

І. М. Гунько

АНАЛІЗ СХЕМ ПЕРЕРОБКИ ВАНАДІЙВМІСНИХ ВІДХОДІВ, ЯКІ УТВОРЮЮТЬСЯ ПІД ЧАС СПАЛЮВАННЯ МАЗУТУ, ВИРОБНИЦТВА ГЛИНОЗЕМУ ТА ТИТАНУ

У роботі проаналізовано технологічні схеми переробки техногенної сировини, що містить ванадій: відходів твердих продуктів спалювання мазуту на теплових електростанціях, титанового й глиноземного виробництв. Хімічний склад відходів, а саме: уміст у них супутніх шкідливих домішок, визначає схему його переробки: для золи теплових електростанцій основною домішкою є сірка, для шламів глиноземного виробництва – сірка й фосфор, для шламів титанового виробництва – оксид кальцію. Переробка цих відходів є перспективною, тому що дозволяє отримувати з них метал чи його сполуки й при цьому зменшує забруднення навколишнього середовища.

Ключові слова: пентаоксид ванадію, ванадієвий шлам, золи теплових електростанцій, аміачний, глинозем, вапнований кек.

Вступ. На сьогодні в Україні накопичено значну кількість техногенних ванадійвмісних відходів, які складуються на території промислових підприємств. До ванадійвмісних відходів техногенного походження належать: золи теплових електростанцій (ТЕС), шлами титанового й глиноземного виробництв, відходи ванадієвого й ферованадієвого виробництва, відпрацьовані каталізатори сіркокислотного виробництва та ін. [1]. Переробка цих відходів забезпечить максимальне зниження їхнього негативного впливу на людину й навколишнє середовище.

Золи ТЕС утворюються в результаті спалювання рідкого органічного палива (мазуту) на теплових електростанціях і забруднюють довкілля. Уміст у них токсичних сполук ванадію в межах від 1,5 % до 20 % V_2O_5 , а нікелю – 1...5 % [2]. За вмістом пентаоксиду ванадію в золах ТЕС їх поділяють на бідні (вище 10 %) і багаті (до 10 %). Проте золи вітчизняних ТЕС не переробляють у нашій країні, тому що вони не тільки бідні, але й не підготовлені до переробки: мають підвищену вологість, значну кількість сторонніх домішок і різномірні за хімічним складом. У країнах СНД частка ТЕС, що спалюють ванадійвмісний мазут, у загальному виробництві електроенергії становить близько 75 % [3].

При виробництві глинозему використовують боксити, що містять від 0,001 % до 0,2 % ванадію, які переходять в червоний шлам. Вміст V_2O_5 у червоному шлам (ЧШ) знаходиться в діапазоні від 0,5 % до 2% [4]. У результаті переробки ЧШ одержують ванадієвий шлам, який містить: від 6 до 18 % V_2O_5 , від 25 до 50 % Na_2O , від 0,3 до 14 % P_2O_5 . Підвищений уміст P негативно позначається на якості кінцевого продукту й на повноті осадження V_2O_5 у процесі гідролізу [5], знижується стійкість алюмінатних розчинів під час згущення червоних шламів, у процесі декомпозиції розчинів утворюється більше дрібнокристалічного гідроксиду алюмінію, тому шлами глиноземного виробництва зовсім не придатні для переробки.

При переробці висококремністих гідраргилітових бокситів на глинозем сполуки ванадію в значній кількості переходять в алюмінатні розчини й поступово в них накопичуються [6, 7]. Під час витягування ванадію з розчину розв'язують одночасно два завдання: з одного боку, підвищують якість глинозему й сортність металевого алюмінію, з іншого боку – поліпшують показник комплексності використання бокситової сировини, що дозволяє знизити собівартість глинозему.

Під час виробництва титану з руди ванадій переходить у технічний $TiCl_4$ у вигляді домішки $VOCl_3$ (0,007...0,008 %). Очищення тетрахлориду титану від ванадію роблять дією алюмінієвої пудри, сполучаючи очищення з ректифікацією. В результаті утворюється шлам

титанового виробництва, який містить 5...15 % V_2O_5 і також в значних кількостях сполуки хлору. Тому для переробки цієї техногенної сировини необхідно попередньо позбутися від хлору або значно знизити його концентрацію.

