

Приведенные данные теоретического анализа, а также полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности использования метода органохимического выщелачивания низкокачественного фосфатного сырья молочной кислотой с целью его декарбонизации.

Список литературы: 1. Черненко В.Ю. Экологически безопасная технология биовыщелачивания фосфоритов / [В.Ю. Черненко, И.М. Астрелин, Т.А. Донцова, А.В. Латинский]: материалы Междунар. науч.-техн. конф. [«Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии»], (Минск, 19 – 20 нояб. 2008 г.) / М-во образ-я респ. Беларусь, Белорусский Гос. Технолог. ун-т. – Минск, Белорусский Гос. Технолог. ун-т, 2008. – С. 137 – 138.
2. Астрелин И.М. Теорія процесів виробництв неорганічних речовин: [навч. посібник] / [И.М. Астрелин, А.К. Запольський, В.І. Супрунчук та ін.]; за ред. А.К. Запольського. – К.: Вища шк., 1992. – 399 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10

УДК 66.094.373

Т.Ф. ЖУКОВСКИЙ, канд. техн. наук, УкрНИИЭП, г. Харьков

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ОРИЕНТИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВАНАДИЕВОЙ ПРОДУКЦИИ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

Надана коротка характеристика вуглеводної сировини і продуктів її переробки. Відзначена перспективність використання відпрацьованих ванадієвих каталізаторів (ВВК) та твердих продуктів сплювання мазуту (ТПС) на теплових електростанціях (ТЕС) як вихідної сировини для одержування ванадієвої продукції. Розроблена технологія добування ванадію з ВВК, ТПС і одержування готового продукту з вмістом $82 \div 85\% \text{ V}_2\text{O}_5$.

The paper provides a summary overview of key properties and characteristics of hydrocarbon resources and derived products. It highlights the potential value of spent vanadium catalysts (SVC) and fuel oil combustion residue generated at the thermal power stations that can be used as input materials for vanadium-based products. The technology has been developed for vanadium recovery from SVC, featuring the $82 \div 85\%$ content of V_2O_5 in final products.

Критическая экологическая ситуация сложилась в Украине в сфере обращения с не утилизируемыми промышленными отходами разной консистенции (твердые, полусухие, шламы и другие). В наше время накоплено более 29 млрд. тонн всех видов промышленных отходов. Каждый год это количество увеличивается на 1,7 – 1,8 млрд. тон. Накопление отходов производства прогрессирует и доходит до критических пределов [1, 2].

Актуальность темы. В основную массу твердых промышленных отходов входят отходы металлургической, энергетической, химической и строительной отраслей промышленности Украины.

Среди твердых токсичных отходов, которые образуются в различных промышленных производствах, определенный интерес, с точки зрения получения из них товарной продукции, представляют отходы, содержащие ванадий, образующиеся в энергетической и химической отраслях промышленности.

В промышленно развитых странах количество ванадия, получаемого из этих продуктов, составляет значительную долю от общего объема, производимого из традиционного сырья.

В Японии из такого сырья получается до 20 % от общей потребности ванадия, а в США – 5 ÷ 10 %.

На Украине отсутствуют промышленно опробованные технологии извлечения ванадия из летучей золы и продуктов переработки нефти.

Во время процесса сжигания жидкого органического топлива (мазута) на тепловых электростанциях (ТЭС) происходит загрязнение окружающей природной среды твердыми продуктами сжигания (ТПС) – золошлаками, шламами, золой «уноса». Содержание в них токсичных соединений ванадия находится в пределах от 1,5 % до 20 % V_2O_5 , а никеля 1 – 5 %.

В высокотемпературной зоне котлоагрегата (топка, пароперегреватель) при сжигании мазута образуются зольные остатки (ТПС) с высоким содержанием пятиоксида ванадия – 15 ÷ 20 %. Шламы, получаемые после нейтрализации ТПС образующихся на поверхности воздухонагревателя, содержат 5 ÷ 10 % V_2O_5 . Основная масса зольных остатков – зола «уноса», часть которой оседает в газоходах и поступает в атмосферу содержит 1 ÷ 5 % V_2O_5 [3].

Кроме повышенного содержания соединений ванадия в ТПС, ценность их как источника вторичного сырья заключается в том, что они не требуют дополнительных этапов добычи, обогащения, агломерации, доменной плавки и деванадации чугуна в конверторах.

