

УДК 66.097.3

И. М. Жарский, кандидат химических наук, профессор, ректор (БГТУ);
И. И. Курило, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
Е. В. Крышилович, ассистент (БГТУ); **Д. С. Харитонов**, студент (БГТУ)

СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛЬНЫХ ОСТАТКОВ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ШЛАМОВ ТЭС

Внедрение способов комплексной переработки ванадийсодержащих промышленных отходов обеспечивает решение двух основных задач: расширение сырьевой базы на остродефицитный металл и снижение экологической нагрузки на природную среду. Разработаны комбинированный и гидрометаллургический способы выделения ванадия из зольных остатков шламов ТЭС, позволяющие извлекать до 95% ванадия, содержащегося в отходах, и получать ванадийсодержащий продукт, пригодный для дальнейшего использования в различных областях промышленности.

Application of vanadium industrial waste complex processing provides the decision of two main tasks: expanding the raw material base for extremely scarce metal and reduction of an environmental impact on nature. Combined and hydrometallurgical methods of vanadium extraction from the ash residues of TPS vanadium sludge have been developed. These methods allow to extract up to 95% of vanadium that contains in waste, and to obtain a vanadium product suitable for using in different areas of industry.

Введение. В ряде промышленно развитых стран количество ванадия, получаемого из вторичного ванадийсодержащего сырья, составляет значительную долю от общего объема, производимого из традиционного сырья.

Несмотря на то что большинство крупных производителей тепловой энергии в Республике Беларусь в настоящее время перешли на использование природного газа, разработка способов переработки ванадийсодержащих шламов (ВШ) теплоэлектростанций является актуальной, так как объемы накопления данного вида отходов на территории республики весьма существенны и в настоящее время, по данным РУП «БелНИЦ «Экология», составляют более 10 тыс. т. Кроме того, топливный мазут является резервным топливом, объемы его производства в нашей стране постоянно увеличиваются и за последние три года составляют около 55 500–60 000 тыс. т/год [1]. При этом экспортируется около 80% производимого топливного мазута, а остальное потребляется отечественными предприятиями. Если считать, что ежегодно в стране расходуется около 1000 тыс. т данного вида топлива, средняя зольность которого составляет 0,1%, а содержание ванадия в золе в пересчете на V_2O_5 – 3%, то в год производится около 1 тыс. т ванадийсодержащих шламов, включающих около 30 т V_2O_5 . Актуальность проводимых исследований также обусловлена тем, что в последнее время рядом предприятий строительной промышленности в качестве топлива широко используется нефтяной кокс, зольность которого составляет 0,8–1,5%, а содержание ванадия в золе – до 0,1% [2–5].

В Республике Беларусь в настоящее время отсутствуют промышленно опробованные тех-

нологии извлечения ванадия из промышленных ванадийсодержащих отходов. Поэтому разработка способов переработки ВШ обеспечивает решение двух основных задач: расширение сырьевой базы на остродефицитный металл и снижение экологической нагрузки на природную среду.

Основная часть. Для исследований были выбраны ванадийсодержащие зольные остатки, образующиеся при сжигании мазута на КУП «Витебский кондитерский комбинат «Витьба» (г. Полоцк), содержащие 4,56 мас. % ванадия в пересчете на V_2O_5 .

Гравиметрическим методом проведено изучение растворимости ВШ в воде при различных температурах, а также в растворах соляной и серной кислот, аммиака, щелочей различной концентрации [6–8]. Установлено, что шламы теплоэлектростанций в наибольшей степени растворимы в соляной кислоте, наименьшая растворимость наблюдается в растворе аммиака, серной кислоте и воде при температуре 20°C. Для оптимизации водопотребления и увеличения степени выделения ванадийсодержащих компонентов процесс выщелачивания целесообразно проводить в две стадии при соотношении твердой и жидкой фазы 1 : 5 при перемешивании в течение 10 мин. Ультразвуковая обработка суспензий золы в серноокислых окислительных средах не приводит к существенному увеличению растворимости зольных остатков и степени извлечения соединений ванадия из них.

