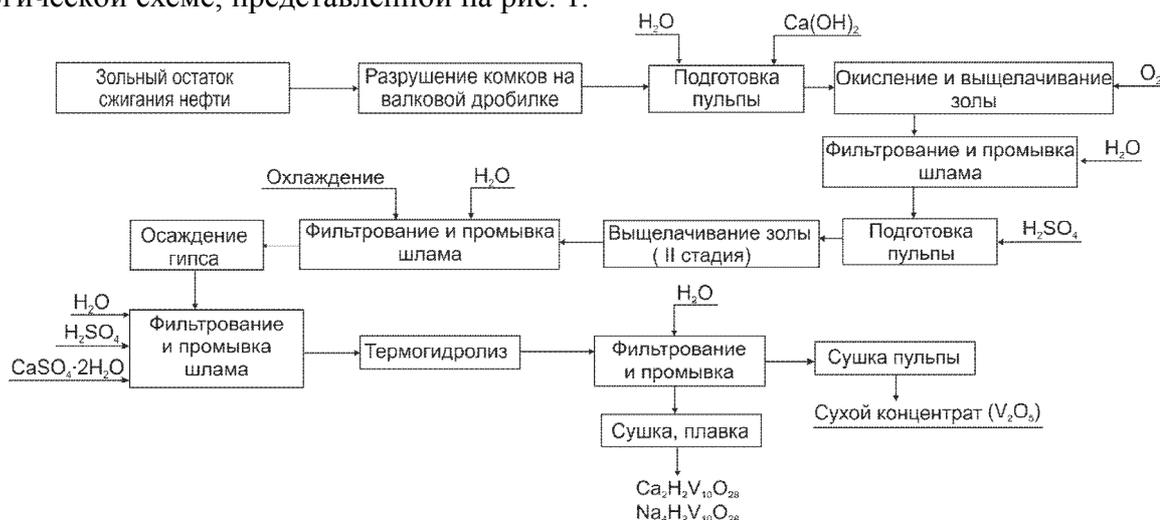


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема извлечения ванадия из зол ТЭС [2]

Технология переработки зол ТЭС состоит из следующих операций: окисления и выщелачивания золы, осаждения гипса, фильтрования, сушки и термогидролиза шлама. Зольные остатки, измельчённые на валковой дробилке с добавлением гидроксида кальция и серной кислоты, окисляют, а затем выщелачивают в автоклавах при повышенных температурах. Наукові праці ВНТУ, 2013, № 1

температурах. Фильтрацию и промывку шлама ведут в охлаждённом состоянии с получением гипсового осадка, который в дальнейшем направляют на повторную фильтрацию, добавляя серную кислоту и сульфат кальция.

Полученный раствор направляют на термогидролиз, после чего образовавшуюся пульпу высушивают с получением сухого концентрата V_2O_5 . Данная технология обеспечивает извлечение ванадия из отходов 83...85 %.