Данные технологические процессы являются обязательными при получении конверторных ванадиевых шлаков, исходного продукта для получения ванадия по пирогидрометаллургической технологии.

Основным источником загрязнения окружающей среды соединениями ванадия в химической промышленности являются отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК), используемые при производстве серной кислоты.

Катализаторы типа СВД, БАВ, СВС и другие содержат 5 – 8 % ванадия.

В последнее время в различных химических процессах для очистки газовых смесей применяют в виде катализаторов оксиды ванадия и марганца (АВК-10М) [3], где концентрация оксида ванадия (V) достигает 12 – 20 %. Количество отходов ежегодно достигает 100 – 120 т.

Так, только на Сумском ПО «Химпром» после сернокислотного производства образуется 35 – 40 т отходов отработанных катализаторов, содержащих около 3,0 – 3,5 т оксида ванадия (V).

Такие отходы накапливаются на территории предприятия и в настоящее время не находят применения для вторичного использования или извлечения ценных компонентов.

Концентрация ванадия в зольных остатках ТЭС и отработанных ванадиевых катализаторах значительно превышает (в 10 ÷ 100 раз) содержание V_2O_5 в традиционном рудном сырье титаномагнетитовых рудах Качканарского месторождения (0,14 ÷ 0,17 % V_2O_5).

Несмотря на многочисленные исследования, дальнейшее совершенствование существующих технологий и разработка экологически безопасных технологий переработки ТПС и ОВК является важной и актуальной задачей, как для повышения техногенной безопасности, так и для улучшения экологического состояния окружающей природной среды в районе расположения предприятия.

Постановка задачи. Целью данной работы является создание новых эффективных и экологически безопасных технологических процессов при переработке ванадийсодержащих отходов производства.

Применяемые в настоящее время технологии [4] извлечения ванадия из конвертерных шлаков и техногенных ванадийсодержащих отходов состоят из ряда основных стадий:

- окислительного обжига шлаков или отходов с добавлением в качестве реакционно-способной добавки кальцинированной соды или известняка возвращающихся печак;

- выщелачивания обожженной шихты водой, серной кислотой, растворами соды или карбоната аммония;
- осаждения ванадия из растворов;
- сушки и плавки пентаоксида ванадия.

Многостадийность промышленной переработки сырья обуславливает большие потери ванадия на каждой стадий!

Наибольшие потери происходят на стадии окислительного обжига и выщелачивания.

В практике ванадиевого производства окислительный обжиг, в основном, ведут порошкообразной шихты (- 0,1 мм) в трубчатой вращающейся печи.

При окислительном обжиге потери ванадия при пылеуносе из печи составляют 10 ÷ 15 %.

Кроме того, обжиг техногенных отходов связан с загрязнением окружающей среды токсичными соединениями ванадия.

Исходя из этого, весьма перспективным направлением исследований является окисление трех – и четырех валентных соединений ванадия в автоклаве, что позволит значительно снизить выброс загрязняющих веществ в атмосферу и исключить энергоемкий процесс высокотемпературного обжига во вращающихся печах.

Результаты работы. В лабораторных условиях проведены исследования процесса окисления низших соединений ванадия (V^{+3} , V^{+4}) в пятивалентное состояние при повышенных температурах в автоклаве [5].

Для исследований были отобраны пробы золошлаков, шламов, золы «уноса» на Запорожской и Угледорской ГРЭС, Киевской ТЭЦ-5, Кременчугской ТЭЦ, а отработанных ванадиевых катализаторов – на ЗАО «Крымский ТИТАН», Сумское ПО «Химпром» и других предприятиях химической промышленности. Химический состав основных компонентов вторичного ванадийсодержащего сырья представлен в таблице.

Для исследований были подготовлены измельченные пробы отходов крупностью менее 0,01 мм.

В лабораторных условиях в автоклаве с электрообогревом объемом $V = 3$ литра было исследовано влияние следующих параметров, оказывающих влияние на степень извлечения ванадия из отходов: концентрация реакционно – способной добавки, время выщелачивания, температура, отношение $T : Ж$.

