

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ГІДРОХІМІЧНОГО ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК ВАНАДІЮ ІЗ ТЕХНОГЕННИХ ВІДХОДІВ

Гринь Г.І., Кузнєцов П.В., Гринь С.О.
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»
вул. Кирпичова, 2, 61002, м. Харків
griinsvetlana@ukr.net

У статті розглянуто та досліджено процес гідролітичного вилучення сполук ванадію із твердих продуктів спалювання мазуту. Показано, що ванадій і його сполуки можна вилучати переробкою твердих продуктів спалювання мазуту трьома основними способами: металургійним, гідрохімічним, пірогідрохімічним.

З'ясовано, що для переведення ванадію в розчинну форму у технологію переробки ванадійвмісної сировини вводять процес окиснювального обпалу із реакційноздатними добавками. Як добавки є можливість використовувати солі лужних і лужноземельних металів. Це дозволяє перевести оксиди ванадію у вищу форму валентності та одержати розчинні ванадати. Проаналізовано хімічний склад основних компонентів вторинної ванадійвмісної сировини, яка містить сполуки ніколю, заліза, хрому, алюмінію, кальцію, кремнію.

Встановлено, що тривалість процесу вилуговування оксидів ванадію із твердих продуктів спалювання позитивно впливає на ступінь вилучення ванадію із зольних залишків. Показано, що активне перемішування сприяє більш глибокому розкриттю зольних залишків. Доведено, що збільшення часу процесу на понад 2 години не дуже впливає на ступінь вилучення ванадію. Показано, що поліванадати добре розкриваються суспензіями гідроксиду кальцію при тиску кисню 1,0 МПа та відношенні Ж:Т = 7:1. Проаналізовано вплив рН розчину на утворення розчинних сполук ванадію. Встановлено залежність ступеня вилучення оксиду ванадію (V) суспензією гідроксиду кальцію від рН розчину.

З'ясовано, що найбільшу розчинність мають метаванадати кальцію в інтервалі рН = 5,5-7,2. Досліджено вплив температури вилуговування твердих продуктів спалювання та підтверджено позитивний вплив на процес вилучення сполук ванадію вище 373 К. Встановлено термін часу процесу вилучення сполук ванадію із техногенних відходів і показано, що при максимальному ступені утилізації термін складає 90-120 хв. Проведені дослідження дозволили з'ясувати оптимальні технологічні параметри гідрохімічного способу вилучення оксидів ванадію із промислових відходів. *Ключові слова:* оксид ванадію, гідрохімічний метод, розчини, концентрація, ступінь вилучення.

Research of technological parameters of hydrochemical extraction of vanadium composition from technological waste. Gryn G., Kuznetsov P., Gryn S.

In this work the process of hydrolytic withdrawal of vanadium compounds from solid fuel oil combustion products was studied. It is shown that vanadium and its compounds can be extracted by processing solid combustion products of fuel oil in three main ways: metallurgical, hydrochemical, pyrohydrochemical.

It was found that the process of oxidative roasting with reactive additives is introduced to convert vanadium into a soluble form into the technology of processing vanadium-containing raw materials. As additives it is possible to use salts of alkali and alkaline earth metals. This makes it possible to convert vanadium oxides to a higher valence form and to obtain soluble vanadates. The chemical composition of the main components of the secondary vanadium-containing raw material, which additionally contains compounds of nickel, iron, chromium, aluminum, calcium, silicon, etc., is analyzed.

It was found that the duration of the process of leaching of vanadium oxides from solid combustion products has a positive effect on the degree of extraction of vanadium from ash residues. It is shown that active mixing promotes deeper disclosure of ash residues. It is proved that increasing the process time by more than 2 hours has little effect on the degree of extraction of vanadium. It is shown that polivanadates well removed by suspensions of calcium hydroxide at a pressure of 1.0 MPa and oxygen ratio F:R = 7:1. Of Concentrational influence of a pH and formation of soluble vanadium compounds was analyzed.