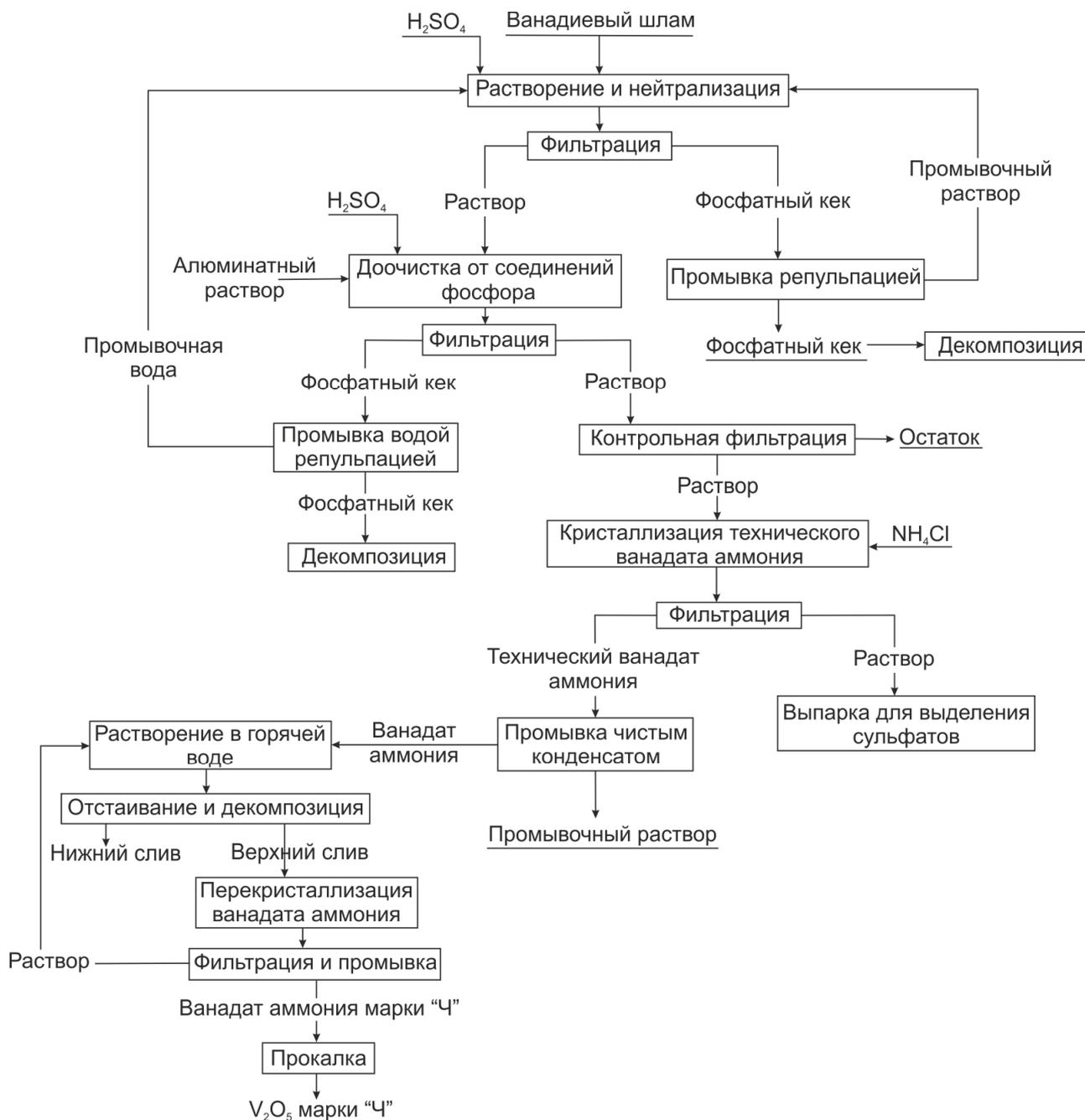


Рис. 2. Схема получения пятиоксида ванадия из шлама, содержащего ванадий [11]

При производстве глинозема образуются шламы, содержащие V_2O_5 , и их можно получить согласно методу, предложенному в работе [10] (рис. 2). В качестве исходного продукта для осаждения ванадата аммония используют в основном очищенные от соединений фосфора и алюминия и других примесей ванадийсодержащие растворы. Химический состав ванадиевого шлама, полученного из смеси маточных и оборотных растворов, содержит, %: 13...18 V_2O_5 ; 6...8 P_2O_5 ; 10...13 Al_2O_3 ; 30...40 $Na_2O_{общ.}$; 0,4 SiO_2 ; 0,6...1,2 As; 2,5...3 F; 0,5 Pb;

0,8 Zn; 0,04 Cr₂O₃; 0,5 Fe; 0,2 S_{общ.} и др. [6, 7]. Шлам подвергали водному выщелачиванию, а затем очистке от ряда примесей нейтрализацией серной кислотой до pH 7...8. После нейтрализации пульпы при содержании в растворе пятиокси фосфора более 0,1 г/л для очистки от фосфора добавляли в виде алюминатного раствора соответствующее количество алюмината натрия [9]. Ванадийсодержащий раствор является исходным продуктом для осаждения технического ванадата аммония.

Технология переработки ванадийсодержащего шлама состоит из таких этапов: фильтрации и осаждения шлама, промывки репульпацией фосфатного кека, кристаллизации и прокалки технического ванадата аммония. Ванадиевый шлам растворяют и нейтрализуют с добавлением концентрированной серной кислоты и отправляют на фильтрацию, получая раствор, содержащий соединения фосфора и фосфатный кек. Раствор доочищают от соединений фосфора фильтрацией, получая технический ванадат аммония, а фосфатный кек направляют на промывку репульпацией. Полученный технический ванадат аммония отправляют на кристаллизацию с добавлением NH₄Cl и фильтруют до получения ванадата аммония марки «ч», который прокалывают при температуре 500...550 °С, и на выходе получают конечный продукт V₂O₅, а раствор, полученный после фильтрации, направляют на выпаривание для выделения сульфатов. Эта технология обеспечивает получение чистой пятиокси ванадия на уровне 90...93 %.