Химический состав ТПС и ОВК

Место отбора проб	Массовое содержание основных компонентов, %							
	V ₂ O ₅	NiO	Fe	CaO	SiO ₂	MnO	S	C
Зола Запорожской ГРЭС	27,2	5,6	9,3	5,4	17,7	0,1	6,8	2,8
Зола Углегорской ГРЭС	27,0	6,6	10,5	12,0	6,8	0,05	10,2	2,6
Шлам Киевской ТЭЦ-5	4,7	2,4	19,6	20,9	1,1	0,33	2,71	5,9
Шлам Запорожской ГРЭС	7,31	0,66	31,5	17,5	5,2	0,3	5,2	2,7
Золошлак Углегорской ГРЭС	31,3	5,2	7,5	7,8	35,0	0,2	5,8	0,6
Зола «уноса» Кременчугской ТЭЦ	1,3	0,3	2,5	2,9	1,3	0,07	3,1	69,9
Отработанный ванадиевый катализатор	7,1	–	2,9	8,8	46,2	–	13,9	–

На основании результатов выполненных исследований была предложена принципиальная технологическая схема извлечения ванадия из зольных остатков ТЭС и ОВК (рисунок).

Технология включает следующие операции: подготовку зольных остатков, автоклавное 2^x-стадийное выщелачивание при повышенных температурах, фильтрование пульпы, осаждение V₂O₅ из растворов, фильтрование осадка и его сушку.

Основные оборудование и аппараты технологии: автоклав с перемешивающим устройством и обогревом; трубчатый вращающийся барабан для сушки V₂O₅; гидролизер; нутч-фильтры; сборники и смесительные баки для реагентов, пульпы, растворов; контрольно-измерительные приборы.

В ферросплавном цехе Чусовского металлургического завода (Российская Федерация) были опробованы процессы: выщелачивания ТПС и ОВК в автоклаве объемом V = 0,4 м³ при повышенных температурах, фильтрования пульпы, гидролитического осаждения V₂O₅ из растворов и сушки пентаоксида ванадия.

В результате проведенных промышленных испытаний установлено, что при 2^x-стадийном выщелачивании ТПС и ОВК с реакционно-способной добавкой (известняком) степень извлечения ванадия из отходов производства составила 83 ÷ 85 %.