Отже, необхідність розробки способу промислового використання зазначених техногенних відходів з метою одержання пентаоксиду ванадію є актуальним, економічно й екологічно обґрунтованим завданням.

Мета – проаналізувати технологічні схеми переробки техногенної ванадійвмісної сировини, визначити вплив вмісту домішок у сировині на вилучення пентаоксиду ванадію, установити найоптимальніші умови проведення процесів з максимальним витягом пентаоксиду ванадію.

Основна частина. Згідно [6 – 8], перешкодою для переробки деяких видів зол може стати наявність у них лужних металів, здатних накопичуватися у воді зворотнього циклу. Отже, питання про можливість утилізації окремих видів зол у виробництві V_2O_5 необхідно розв’язувати в комплексі із проблемою зниження в них вмісту домішок, що заважають переробці [6]. Хімічний склад основних компонентів вторинної ванадійвмісної сировини наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Хімічний склад золи ТЕС

Місце відбору проб	Масовий уміст основних компонентів, %							
	V_2O_5	NiO	Fe	CaO	SiO_2	MnO	S	C
Зола Запорізької ТЕС	27,2	5,6	9,3	5,4	17,7	0,10	6,8	2,8
Зола Углегорської ТЕС	27,0	6,6	10,5	12,0	6,8	0,05	10,2	2,6
Шлам Київської ТЕС-5	4,7	2,4	19,6	20,9	1,1	0,33	2,71	5,9
Шлам Запорізької ТЕС	7,31	0,66	31,5	17,5	5,2	0,30	5,20	2,7
Золошлак Углегорської ТЕС	31,3	5,2	7,5	7,8	35,0	0,20	5,8	0,6

Автори роботи [2] пропонують переробляти ці відходи відповідно до принципової технологічної схеми, приведеної на рис. 1.

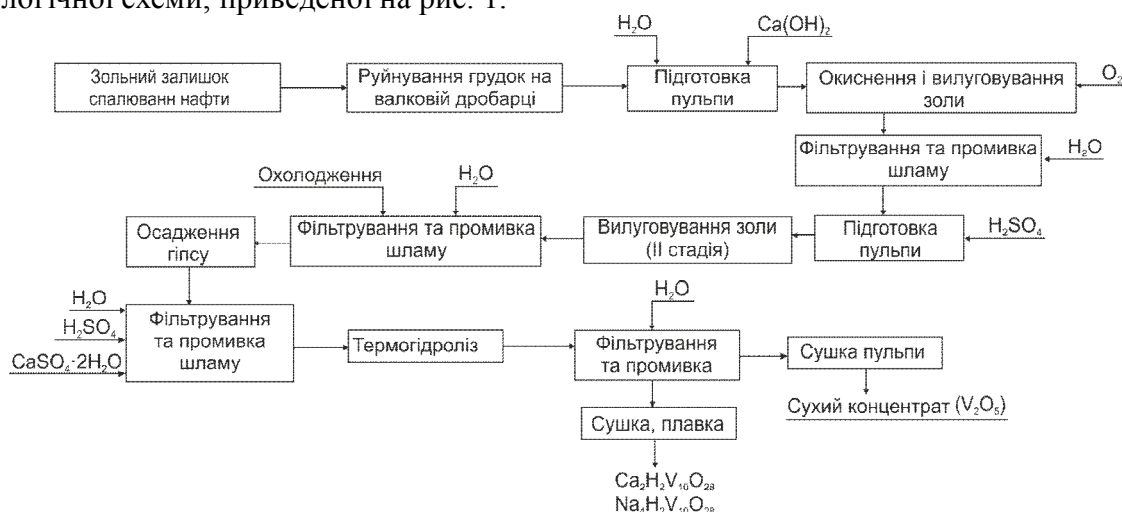


Рис. 1. Принципова технологічна схема витягу ванадію із зол ТЕС [2]

Технологія переробки зол ТЕС складається з таких операцій: окислювання й вилуговування золи, осадження гіпсу, фільтрування, сушіння й термогідроліз шламу. Зольні залишки, подрібнені на валковій дробарці з додаванням гідроксиду кальцію й сірчаної кислоти, окислюють, а потім вилуговують в автоклавах за підвищених температур. Фільтрацію й промивання шламу проводять в охолодженому стані з одержанням гіпсового осаду, який надалі направляють на повторну фільтрацію, додаючи сірчану кислоту й сульфат

кальцію.