Запорожским институтом титана предложены следующие способы переработки вторичного техногенного сырья: нейтрализация алюмо-ванадиевых кеков (АВК) известью с дальнейшей переработкой известкованного кека (рис. 3), концентрирование ванадия в сухих углеродистых кеках по битумной схеме, извлечение ванадия из технического тетраоксида титана по каскадно-ректификационной технологии [11, 12].

Химический состав известкованного кека, который поступает на переработку (рис. 3), следующий, %: 24,47 V₂O₄; 18,43 TiO₂; 0,8 Fe₂O₃; 56,73 Al₂O₃; 2,57 CaO. Однако известкованный кек имеет и недостатки: он очень гигроскопичен и не является товарной продукцией широкого применения [12]. Для устранения данного недостатка была разработана схема, в состав которой входят операции отмывки ценной составляющей известкованного кека от хлоридов, окислительного обжига остатков и перевода ванадия в удобную для извлечения форму.

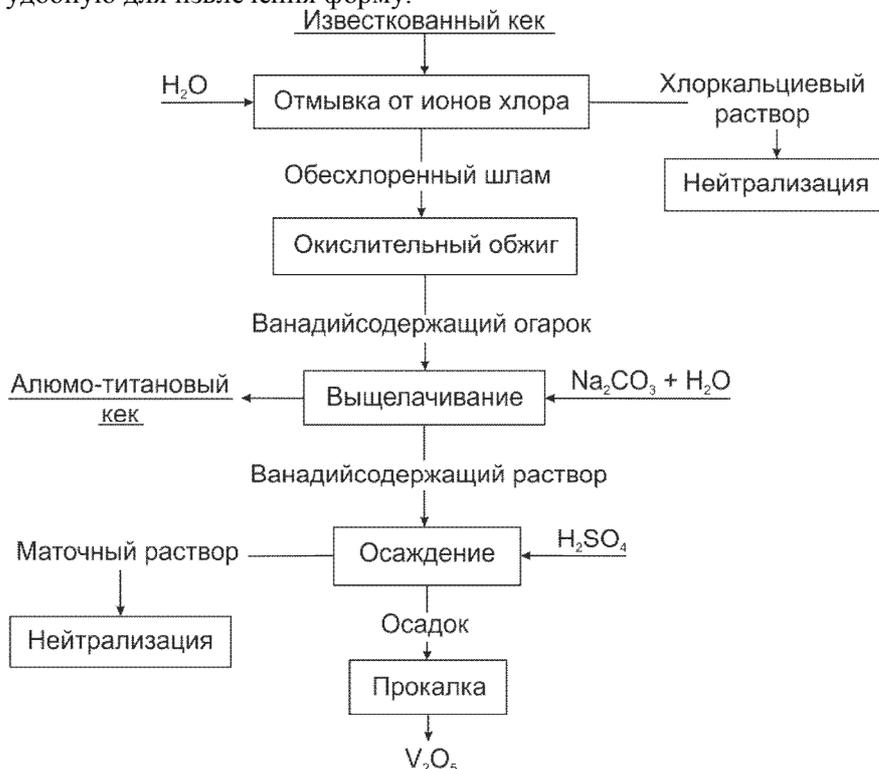


Рис. 3. Технологическая схема переработки известнякового кека на ванадиевую продукцию [12]

На первой стадии осуществляется промывка водой. При этом соединения ванадия, алюминия и титана переходят в обесхлоренный шлак, а хлор-ионы и основная часть кальция – в раствор. Обесхлоренный шлак является более легким материалом для раскрытия (по сравнению с ванадийсодержащими шлаками), позволяющим проводить окислительный обжиг без введения специальных добавок. Ванадиевый концентрат после обжига в муфельной электропечи при температурах 700...850 °С содержит, %: 21,6 V₂O₅, 46,6 Al₂O₃, 9,7 TiO₂, 17,5 CaO, 4,2 SiO₂ [12]. Полученный ванадиевый концентрат подвергают выщелачиванию в содовом растворе. На следующем этапе осуществляют осаждение V₂O₅ из раствора с добавлением серной кислоты. Осадок подвергают обезвоживанию и получают ванадийсодержащую продукцию.

