

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ

УДК 66.097.3

И. М. Жарский, кандидат химических наук, профессор, ректор (БГТУ);
И. И. Курило, кандидат химических наук, доцент (БГТУ); **И. В. Бычек**, кандидат технических наук, старший преподаватель (БГТУ); **Е. В. Крышилович**, младший научный сотрудник (БГТУ)

ВЫДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ ИЗ ШЛАМОВ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

Потенциальным источником вторичного ванадийсодержащего сырья в Республике Беларусь являются ванадийсодержащие шламы, образующиеся при сгорании мазута в котельных установках электростанций. Концентрация в них ванадия в десятки раз превышает его содержание в традиционном рудном сырье. Установлено суммарное количество ванадийсодержащих шламов на территории Республики Беларусь на начало 2012 г. Разработаны способы выделения ванадийсодержащих компонентов из ванадийсодержащих шламов ТЭС с использованием гидрометаллургического метода. Изучено влияние способов выделения соединений ванадия из шламов ТЭС на их состав и степень извлечения.

In the Republic of Belarus a potential source of vanadium-containing secondary raw materials is vanadium-containing sludges that generated by the combustion of fuel oil in the boiler units of power plants. Vanadium concentration of them is in times greater than its content in the traditional ore raw materials. The total number of vanadium-containing sludge on the territory of the Republic of Belarus for the beginning of 2012 has been established. Developed methods of vanadium-containing compounds extraction from vanadium-containing sludge TPS with the use of hydrometallurgical method. The influence of the ways vanadium-containing compounds extraction from sludge TPS to their composition and level of extraction has been studied.

Введение. Дефицит ванадиевой продукции в Республике Беларусь как одного из основных элементов легирования стали, сырья для изготовления катализаторов, пигментов, цветных эмалей, глазурей и стекол оценивается десятками тонн. Ванадийсодержащие сырье и готовая продукция импортируются в нашу страну из Российской Федерации и стран дальнего зарубежья.

Потенциальным источником вторичного ванадийсодержащего сырья в Республике Беларусь являются твердые продукты сгорания углеводородного сырья на тепловых электростанциях (ТЭС), отработанные ванадиевые катализаторы сернокислотного производства. Концентрация в них ванадия в 10–100 раз превышает его содержание в традиционном рудном сырье – титаномагниевого рудах (примерно 0,14–0,17% в пересчете на V_2O_5). В высокотемпературной зоне котлоагрегата при сжигании мазута образуются зольные остатки с высоким (до 20%) содержанием V_2O_5 . Шламы, полученные после нейтрализации образовавшихся на поверхности воздухонаг-

ревателя твердых продуктов сгорания, содержат до 10% оксида ванадия (V) [1].

Кроме повышенного содержания соединений ванадия в твердых продуктах сгорания углеродсодержащего сырья, ценность их как источника вторичного сырья заключается в том, что они не требуют дополнительных этапов добычи: обогащения, агломерации, доменной плавки и удаления ванадия из чугуна в конверторах. Данные технологические процессы являются обязательными при получении конверторных ванадиевых шлаков – исходного продукта для получения ванадия по пирометаллургической технологии.

В Республике Беларусь в настоящее время отсутствуют промышленно опробованные технологии извлечения ванадия из промышленных ванадийсодержащих отходов. Актуальность переработки ванадийсодержащих промышленных отходов обусловлена не только рентабельностью производства, но и обостряющейся экологической ситуацией в Республике Беларусь. Если ранее предприятия могли вывозить ванадийсодержащие отходы в Российскую Федерацию на

переработку, то после вступления в силу для Республики Беларусь 9 марта 2000 г. Базельской конвенции о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением предприятия вынуждены организовывать долгосрочное хранение данных видов отходов, относящихся ко второму классу опасности, на своих территориях. Складирование ванадийсодержащих отходов сопряжено с изъятием земель под шламо- и хвостохранилища, загрязнением поверхностных стоков и подземных вод, а также приземной атмосферы и почв токсичными компонентами, распространяющимися на значительные расстояния. Поэтому разработка способов переработки ванадийсодержащих отходов обеспечивает решение двух основных задач: расширение сырьевой базы на остродефицитный металл и снижение экологической нагрузки на природную среду.

Основная часть. Совместно с РУП «Бел НИЦ «Экология» был проведен анализ образования, движения и накопления отходов ванадийсодержащего шлама по различным субъектам хозяйствования Республики Беларусь в 2011 г. (табл. 1).