Установлено, что оптимальными условиями термогидролитического выделения соединений ванадия из растворов выщелачивания являются предварительное окисление предгидролизных растворов персульфатом аммония при мольном

соотношении $n(\text{V}_2\text{O}_5) : n((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8) = 5 : 1$ и пероксидом водорода – $n(\text{V}_2\text{O}_5) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 2$.

Проведенные исследования позволили предложить два способа переработки зольных остатков ванадийсодержащих шламов ТЭС: комбинированный (рис. 1) и гидрометаллургический (рис. 2).

Комбинированный способ (рис. 1) выделения ванадийсодержащих продуктов из шламов ТЭС включает следующие стадии:

1) высокотемпературный обжиг с добавлением в качестве реакционноспособной добавки карбоната натрия, хлорида натрия или их смеси, а также смеси хлорида натрия и персульфата аммония;

2) выщелачивание обожженной шихты водой и растворами серной кислоты;

3) осаждение соединений ванадия из растворов термогидролитическим методом либо гидроксидом аммония.

Для проведения окислительного обжига золу предварительно просеивали, измельчали и высушивали до постоянной массы при температуре 60°C . Навеску золы смешивали с реакционно-способной добавкой и прокачивали полученную шихту в муфельной печи при темпе-

ратуре 900°C в течение 90 мин. После прокачивания тигли охлаждали в эксикаторе. По результатам взвешивания реакционной смеси до и после прокачивания определяли потери массы при спекании.

Выщелачивание ванадийсодержащих компонентов из спека проводили в водных растворах электролитов при соотношении твердой и жидкой фаз $1 : 10$. Образовавшиеся после выщелачивания осадки отфильтровали, высушивали в сушильном шкафу при температуре 60°C и взвешивали.

По данным гравиметрического анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии исходной золы и зольных остатков, полученных после окислительного обжига и выщелачивания, определяли степень выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ВШ ТЭС и степень выделения их из полученных растворов выщелачивания.

Установлено, что наибольшей растворимостью также обладают спеки, полученные при высокотемпературном обжиге шихты, содержащей хлорид натрия, что, по-видимому, связано с хорошей растворимостью хлоридов металлов, входящих в состав ванадийсодержащих шламов.