It was established dependence vanadium oxide (V) degree of extraction by the suspension of calcium hydroxide from the pH of the solution. It was defined that the most solubility of calcium meta-vanadates is in the pH range 5.5-7.2. Temperature influence on leaching of combustion solid products was studied and confirmed its positive impact on the process of extracting vanadium compounds above 373 K. It is defined period of time the process of extracting vanadium compounds from technological waste and shown that in the maximum degree of utilization it is 90-120 minutes. The conducted researches allowed to find out the optimal technological parameters for the hydrochemical method of extracting vanadium oxides from industrial waste. *Key words:* vanadium oxide, hydrochemical method, solutions, concentration, degree of extraction.

Постановка проблеми. Світова промисловість все більше використовує марки сталей, при виготовленні яких додаються сполуки ванадію. Завдяки цим сполукам сталь набуває міцності, пружності та зносостійкості при одночасному збереженні її

пластичності та здатності зварюватися. Нині велику увагу приділяють ванадію та його сполукам з можливістю виплавки нових сталей із заданими властивостями для електро-, радіо- та СВЧ техніки. Основним джерелом ванадію є титаномагнетитові руди, кон-

векторні шлами, тверді продукти спалювання мазуту на електростанціях. У світі ванадій виробляють із ванадійвмісного шлаку (68% від загального об'єму виробництва), ванадієвих руд (23%), нафтових та інших матеріалів (9%) [1; 2].

У різних країнах збільшується роль техногенної сировини для одержання ванадію та його сполук із продуктів нафтопереробки, шлаків і золи. Ця проблема знаходиться в центрі уваги науковців ПАР, Австралії, США, Канади, Китаю, Росії, оскільки ці країни є лідерами з виробництва ванадію із природних запасів. У Європі великими виробниками є Німеччина, Австрія, Бельгія, Швеція. У невеликих об'ємах ванадієва продукція виробляється в Чехії, Бразилії, Індії, Україні [2].

Актуальність дослідження. Ванадій і його сполуки можна вилучати переробкою твердих продуктів спалювання (далі – ТПС) мазуту трьома основними способами: металургійним, гідрохімічним, пірогідрохімічним, які здійснюються по аналогії із традиційним шляхом вилучення ванадію із природної залізородної сировини.

Металургійний спосіб переробки ТПС дозволяє на існуючому обладнанні без капітальних витрат одержувати сплав або лігатуру з ванадієм. Однак він має значні недоліки, до яких відносять низький ступінь вилучення ванадію, забруднення продукту сульфуром і виділення в газову фазу діоксиду сірки [3; 4].

Пірогідрохімічний спосіб вилучення ванадію із ТПС включає окиснювальне випалювання в суміші із кальцинованою содою або хлористим натрієм, а вилучення ванадію проводять водою чи сірчанокислим розчином.

Для осадження ванадію із розчинів та одержання ванадійвмісного концентрату використовують гідролітичний спосіб. Для переведення ванадію в розчинну форму у технологію переробки ванадійвмісної сировини вводять процес окиснювального обпалу із реакційноздатними добавками. Як добавки використовують солі лужних і лужноземельних металів, що дозволяє перевести оксиди ванадію у вищу форму валентності та одержати розчинні ванадати.

Зв'язок авторського доробку з важливими науковими та практичними завданнями. З огляду на актуальність проблеми збільшення виробництва ванадію та велику кількість проблем, пов'язаних із дослідженням вилучення ванадію із ТПС органічної сировини, проблема одержання розчинних ванадатів потребує більш глибокого вивчення. Незважаючи на високий ступінь вилучення ванадію із обпалювального матеріалу, введення у технологію окиснювального обпалу твердих продуктів згоряння (далі – ТПЗ) недоцільне за таких причин [4; 5]:

– перебільшений вміст у зольних залишках дрібнодисперсійної фракції (~ 0,1 мм), який призводить до спікання шихти та збільшення втрат ванадію в результаті виносу матеріалу димовими газами;

– високий вміст сульфуру в ТПЗ та його надходження в атмосферу у вигляді оксиду сірки в результаті обпалу, що погіршує екологічну безпеку технології та ускладнює апаратне оформлення технологічної схеми в результаті використання дорожчої системи очищення вихідних газів.