Согласно статистическим данным, суммарный объем образования ванадийсодержащего шлама в 2011 г. составил 4,43 т, в то время как в 2010 г. – 19,85 т. Основными поставщиками данного вида отходов являются десять крупных субъектов хозяйствования: ТЭЦ, ГРЭС, межрайонные предприятия электрических сетей. Более мелкие предприятия, использующие в качестве топлива мазут, не учитывают данные виды отходов. Наиболее крупным производителем ванадийсодержащего шлама, как и в предыдущие 10 лет, является Минская теплоэлектроцентраль № 3 республиканского унитарного предприятия «МинскЭнерго» – 4,35 т (2011 г.).

Существенное уменьшение объемов образования ванадийсодержащих шламов в последние годы, в первую очередь, объясняется тем, что предприятия, производящие тепловую энергию, отказываются от использования мазута и переходят на другие виды топлива. Однако, несмотря на то, что объемы образования данного вида отхода в последние годы в масштабе нашей страны невелики, объемы накопления весьма существенны, с каждым годом возрастают и на начало 2012 г. составляют 10 391,26 т.

Таблица 1

Образование, использование и удаление ванадийсодержащего шлама в 2011 г.

Наименование предприятия	Наличие отходов на начало года, т	Объем образования отходов, т	Использовано, передано, реализовано отходов, т	Объем удаленных отходов, т	Наличие отходов на конец года, т
Березовская ГРЭС	35,04	0,00	0,00	0,00	35,04
Витебская ТЭЦ филиал республиканского унитарного предприятия электроэнергетики «ВитебскЭнерго»	1 510,50	0,00	0,00	0,00	1 510,50
Новополоцкая ТЭЦ филиал республиканского унитарного предприятия электроэнергетики «ВитебскЭнерго»	265,96	0,00	0,00	0,00	265,96
Лукомльская ГРЭС республиканского унитарного предприятия «ВитебскЭнерго»	2 782,23	0,06	0,00	0,06	2 782,29
Минская теплоэлектроцентраль № 3 РУП «МинскЭнерго»	5 773,23	4,35	0,00	4,35	5 777,57
Мозырская теплоэлектроцентраль	5,87	0,02	0,00	0,02	5,89
Гродненская теплоэлектроцентраль № 2 РУП «ГродноЭнерго»	0,089	0,01	0,00	0,01	0,90
Молодечненские электрические сети республиканского унитарного предприятия «МинскЭнерго»	0,80	0,00	0,00	0,00	0,80
Жодинская теплоэлектроцентраль РУП «МинскЭнерго»	4,35	0,00	0,00	0,00	4,35
Филиал могилевского республиканского унитарного предприятия электроэнергетики «МогилевЭнерго» концерна «БелЭнерго» Бобруйская ТЭЦ-2	7,97	0,00	0,00	0,00	7,97
<i>Итого</i>	10 386,83	4,43	0,00	4,43	10 391,26

Результаты анализа усредненных элементных составов ванадийсодержащих отходов ТЭС показали, что содержание ванадия в надосадочной жидкости из шламохранилищ и в осадках шламохранилищ не превышает 1 мас. %. Это объясняется тем, что ванадийсодержащие отходы ТЭС помещают совместно с другими промышленными отходами в открытых шламохранилищах. Наибольшее содержание ванадия наблюдается в золе от сжигания мазута (около 2–3 мас. %).

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 .

Существенное различие растворимости в воде основных компонентов зольных остатков ТЭС обуславливает возможность использования гидрометаллургических и комбинированных способов их переработки. Основными стадиями гидрометаллургического способа переработки ванадийсодержащих промышленных отходов являются выщелачивание основных компонентов шламов и выделение ванадийсодержащих соединений из полученных растворов.

Для оптимизации стадии выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ванадийсодержащих зольных остатков определены особенности процесса их растворения в воде и в водных растворах H_2SO_4 , HCl , $NH_3 \cdot H_2O$, KOH , а также в растворах соляной или серной кислот, содержащих окислитель (H_2O_2 или $(NH_4)_2S_2O_8$) [2].

Установлено, что существенное влияние на величину общей потери массы зольных остатков отношение жидкой (Ж) и твердой (Т) фаз оказывает только до значений, равных пяти, а их максимальная растворимость достигается уже в течение первых 10 мин (рис. 1).