Предлагаемая технология пригодна для получения ценной ванадиевой продукции без образования больших объемов отходов после ее производства. Лабораторные исследования показали, что сквозное добывание ванадия из известкованного кека по данной схеме составляет около 93...95 %. При промышленной реализации предлагаемой технологии прекратится накопление ванадийсодержащих отходов на полигоне, а значит, будет устранено серьезное препятствие для перспективы увеличения объемов производства титана на титано-магниевом комбинате.

Вывод. Представленные схемы позволяют перерабатывать отходы, которые содержат ванадий от 8 до 25 %. Установлено, что наличие примесей в отходах данного производства влияет на извлечения ванадия: золы тепловых электростанций содержат от 5,4...20,9 % CaO, а извлечение пентаоксида из этих отходов составляет 83...93 %; шламы глиноземного производства имеют в составе 6...8 % P₂O₅, а извлечение пентаоксида составляет 90...93 %; отходы титанового производства содержат 2,5...5 % CaO, а извлечение пентаоксида составляет 93...95 %. Следовательно, для повышения степени извлечения полезного компонента из техногенных отходов необходимо предварительно избавиться от примесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рабинович Е. Тенденции и перспективы использования техногенных ванадийсодержащих отходов при производстве пентаоксида ванадия в России / Е. Рабинович, Л. Сухов, И. Выговская, Е. Гриберг // Национальная металлургия. – 2003. – № 1. – С. 71 – 73.
2. Жуковский Т. Ф. Ресурсосберегающая и экологически ориентированная технология получения ванадиевой продукции из отходов производства / Т. Ф. Жуковский // Вестник национального технического университета «ХПИ». Сборник трудов. Тематический выпуск «Химия, химическая технология и экология». – 2010. – № 3. – С. 29 – 35.
3. Рабинович Б. Области применения ванадия / Б. Рабинович, Б. Гринберг // Национальная металлургия. – 2002. – № 2. – С. 33 – 36.
4. Бокситы – комплексное сырье / [Иванов А. И., Кириченко Р. И., Кожевников Г. Н., Полещук А. А.]. – Запорожье: Лана-Друк, 2005. – 220 с.
5. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В трёх книгах. Учебник для вузов. / [Коровин С. С., Дробот Д. В., Фёдоров П. И. ; под ред. Коровина С. С.]. – М.: МИСИС, 1999. – Книга II. – 464 с.
6. Извлечение ванадия и никеля из отходов теплоэлектростанций / [Сирин Т. П., Мизин В. Г., Рабинович Е. М., Слободин Б. В., Красненко Т. И.]. – Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 237 с.
7. Тарасенко В. З. Распределение ванадия при переработке гидраргиллитовых бокситов на глинозем по способу Байер-спекание / В. З. Тарасенко, А. И. Зазубин, А. Н. Барщевская // Физико-химические методы выделения соединений легких и редких металлов. – 1965. – С. 45 – 49.
8. Тарасенко В. З. Изучение распределения пятиоксида ванадия при переработке высококремнистых бокситов по схеме Байер-гидрохимия / В. З. Тарасенко, В. Д. Пономарев, А. И. Зазубин, А. Н. Барщевская // Теория и практика переработки глиноземсодержащего сырья Казахстана. – 1966. – С. 28 – 31.
9. Зубин А. И. Получение чистой пятиоксида ванадия при переработке ванадиевого шлама глиноземного производства / А. И. Зубин, В. Н. Солодченко, В. З. Тарасенко, Е. Л. Шалавина // Теория и практика получения галлия и ванадия. – Алма-Ата: Наука, 1972. – т. XLVI. – С. 82 – 91.
10. Шалавина Е. Л. Очистка ванадийсодержащих растворов глиноземного производства от фосфора / Е. Л. Шалавина, А. И. Зазубин, Т. Ш. Тюреходжаева, В. З. Тарасенко // Химия и технология получения галлия и ванадия на щелочных растворах. – 1969. – С. 54 – 58.

11. Гунько И. М. Анализ техногенных источников и технологических схем производства пентаоксида ванадия / И. М. Гунько, И. Ф. Червоный, С. Г. Егоров // Збірник наук. праць. – 2011. – Вип. 25. – С. 59 – 67.
12. Сидоренко С. А. Извлечение ванадия из хлоридных отходов титанового производства (Сообщение 1) / С. А. Сидоренко // Металургія (Наукові праці ЗДІА). – 2009. – Вип. 19. – С. 38 – 42.

Гунько Інна Михайлівна – аспірант кафедри металургії кольорових металів.
Запорізька державна інженерна академія.