Отриманий розчин направляють на термогідроліз, після чого пульпу, що утворилася, висушують із одержанням сухого концентрату V_2O_5 . Ця технологія забезпечує витяг ванадію з відходів до 83...85 %.

При виробництві глинозему утворюються шлами, які містять V_2O_5 і їх можна отримати за методом, що був запропонований у роботі [10] (рис. 2).

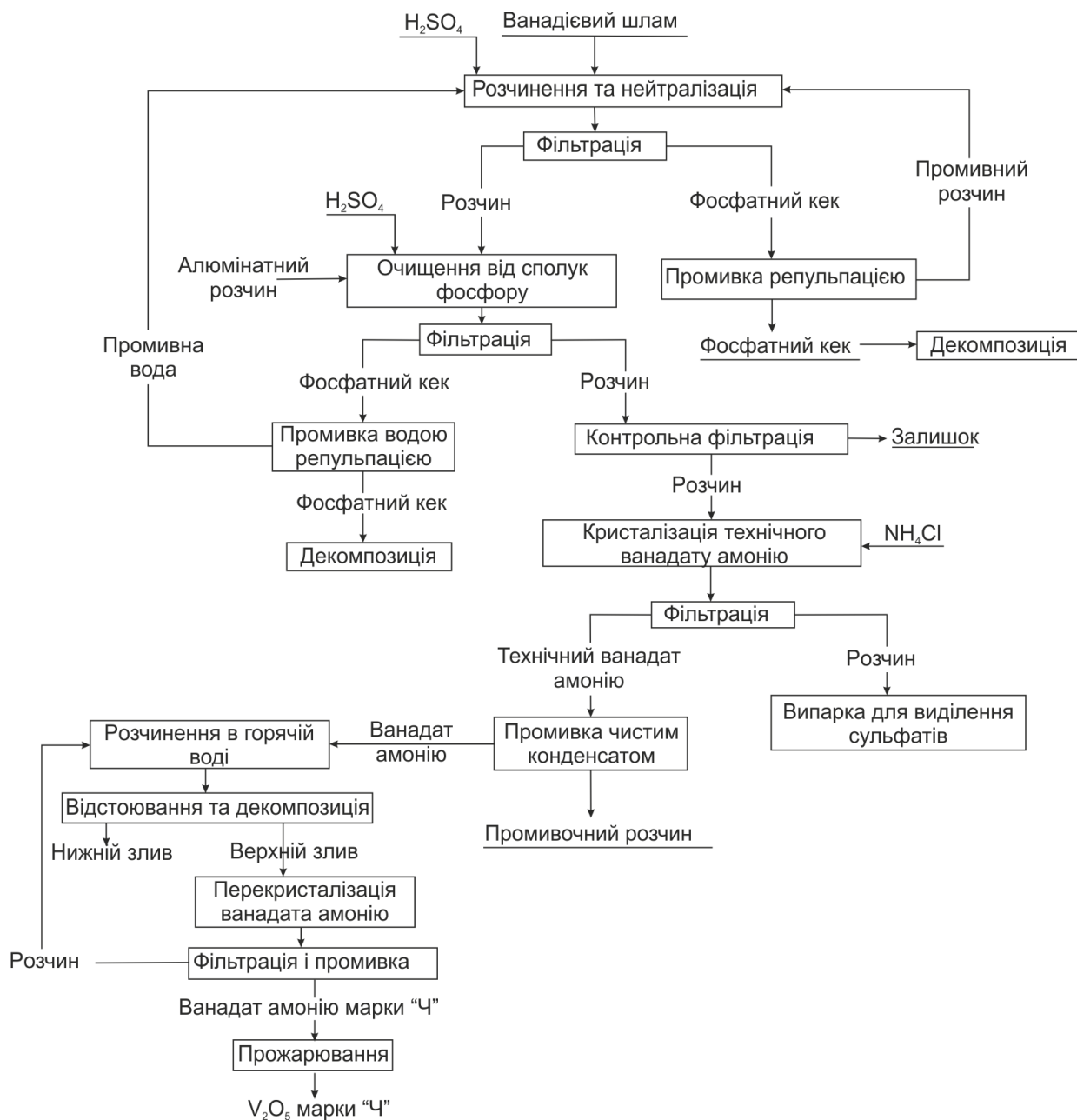


Рис. 2. Схема одержання п'ятиокису ванадію зі шламу, що містить ванадій [11]

Як вихідний продукт для осадження ванадату амонію використовують переважно очищені від сполук фосфору й алюмінію й інших домішок ванадійвмістні розчини. Хімічний склад ванадієвого шламу, отриманого із суміші маткових і оборотних розчинів, містить, %: 13...18 V_2O_5 ; 6...8 P_2O_5 ; 10...13 Al_2O_3 ; 30...40 $Na_2O_{зар.}$; 0,4 SiO_2 ; 0,6...1,2As; 2,5...3F; 0,5Pb; 0,8Zn; 0,04 Cr_2O_3 ; 0,5Fe; 0,2 $S_{зар.}$ та ін. [6, 7]. Шлам зазнавав водного вилуговування, а потім очищення від різних домішок нейтралізацією сірчаною кислотою до рН 7...8 Після нейтралізації пульпи за умови вмісту в розчині п'ятиокису фосфору більше 0,1 г/л для

очищення від фосфору додавали у вигляді алюмінатного розчину відповідну кількість алюмінату натрію [9]. Ванадійвмістний розчин є вихідним продуктом для осадження технічного ванадату амонію.