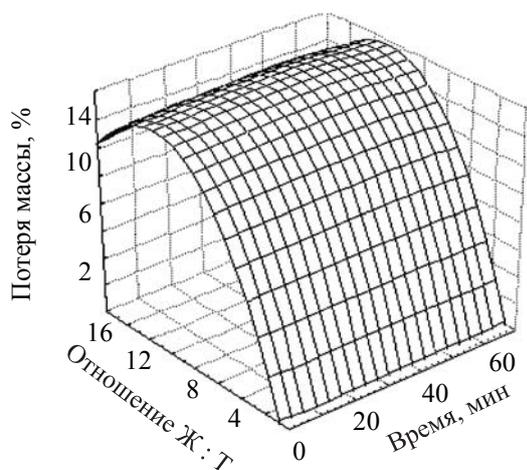


Рис. 1. Динамика растворения зольных остатков в воде при различном отношении Т : Ж. Температура 20°C

Увеличение времени выщелачивания более чем на 60 мин и отношения Ж : Т более чем на 12 приводит к некоторому уменьшению потери массы золы и степени выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из них, что, вероятно, обусловлено усилением процессов гидролиза.

Повышение температуры не оказывает существенного влияния на скорость растворения зольных остатков и степень выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из них.

Результаты исследований показали, что наиболее предпочтительным растворителем являются растворы соляной кислоты. При повышении концентрации соляной кислоты от 0,1 до 6,0 моль/дм³ общая потеря массы золы увеличивается на 41%, а степень выделения ванадийсодержащих компонентов из них – на 47%, что связано с хорошей растворимостью образующихся хлоридов металлов (рис. 2).

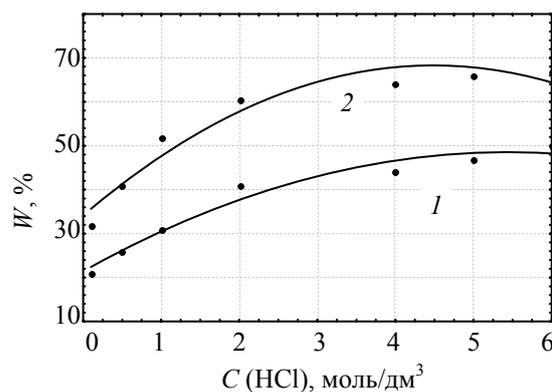


Рис. 2. Потеря массы зольных остатков (1) и степень выделения ванадийсодержащих компонентов (2) в растворах соляной кислоты. Т : Ж = 10. Температура 20°C

При введении в растворы соляной кислоты пероксида водорода степень выделения ванадия увеличивается в 1,5 раза (табл. 2). С целью интенсификации процесса извлечения ванадийсодержащих компонентов из шламов ТЭС была изучена растворимость зольных остатков при сонохимической обработке. Для этих целей использовали ультразвуковую установку (УЗ) с пьезоэлектрическим излучателем производства фирмы «ИНЛАБ» (Россия) ИЛ 100-6/1 со следующими характеристиками: мощность – 630 Вт, рабочая частота – 22 кГц, амплитуда колебаний – не менее 40 мкм, объем обрабатываемой суспензии – 50 мл, длительность обработки – 3 мин.

Проведенные исследования показали, что сонохимическая обработка суспензий золы в кислых средах не приводит к увеличению

растворимости зольных остатков. Степень извлечения ванадийсодержащих компонентов при УЗ-обработке изменяется очень незначительно: в отсутствие окислителя в растворе выщелачивания – уменьшается, а в растворах, содержащих пероксид водорода или персульфат аммония, – увеличивается на 2–5% (табл. 2). Полученные данные свидетельствуют о том, что степень выделения ванадия из шламов ТЭС в основном определяется наличием в составе растворов выщелачивания окислителя. Сонохимическая обработка несколько интенсифицирует реакцию окисления ванадийсодержащих компонентов золы. Однако активизация гидродинамического режима, кавитационные явления, которыми сопровождается УЗ-воздействие, не оказывают влияния на процесс выщелачивания ванадийсодержащих компонентов. Поэтому использование УЗ на этой стадии переработки шламов ТЭС экономически не оправдано.

С целью интенсификации стадии выщелачивания, увеличения степени выделения ванадийсодержащих компонентов из перерабатываемых отходов, уменьшения расхода реагентов, оптимизации водопотребления была изучена возможность использования электрохимических методов в процессе переработки ванадийсодержащих шламов ТЭС.