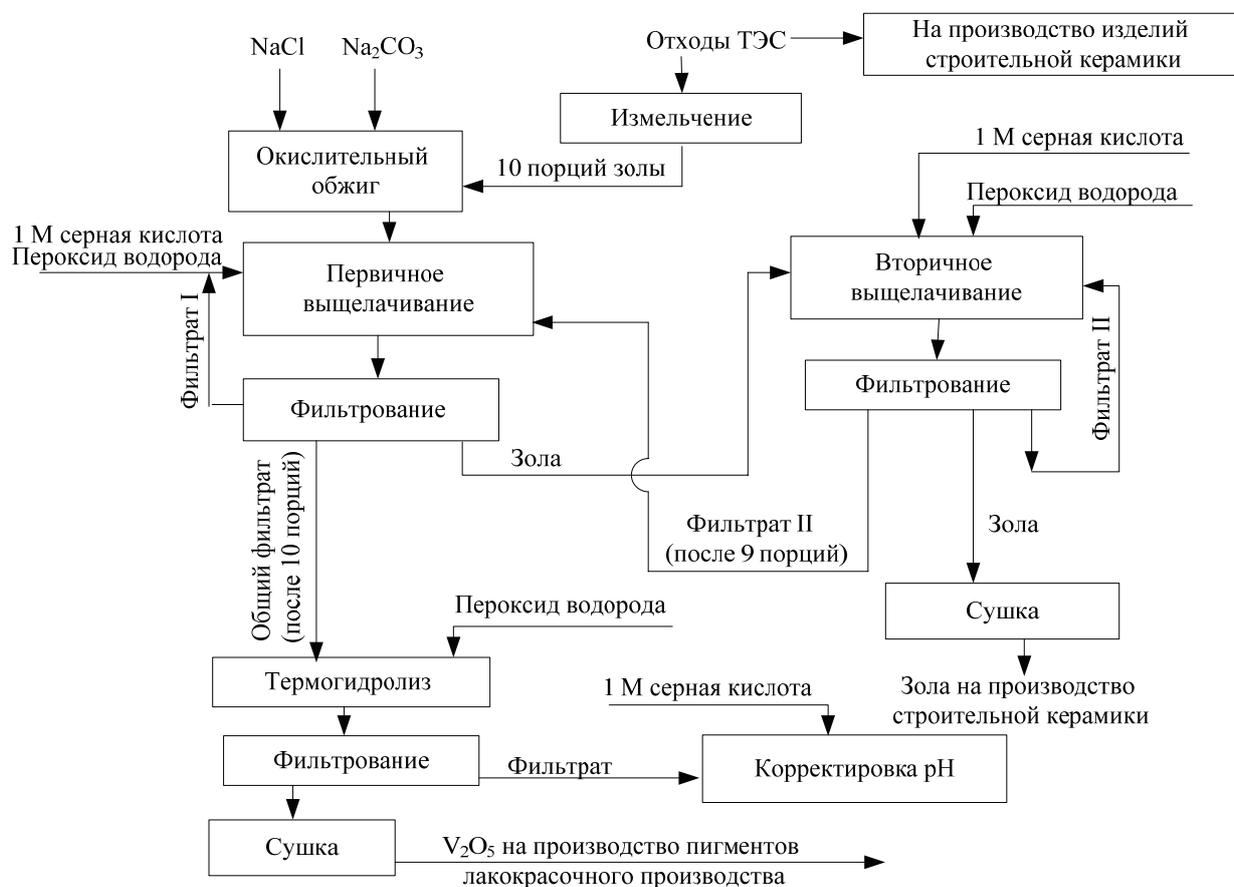


Рис. 1. Схема переработки зольных остатков, образующихся при сжигании мазута, комбинированным способом



Рис. 2. Схема переработки зольных остатков, образующихся при сжигании мазута, гидрометаллургическим способом

Максимальная растворимость (более 40% от первоначальной массы шихты) наблюдается для спеков, полученных для шихт следующих составов: зола и NaCl (массовые соотношения компонентов 1 : 1); зола, NaCl и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (массовые соотношения компонентов 5 : 4 : 1). Необходимо отметить, что для спеков, полученных из шихты, содержащей персульфат аммония, растворимость в воде превышает растворимость в 1 М растворе серной кислоты, что объясняется образованием малорастворимых сульфатов металлов, присутствующих в золе.

Степень выщелачивания ванадийсодержащих компонентов по изученным схемам переработки ванадийсодержащих шламов электростанций в пересчете на V_2O_5 изменяется от 40 до 95%. Минимальная степень выщелачивания наблюдается при обработке водой спеков, полученных при обжиге шихты, содержащей золу, NaCl и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ с массовым соотношением компонентов 5 : 4 : 1. Максимальная степень выщелачивания наблюдается при обработке 1 М H_2SO_4 спеков, полученных при обжиге шихты, содержащей золу, Na_2CO_3 и NaCl с массовым соотношением компонентов 2 : 1 : 1.

Содержание ванадия в выделенном из растворов выщелачивания продукте зависит от способа его выделения и изменяется в интервале от 1,3 до 10,0%. Многократное использование растворов выщелачивания позволяет полу-

чать более концентрированные по ванадийсодержащим компонентам растворы и увеличить содержание ванадия в выделенном продукте до 25–30%. Данные РФА показывают, что выделенный продукт представляет собой ванадат натрия-магния $(\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3)$.

Гидрометаллургический способ переработки ванадийсодержащих шламов включает следующие стадии (рис. 2):

- 1) измельчение сырья;
- 2) двухстадийное выщелачивание ванадийсодержащих компонентов из зольных остатков растворами соляной кислоты с добавлением пероксида водорода ($\text{pH} = 1-2$);
- 3) фильтрование;
- 4) выделение соединений ванадия из растворов выщелачивания термогидролитическим методом;
- 5) отделение V_2O_5 от раствора;
- 6) сушка осадков и выделенного V_2O_5 .

Для оптимизации водопотребления и увеличения степени выделения ванадийсодержащих компонентов из зольных остатков процесс выщелачивания проводят в две стадии при соотношении твердой и жидкой фазы 1 : 5 при перемешивании в течение 10 минут. После первичного выщелачивания золу отфильтровывают и отправляют на вторичное выщелачивание. После вторичного выщелачивания золу отфильтровывают и подвергают сушке в сушильном шкафу.