Технологія переробки ванадійвмісного шламу складається з таких етапів: фільтрації й осадження шламу, промивання репульпацією фосфатного кеку, кристалізації й прожарювання технічного ванадату амонію. Ванадієвий шлам розчиняють і нейтралізують із додаванням концентрованої сірчаної кислоти й відправляють на фільтрацію, одержуючи розчин, що містить сполуки фосфору й фосфатний кек. Розчин доочищають від сполук фосфору фільтрацією, одержуючи технічний ванадат амонію, а фосфатний кек направляють на промивання репульпацією. Отриманий технічний ванадат амонію відправляють на кристалізацію з додаванням NH_4Cl і фільтрують до одержання ванадату амонію марки «ч», який прожарюють за температури $500\text{...}550\text{ }^\circ\text{C}$, і на виході одержують кінцевий продукт V_2O_5 , а розчин, отриманий після фільтрації, направляють на випарювання для виділення сульфатів. Ця технологія забезпечує одержання чистого п'ятиокису ванадію на рівні $90\text{...}93\%$.

Запорізьким інститутом титану запропоновано такі способи переробки вторинної техногенної сировини: нейтралізація алюмо-ванадієвих кеків (АВК) вапном із подальшою переробкою вапнованого кеку (рис. 3), концентрування ванадію в сухих вуглецевих кеках за бітумною схемою, отримання ванадію з технічного тетрахлориду титана за каскадно-ректифікаційною технологією [11, 12].