Тому доцільно проаналізувати гідрохімічну технологічну схему вилучення ванадію із ТПС мазуту, виключивши процес енергоємного високотемпературного обпалу. Метою досліджень є визначення оптимальних технологічних параметрів гідрохімічного методу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Токсичні сполуки ванадію забруднюють навколишнє середовище у вигляді твердих частинок (пил, шлами, шлаки, зола) і рідких стоків. Комплексні заходи з ліквідації ванадійвмісних речовин із метою вилучення сполук ванадію і покращення стану навколишнього середовища повинні включати [6; 7]:

1) зневоднення і пресування твердих речовин у брикети, що дозволяє запобігати проникненню сполук ванадію у довкілля, більш економічно і безпечно транспортувати їх, компактно і безпечно зберігати з подальшою утилізацією відходів;

2) високотемпературні способи переробки твердих ванадійвмісних сполук із подальшим одержанням товарної продукції;

3) автоклавні способи знешкодження сполук ванадію з одержанням V_2O_5 у вигляді готової продукції;

4) гідролітичне вилучення сполук ванадію зі складних рідких стоків з одержанням оксидів ванадію (V).

Такий комплексний підхід до процесу вилучення токсичних сполук ванадію із техногенних відходів дозволить вирішити проблему забруднення довкілля, зменшити економічні втрати для промисловості.

Актуальність проблеми вилучення сполук із техногенних відходів спонукає багатьох науковців проводити численні дослідження. Так, у роботах [2; 8; 10] розглядаються питання початкової техногенної сировини, вивчається склад і пропонується технологія одержання ванадієвої продукції з відходів промислового виробництва. Науковці [3; 5; 6; 11] детально аналізують існуючі промислові схеми і технології переробки ванадійвмісних відходів, їх позитивні і негативні складники, звертають увагу на ресурсозбереження та екологічні проблеми кожного способу.

У роботі [4] автори вивчали процес гідролітичного осадження сполук ванадію із розчинів, не розглядаючи тверду фазу. Гідрохімічній технології вилучення сполук ванадію присвячена праця науковців [5], у якій вперше розглянуто використання тиску, додаткового кисню та запропоновано методику використання автоклавного способу. Однак проведені дослідження і отримані результати не дозволили запропонувати оптимальні технологічні параметри для перевірки в дослідно-промислових умовах.

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується означена стаття. Аналіз літературних джерел показав, що у промисловій практиці гідролітичне осадження ванадію здійснюють із суміші водних і кислих розчинів, одержуваних при вилуговуванні ТПС, обпалених з реагуючою добавкою, або при їхній роздільній нейтралізації. При цьому відсутня інформація про осадження ванадію із суміші лужних і кислих розчинів, які утворюються при високотемпературній обробці зольних залишків в автоклаві. У зв'язку з цим було поставлено завдання визначити раціональні умови осадження ванадію із розчинів, одержуваних при окисному вилуговуванні ТПС у закритому апараті.

Новизна. У статті досліджено та встановлено процес взаємодії компонентів та оптимальні технологічні параметри для перевірки в дослідно-промислових умовах; запропоновано модель процесу, яка дозволяє прогнозувати умови його проведення.

Методологічним і загальнонауковим значенням є розробка фізико-хімічних основ технології отримання сполук ванадію із техногенних відходів з метою покращення екологічної ситуації.

Виклад основного матеріалу. У дослідженнях розглядалися проблеми з метою визначення оптимальних технологічних параметрів при температурах 373-623 К з окисненням сполук ванадію (III, IV) до п'ятивалентного стану та вилучення сполук ванадію із відходів промислового виробництва. Хімічний склад основних компонентів вторинної ванадійвмісної сировини наведено у табл. 1.