Для обеспечения более высокой концентрации соединений ванадия в растворе и оптимизации расхода реагентов на каждой стадии после отделения осадка фильтрат повторно используют для растворения новой порции золы.

После переработки 5–10 порций золы (один цикл переработки) собранные фильтраты первичного и вторичного выщелачивания смешивают, окисляют пероксидом водорода и подвергают термогидролизу. Термогидролиз проводят при температуре 80–90°C в течение 5–10 минут. Предварительное окисление растворов выщелачивания пероксидом водорода приводит к увеличению скорости образования осадка до 60%. Образовавшийся осадок отфильтровывают и высушивают при температуре 60°C до постоянной массы. Содержание ванадия (в пересчете на V_2O_5) в выделенном продукте зависит от состава исходного ванадийсодержащего шлама и может достигать 85 мас. %, что соответствует техническим условиям на данный реагент.

Для последующих циклов переработки вторичное выщелачивание осуществляют оборотным фильтратом, полученным после термогидролиза, а первичное – фильтратом, полученным после вторичного выщелачивания. При этом в растворы предварительно вводят необходимое количество пероксида водорода и корректируют величину pH.

Разработанный гидрометаллургический способ переработки шламов ТЭС позволяет извлекать до 95% соединений ванадия. Расчет основных эколого-экономических показателей эффективности природоохранного мероприятия показал, что его внедрение является экономически и экологически эффективным.

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования комбинированного и гидрометаллургического способов для переработки ванадийсодержащих зольношламовых отходов, образующихся в результате сжигания мазута на ТЭС. В отличие от комбинированного, гидрометаллургический способ имеет ряд преимуществ: он прост в реализации, не требует специального оборудования, его применение позволяет предотвратить образование токсичных газообразных веществ, применять доступные растворы электролитов, многократно использовать рабочие растворы, разработать замкнутый рецикл

«выщелачивание – регенерация рабочих растворов». Предложенные способы экологически безопасны, позволяют выделять до 95% ванадия, содержащегося в промышленных отходах, и получать коммерческий ванадийсодержащий продукт, пригодный для дальнейшего использования в различных областях промышленности.

Литература

1. Производство важнейших видов промышленной продукции в 2013 году. Оперативные данные // Национальный статистический комитет Республики Беларусь: сайт. Минск, 2013. URL: http://belstat.gov.by/homep/ru/indicators/industrial_output.php (дата обращения: 11.11.2013).
2. Сюняев З. И. Производство, обогащение и применение нефтяного кокса. М.: Химия, 1973. 295 с.
3. Гунько И. М. Анализ техногенных источников и технологических схем производства пентаоксида ванадия / Запорожская государственная инженерная академия. Запорожье, 2011. 8 с.
4. Тенденции и перспективы вовлечения в промышленный оборот ванадийсодержащих отходов топливно-энергетического комплекса / А. А. Фофанов [и др.] // Химия, технология и промышленная экология неорганических соединений: сб. науч. тр. / Пермский гос. нац. исслед. ун-т. Пермь, 2001. Вып. 4.
5. Уфимцев В. М., Капустин Ф. Л., Пьячев В. А. Применение нефтекоса в производстве вяжущих материалов / Международное аналитическое обозрение: Цемент. Бетон. Сухие строительные смеси. 2008. № 2. С. 39–43.
6. Возможность использования гидрометаллургических методов для переработки ванадийсодержащих шламов ТЭС / С. Е. Орехова [и др.] // Свиридовские чтения: сб. ст. 2012. Вып. 8. С. 50–57.
7. Выделение ванадийсодержащих продуктов из шламов теплоэлектростанций / И. М. Жарский [и др.] // Труды БГТУ. 2013. № 3: Химия и технология неорганических веществ. С. 3–8.
8. Vanadium-containing wastes recycling for enterprises using fuel oil: high expectations / I. M. Zharski [at al.] // Proceedings of BSTU. 2012. No. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances. P. 3–6.

Поступила 03.03.2014