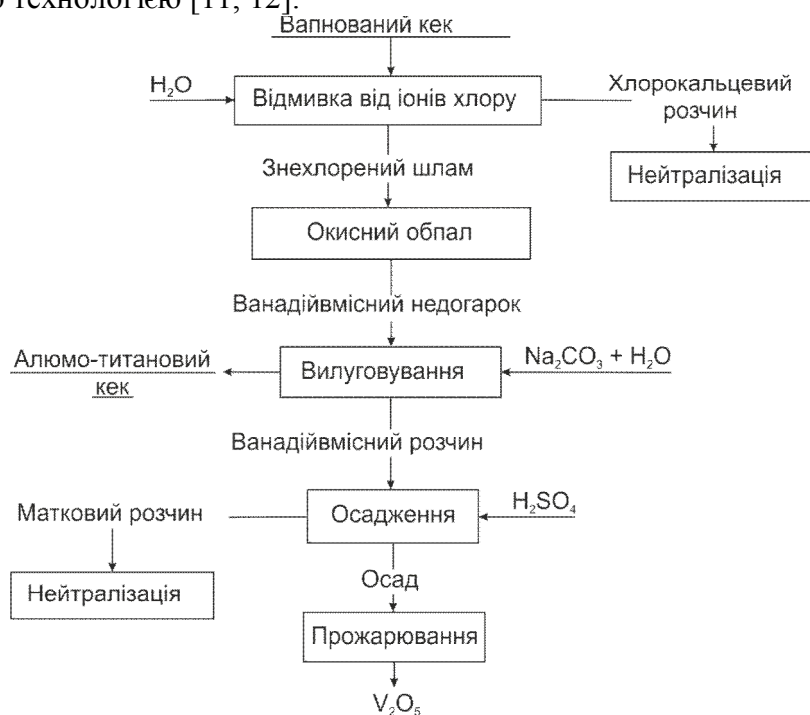


Рис. 3. Технологічна схема переробки вапнованого кеку на ванадієву продукцію [12]

Хімічний склад вапнованого кеку, який переробляють (рис. 3), такий, %: $24,47\text{ V}_2\text{O}_4$; $18,43\text{ TiO}_2$; $0,8\text{ Fe}_2\text{O}_3$; $56,73\text{ Al}_2\text{O}_3$; $2,57\text{ CaO}$. Однак вапнований кек має й недоліки: він дуже гігроскопічний і не є товарною продукцією широкого застосування [13]. Для усунення цього недоліку було розроблено схему, яка складається з операцій відмивання кошового складника вапнованого кеку від хлоридів, окисного випалу залишків і переведення ванадію в зручну для витягу форму.

На першій стадії здійснюється промивання водою. При цьому з'єднання ванадію, алюмінію та титану переходять у знехлорений шлам, а хлор-іони й основна частина кальцію – у розчин. Знехлорений шлам є більш легким матеріалом для розкриття (порівняно з ванадійвмісними шлаками), що дозволяє проводити окиснювальний випал без уведення

спеціальних добавок. Ванадієвий концентрат після випалу в муфельній електропечі за температур 700...850 °С містить, %: 21,6 V₂O₅, 46,6 Al₂O₃, 9,7 TiO₂, 17,5 CaO, 4,2 SiO₂ [12]. Отриманий ванадієвий концентрат піддають вилуговуванню в содовому розчині. На наступному етапі здійснюють осадження V₂O₅ з розчину додаванням сірчаної кислоти. Осад піддають зневоднюванню й одержують ванадійвмісну продукцію.

Пропонована технологія придатна для одержання кошовної ванадієвої продукції без утворення великих обсягів відходів після її виробництва. Лабораторні дослідження показали, що наскрізне добування ванадію з вапнованого кеку за цією схемою складає близько 93...95 %. За промислової реалізації пропонованої технології припиниться нагромадження ванадійвмісних відходів на полігоні, а отже, буде усунуто серйозну перешкоду для перспективи збільшення обсягів виробництва титану на титано-магнієвому комбінаті.

Висновок. Розглянуті схеми дозволяють переробляти відходи, що містять ванадій від 8 до 25 %. Установлено, що наявність домішок у відходах будь-якого виробництва впливає на вилучення ванадію: золи теплових електростанцій містять від 5,4...20,9 % CaO, а вилучення пентаоксиду з цих відходів становить 83...93 %; шлами глиноземного виробництва мають у складі 6...8 % P₂O₅, а вилучення пентаоксиду становить 90...93 %; відходи титанового виробництва містять 2,5...5 % CaO, а вилучення пентаоксиду становить 93...95 %. Отже, для підвищення ступеня отримання корисного компонента з техногенних відходів необхідно попередньо позбутися від домішок.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

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.