Поскольку наиболее предпочтительным растворителем шламов ТЭС являются растворы соляной кислоты, содержащие окислители, то в качестве фонового электролита электрохимического выщелачивания использовали растворы HCl. Электролиз проводили в однокамерном электролизере в течение 30 мин при температуре 20°C. В качестве анода использовали полый графитовый цилиндр, плотно прилегающий к стенкам электролизера. Катодом служила железная пластинка, помещенная в чехол из хлориновой ткани и закрепленная на катодной штанге в центре электролизера. Соотношение площадей анода и катода составля-

ло 5 : 1. В электролизер помещали золу при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 10. Перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки.

Результаты проведенных исследований показаны на рис. 3. Как видно из представленных данных, с увеличением анодной плотности тока общая потеря массы ванадийсодержащих шламов ТЭС уменьшается. Это можно объяснить тем, что с повышением плотности тока увеличивается выход по току водорода. Подщелачивание в прикатодной области приводит к усилению процессов гидролиза и формированию на катоде дендридообразных осадков гидроксидов и основных солей металлов, присутствующих в электролите.

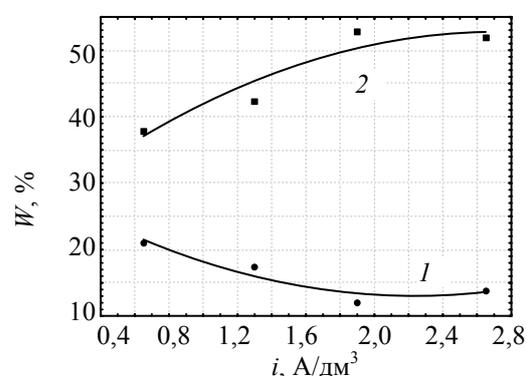


Рис. 3. Потеря массы зольных остатков (1) и степень выделения ванадийсодержащих компонентов (2) при увеличении анодной плотности тока

Степень выделения ванадийсодержащих компонентов в процессе электрохимического выщелачивания достигает 40–50% и с ростом анодной плотности тока от 0,7 до 2,7 А/дм² увеличивается более чем на 30%.

При нагревании полученных растворов выщелачивания соединения ванадия подвергаются гидролизу. При этом наблюдается процесс термогидролитического осаждения V₂O₅.

Таблица 2

Выщелачивание ванадийсодержащих компонентов из зольных остатков ТЭС без и при наложении ультразвукового поля

Составы растворов выщелачивания	Потеря массы золы, %	Степень выделения ванадия, %	
		без наложения УЗ-поля	при наложении УЗ-поля
Вода	14,5	19,8	19,7
H ₂ SO ₄ (pH = 1,25)	13,5	13,9	13,7
H ₂ SO ₄ (pH = 1,25) + 0,2 моль/дм ³ H ₂ O ₂	13,6	20,3	20,8
H ₂ SO ₄ (pH = 1,29) + 0,03 моль/дм ³ (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	16,0	22,8	24,0
HCl 0,1 моль/дм ³	20,4	31,21	30,8
HCl 0,1 моль/л + 0,07 моль/дм ³ H ₂ O ₂	20,9	42,77	43,2

Для интенсификации процесса выделения и концентрирования ванадия из растворов выщелачивания было изучено влияние температуры и предварительного окисления предгидролизных растворов на скорость гидролитического осаждения ванадия (V).

Для получения предгидролизных растворов, содержащих преимущественно соединения ванадия (V), растворы выщелачивания зольных остатков обрабатывали пероксидом водорода и персульфатом аммония. Основными преимуществами использованных окислителей являются обеспечение высокой скорости и полноты окисления, а также отсутствие дополнительных компонентов, которые загрязняют отработанные растворы выщелачивания и затрудняют его последующую регенерацию.

Поскольку определение соединений ванадия в различных степенях окисления при их совместном присутствии в растворе затруднено, то о преимущественном образовании той или иной формы ванадия судили путем сравнения окраски растворов выщелачивания с известными аналогами.

При обработке растворов выщелачивания пероксидными соединениями в сильнокислой среде (рН до 2) образуются растворы, содержащие пероксоли радикала $[V(O_2)]^{3+}$, имеющие коричнево-красную окраску.

При значении рН более 2 образуются желтые растворы, содержащие моно- и дипероксованадат-ионы $[VO_3(O_2)]^{3-}$, $[VO_2(O_2)_2]^{3-}$.