Попередньо було проведено дослідження з вилуговування зольних залишків розчинами $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і H_2SO_4 та вилучення оксидів ванадію із отриманих розчинів на лабораторній установці. Лабораторні дослідження з вивчення впливу технологічних параметрів на переведення V_2O_5 у розчин при температурі вище 373 К проводили на дослідній автоклавній установці періодичної дії ємністю 3 л з електрообігріванням (рис. 1).

До досліді залучали автоклав (7) із механічною мішалкою (4), обладнанням для відбору проб (5), манометром для виміру тиску всередині автоклава (6), впускним клапаном (3) для подачі O_2 із балона (1) в автоклав. Контроль і регулювання температури й тиску пари в автоклаві забезпечували за допомогою системи СТОСІВ і автоматики, які включали вимір, запис і регулювання температури пульпи й тиску в автоклаві.

Для експериментальних досліджень були відібрані проби зольних залишків на Київській ТЕЦ-5, Углегірській і Запорізькій ГРЕС, склад яких представлено в табл. 1. Відібрані проби для досліджень мали розмір часток близько 0,1 мм, щільність же становила 3400-3700 $\text{кг}/\text{м}^3$ [5]. На першій стадії досліджень навеску зольних залишків Запорізької ГРЕС розміром часток менше 0,1 мм завантажували в автоклав, у який заливали воду до 1 л і суспензію лужної добавки реагенту при співвідношенні рідкої фази до твердої (2-20):1.

Розчин в автоклаві нагрівали до заданої температури за допомогою електронагрівника. Потім в автоклав подавали кисень у кількості 20 л ($P = 1,0$ МПа) на 2 л вільного простору, що становило 12-13 г O_2 на 100 г ТПС. При досягненні заданої температури досліді вели відлік тривалості процесу. Дослідження процесу вилуговування ТПС проводили за температури 373-563 К, активному перемішуванню й тривалості 60-240 хв.

Після завершення досліді автоклав охолоджували до 323-343 К. Тиск в автоклаві знижували до 0,5-0,7 МПа. Після вирівнювання тиску з атмосферним автоклав розгерметизували, вивантажували й фільтрували пульпу. Твердий залишок промивали гарячою водою, сушили й визначали в ньому вміст оксидів ванадію, нікелю, хрому, марганцю, заліза [10]. Маточний розчин змішували з основним розчином і аналізували його на вміст V_2O_5 , NiO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CaO та інших речовин [4; 5; 10].

З метою більш повного вилучення ванадію із твердого залишку після першої стадії вилуговування його обробляли в автоклаві 3-10% розчином H_2SO_4 за температури 423-523 К й активного перемішування без кисню. Після закінчення досліді осад від розчину відокремлювали фільтруванням. Отриманий розчин і твердий залишок піддавали хімічному аналізу [10].

Відомо [4-7], що окиснення нижчих оксидів ванадію у вищі відбувається в лужному середовищі, тому як реагенти використовували розчини NaHCO_3 , Na_2CO_3 , $\text{Na}(\text{OH})$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а також їхні суміші. Результати досліджень по вилученню ванадію залежно від умов представлено в табл. 2.

Так, найбільший ступінь вилучення оксиду ванадію (V) із твердих продуктів спалювання забезпечують розчини гідроксиду кальцію й натрію. У зв'язку з більшою доступністю в практичних умовах, меншою вартістю й більш високим ступе-

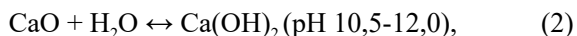
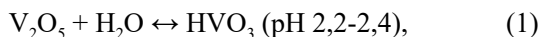
Таблиця 1

Хімічний склад ТПС [5]

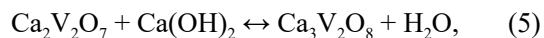
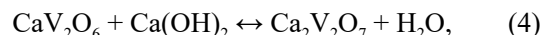
Найменування проби	Масовий вміст основних компонентів, %									
	V_2O_5	NiO	Fe_2O_3	MnO	Cr_2O_3	Al_2O_3	CaO	SiO_2	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	S
Углегірська ГРЕС	34,4	4,7	21,4	0,2	3,6	3,1	2,2	5,7	6,8	4,5
Київська ТЕЦ-5	12,3	2,6	15,1	0,2	2,5	1,9	6,2	8,9	8,2	5,8
Запорізька ГРЕС	26,7	4,4	18,7	0,1	0,9	1,5	7,6	8,5	7,8	3,2

нем розкриття зольних залишків подальші дослідження проводили з використанням розчинів гідроксиду кальцію.