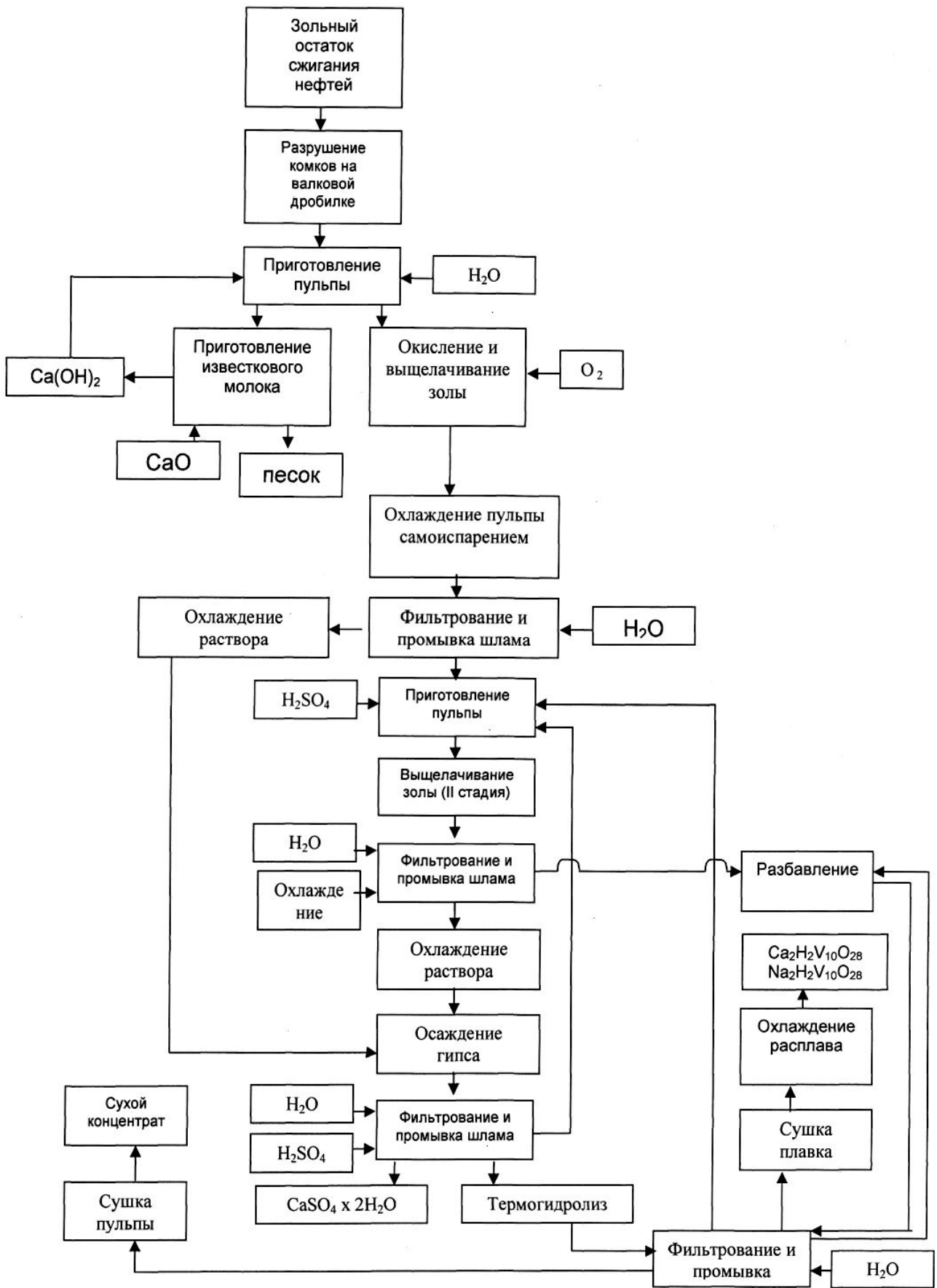


Рисунок – Принципиальная технологическая схема извлечения ванадия из зол ТЭС

Получен химический концентрат оксида ванадия с содержанием 82 – 85 % V_2O_5 , что соответствует его уровню в технической пятиокиси ванадия.

В опытно-промышленных условиях из полученного концентрата алюмотермическим способом выплавлен феррованадий марки ФВД 40У1,0, отвечающий ГОСТам, с пониженным содержанием примесей.

Выводы.

Разработана, исследована в лабораторных условиях и опробована в ферросплавном цехе Чусовского метзавода на опытной промышленной установке новая ресурсосберегающая и экологически ориентированная технология извлечения ванадия из отходов производства.

Преимуществом данной технологии в сравнении с существующими традиционными технологиями переработки ванадийсодержащих материалов является исключение экологически не безопасного и энергоемкого процесса – окислительного обжига шихты во вращающихся печах.

Технология обеспечивает безопасность на рабочих местах, исключает выброс загрязняющих веществ в атмосферу, замкнута по растворам, и при промышленной переработке ТПС и ОВК позволит улучшить экологическую ситуацию в районе предприятий химической промышленности и тепловых электростанций.

Список литературы: 1. *Астрелин И.М.* Современное состояние проблемы накопления и переработки твердых отходов в Украине / *И.М. Астрелин* // *Екологічна безпека: проблеми та шляхи вирішення: зб. наук. праць.* – 2007. – С. 3 – 7. 2. *Мищенко В.С.* Сфера поводження з відходами: стратегія кризового періоду / *В.С. Мищенко* // *Екологія и промышленность.* – 2009. – № 3. – С. 58 – 61. 3. *Жуковский Т.Ф.* Технология переработки вторичного сырья с получением ванадиевой продукции / *Т.Ф. Жуковский* // *Зб. наук. праць Державного Дніпродзержинського технічного університету.* – 2007. – С. 174 – 177. 4. *Жуковский Т.Ф.* Отходы энергетики и химической промышленности – ценное вторичное сырье для получения ванадиевой продукции / *Т.Ф. Жуковский, В.Н. Топчий, Р.В. Топчий* // *Екологія и промышленность.* – 2006. – № 1. – С. 54 – 56. 5. *Гринь Г.И.* Энергосберегающая автоклавная гидрохимическая технология извлечения ванадия из твердых продуктов сжигания мазута на энергетических установках / *Г.И. Гринь, Т.Ф. Жуковский, С.А. Гринь* // *Інтегровані технології та енергозбереження.* – 2002. – № 3. – С. 3 – 8.

Поступила в редколлегию 22.03.10