При хранении пероксо соединений ванадия в воде подвергаются гидролизу с образованием пероксида водорода, который в свою очередь разлагается с выделением кислорода [3, 4].

Обнаружили, что введение в растворы выщелачивания H_2O_2 и $(NH_4)_2S_2O_8$ приводит к изменению окраски раствора от зеленой, характерной для растворов выщелачивания, до коричневой, что свидетельствует об образовании в растворе пероксоли радикала $[V(O_2)]^{3+}$.

Установлено, что остаточная концентрация ванадия в сернокислых растворах после термогидролиза в пересчете на V_2O_5 независимо от их исходной концентрации и количества окислителя в растворе не превышает $0,0033$ моль/дм³.

Как следует из представленных данных (рис. 4), предварительное окисление растворов выщелачивания пероксидом водорода приводит к увеличению скорости образования осадка до 60%.

Выявлено, что для выделения V_2O_5 из растворов выщелачивания оптимальным является

следующее соотношение $nV_2O_5 : nH_2O_2 = 1 : 2$ и $nV_2O_5 : n(NH_4)_2S_2O_8 = 5 : 1$. Экспериментально установлено, что при кипячении полученных растворов на протяжении 5 мин в осадок переходит практически весь ванадий, содержащийся в растворах выщелачивания. Кроме того, дальнейшее увеличение содержания окислителя в растворе не приводит к увеличению количества выделенного оксида ванадия (V), а, наоборот, затрудняет извлечение продуктов окисления из растворов.

Использование в качестве окислителя персульфата аммония позволяет снизить температуру выделения соединений ванадия из растворов выщелачивания ванадийсодержащих шламов ТЭС.

Анализ элементных составов, который установлен методом EDX, показал, что содержание ванадия в выделенном из предварительно окисленных растворов выщелачивания продукте превышало 40% в пересчете на V_2O_5 .

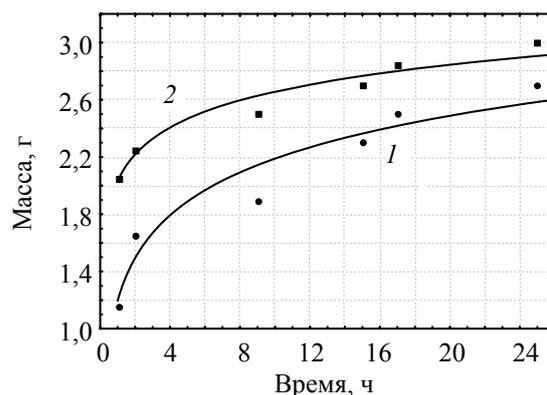


Рис. 4. Динамика гидролитического осаждения V_2O_5 при 45°C:

- 1 – без обработки окислителями;
2 – раствор выщелачивания, обработанный окислителем

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования гидрометаллургического способа для переработки ванадийсодержащих шламов ТЭС, включающего стадии окислительного выщелачивания в солянокислых растворах и термогидролитического выделения V_2O_5 из полученных растворов.

Степень выщелачивания соединений ванадия из золы превышает 40% от общего количества ванадия, содержащегося в исходном образце. Проведение процесса окислительного выщелачивания при анодной плотности тока $0,6–2,5$ А/дм² позволяет увеличить степень выделения ванадия на 10–20% по

сравнению с химическим выщелачиванием в растворах без окислителя.

Содержание ванадия в выделенном из растворов выщелачивания в процессе термогидролиза продукте превышало 40% в пересчете на V_2O_5 .

Литература

1. Центр водных технологий. Передовые технологии очистки. Ванадий [Электронный ресурс]. – 2008. – Режим доступа: <http://www.water.ru/bz/param/vanadium.shtml>. – Дата доступа: 10.10.2008.

2. Возможность использования гидрометаллургических методов для переработки ванадий-содержащих шламов ТЭС / С. Е. Орехова [и др.] // Свиридовские чтения: сб. ст. – 2012. – Вып. 8. – С. 50–57.

3. Музгин, В. Н. Аналитическая химия ванадия / В. Н. Музгин, Л. Б. Хамзина. – М.: Наука, 1981. – 180 с.

4. Dimerization of aquadioxovanadium(V) ion in concentrated perchloric and sulfuric acid media / С. Madic [et al.] // Inorg. Chem. – 1984. – Vol. 23, N 4. – P. 469–476.

Поступила 22.02.2013