Дослідження показало, що при гідролітичному вилученні сполук ванадію утворюються метаванадати, розчинність яких досягає 460 г/л. Процеси, які відбуваються при утворенні метаванадату кальцію, можна представити так:



Зі збільшенням рН розчину збільшується й утворення спочатку пірванадату, а потім ортованадату кальцію – сполук, малорозчинних у воді:



Встановлено, що найбільшу розчинність має метаванадат кальцію, максимальна розчинність якого перебуває в інтервалі рН 5,5-7,2. Тому можна припустити, що максимальний ступінь вилучення ванадію із зольних залишків суспензією гідроксиду кальцію буде досягнутий при вказаних вище значен-

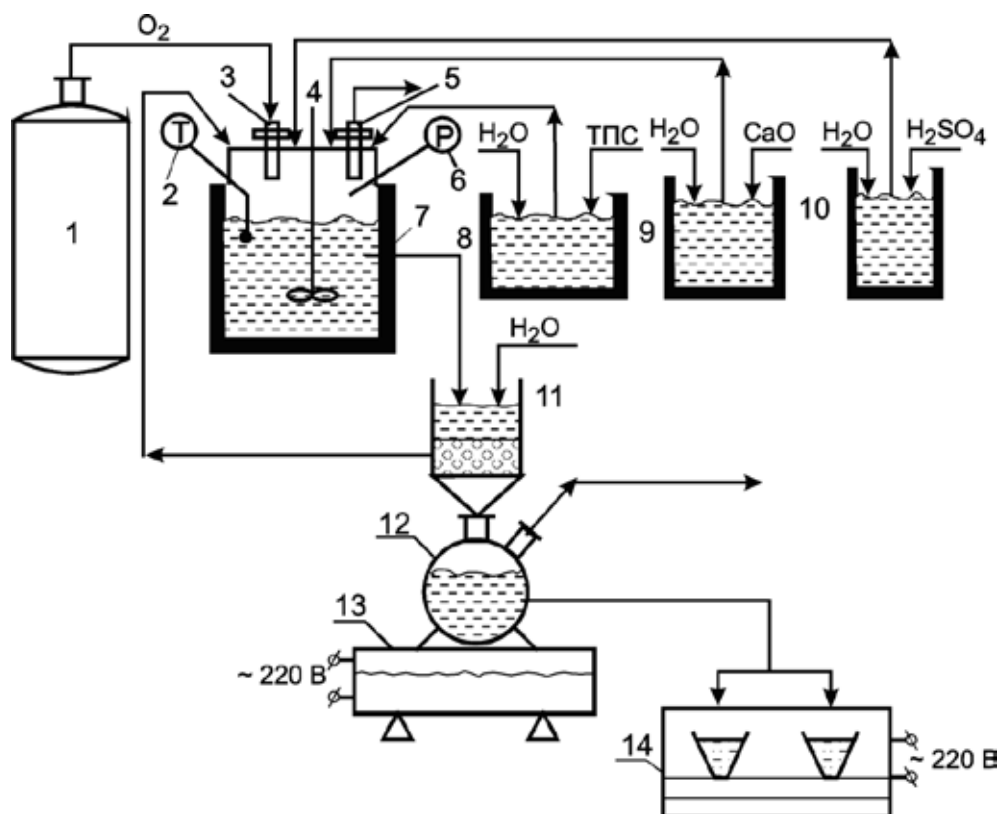


Рис. 1. Схема лабораторної установки гідрохімічної переробки ТПС: 1 – балон із O_2 ; 2 – контактний термометр із термореле; 3 – впускний клапан подачі O_2 ; 4 – мішалка; 5 – обладнання для відбору проб; 6 – манометр; 7 – автоклав з електрообігріванням; 8 – посудина для готування водної суспензії ТПС; 9 – посудина для готування Ca(OH)_2 ; 10 – посудина для готування розчину H_2SO_4 ; 11 – фільтр; 12 – колба; 13 – електроплита; 14 – муфельна піч

Таблиця 2

Залежність ступеня вилучення оксиду ванадію (V) при $P_{\text{O}_2} = 1,0$ МПа, Ж:Т = 7:1, маса зразка – 100 г

Склад пульпи		Умови досліді		Ступінь вилучення ванадію, %
Розчинник	Концентрація, г/л	Температура, К	Час, хв	
NaOH	250	523	120	62,3
NaOH	300	523	240	74,8
NaHCO ₃	250	523	120	27,2
Ca(OH) ₂	100	523	120	63,1
Ca(OH) ₂	200	523	120	69,2
H ₂ SO ₄	50	473	120	58,1

Залежність ступеня вилучення V_2O_5 із ТПС суспензією $Ca(OH)_2$ від рН розчину

Склад суспензії		Значення рН розчину		Концентрація V_2O_5 у розчині, г/л	Ступінь вилучення V_2O_5 , %
Вода, мл	Зола, г	вихідного	наприкінці досліджу		
1000	200	12,0	7,1	22,7	45,4
1050	150	11,4	6,4	17,1	41,7
1050	150	12,4	7,3	14,3	37,4
1000	200	11,6	6,7	33,1	65,6
1000	200	12,5	8,1	0,28	0,8
1000	200	10,3	7,6	4,8	12,8

нях рН. Ця думка підтверджена результатами досліджень, представлених у табл. 3.

Раніше проведені дослідження [8; 9] із вилуговування зольних залишків розчинами $Ca(OH)_2$ і H_2SO_4 при атмосферному тиску показали, що збільшення температури процесу вилуговування ТПС сприяє підвищенню ступеня витягу ванадію в розчин. Вивчення процесу вилуговування ТПС розчинами $Ca(OH)_2$ при температурах вище 373 К підтвердили позитивний вплив температури на ступінь вилучення ванадію. Встановлено, що на першій стадії вилуговування ТПС гідроксидом кальцію та окисненням киснем максимальний ступінь вилучення ванадію в розчин досягається за температури 523-573 К. При цьому концентрація V_2O_5 у розчині становила 15,8-21,3 г/л.

У практиці автоклавного вилуговування рідких металів освоєні автоклави, конструкція яких дозволяє вести процес за температури 493-503 К. Лабораторний автоклав, на якому проводилися дослідження, розраховано на температуру 563 К. Досліди із зольним залишком показали, що зі збільшенням температури вилуговування із 423 до 563 К ступінь вилучення ванадію збільшується з 45,8 до 64,7%. Є теоретичні дані, що за температури 623 К вона може досягти 80-85%.

Як показали дослідження, тривалість процесу вилуговування оксидів ванадію із твердих продуктів спалювання позитивно впливає на ступінь вилучення ванадію із зольних залишків. При вилуговуванні протягом 90-120 хвилин і активному перемішуванні досягається максимальний ступінь розкриття ТПС, який становить 63,9%. Досліджено, що активне перемішування сприяє більш глибокому розкриттю зольних залишків. Збільшення часу на понад 2 години не дуже впливає на ступінь вилучення ванадію.

Визначальним фактором при виборі оптимального відношення Ж:Т була концентрація V_2O_5 у розчині. Експериментально встановлено, що при Ж:Т = (5-7):1 забезпечується необхідна концентрація V_2O_5 у розчині 15-20 г/л і ступінь витягу ванадію 60-65% у розчин.

Головні висновки. У результаті проведених досліджень визначено оптимальні параметри процесу автоклавного вилуговування ТПС гідроксидом кальцію, які забезпечують максимальний ступінь витягу ванадію в розчин: масова концентрація V_2O_5 у вихідній сировині – не менше 26%; відношення Ж:Т = (3-7):1; температура процесу вилуговування – 423-493 К; тривалість процесу – 90-120 хвилин; рН розчину, обробленого $Ca(OH)_2$ вихідної суміші, – 9,5-12,5; рН розчину по закінченню процесу вилуговування – 5,5-7,5; тиск O_2 на початку досліджу – 1,0 МПа. Отримані експериментальні дані добре узгоджуються з оцінкою термодинамічної ймовірності взаємодії відповідних ванадатів із гідроксидом кальцію, представленою у роботах [4; 5; 9]. Проведені експериментальні дослідження дозволили видати рекомендації для проведення дослідно-промислових випробувань способу переробки ванадійвмісних техногенних відходів промисловості.

Перспективи використання результатів дослідження. На підставі проведених досліджень встановлено вплив основних технологічних параметрів на процес вилучення ванадію, що дозволяє знижувати витрату енергії у промисловості, досягати високого ступеню утилізації. Отримані експериментальні дані процесу можуть бути використані для розрахунків оптимальних умов проведення способу переробки ванадійвмісних техногенних відходів у промислових умовах.

Література

1. Цыганкова М.В. Экстракция ванадия азотсодержащими экстрагентами фенольного типа : дисс. канд. хим. наук: 05.17.02. М. : МИСИ, 2010. 136 с.
2. Обзор рынка ванадия и ванадийсодержащей продукции в СНГ. *ИнфоМайн. Исследовательская группа*. М., 2009. Издание 5-е. 17 с.
3. Жуковский Т.Ф., Гринь С.А. Разработка способов и мероприятий по уменьшению загрязнений окружающей среды токсичными соединениями ванадия. *Вестник НТУ «ХПИ»*. 2001. № 23. С. 95–99.
4. Жуковский Т.Ф., Гринь С.А. Исследование процесса гидролитического осаждения соединений ванадия из растворов. *Вестник НТУ «ХПИ»*. 2002. № 9, т. 9. С. 55–60.

5. Гринь Г.И., Жуковский Т.Ф., Гринь С.А. Энергосберегающая автоклавная гидрохимическая технология извлечения ванадия из твёрдых продуктов сжигания мазута на энергетических установках. *Интегрированные технологии и энергосбережение*. 2002. № 3. С. 3–8.
6. Черноусов П.И. Ванадий: производство, потребление, структура рынка. П.И. Черноусов, И.Н. Монахов. *Снабжение*. 2005. № 11(461). С. 124–129.
7. Гринь Г.И., Жуковский Т.Ф., Гринь С.А. Экологические аспекты использования ванадиевой продукции в машиностроении. *Високі технології в машинобудуванні : збірник наукових праць НТУ «ХПИ»*. 2005, Вип. 2(11). С. 138–141.
8. Гринь С.А., Звягинцева Ю.Ю., Цалина Д.С. Загрязнение окружающей среды газообразными, жидкими и твёрдыми соединениями ванадия. *Молодий вчений*. № 11(38), жовтень 2016 року. С. 1–5.
9. Гринь С.А., Питак И.В., Цалина Д.С. Термодинамические условия протекания реакций извлечения ванадия из твёрдых продуктов сжигания. *Молодий вчений*. № 1(41), січень 2017 року. С. 186–189.
10. Сирина Т.П., Мизин В.Г., Рабинович Е.М. Извлечение ванадия и никеля из отходов теплоэлектростанций. Екатеринбург : УрО РАН, 2001. 237 с.
11. Жуковский Т.Ф. Ресурсосберегающая и экологически ориентированная технология получения ванадиевой продукции из отходов производства. *Вестник НТУ «ХПИ»*. 2010. № 13. С. 29–35.