

Г. И. Гринь, П. А. Козуб, Т. В. Федорченко, Е. А. Семёнов, О. В. Коробец,  
Харьков, Украина

### ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

*The problem of secondary raw material is investigated. The technology of recycling of power station solid wastes to obtain marketable product of vanadium and nickel concentrate is proposed. This technology is the real solution of the vanadium deficit in Ukraine and it is one of the measures for improvement of environmental situation in the neighborhood of power station.*

До недавнего времени основным сырьём для производства ванадиевой продукции были ванадиевые руды, однако на Украине нет таких больших природных запасов. Единственным природным месторождением является Керченское, которое характеризуется очень низким содержанием ванадия и кроме этого содержит вредные соединения фосфора(P), мышьяка(As) и серы(S). Поэтому для промышленности необходим такой источник ванадиевого сырья, который мог бы полностью решить проблему сырьевой базы в Украине. В тоже время на территории нашей страны скапливается большое количество различных отходов: отходы металлургического производства, отходы тепловых электростанций, использованные катализаторы (БАВ, СВД, СВС, АВК) [1]. Содержание ванадия в них колеблется в пределах 5-20 %, поэтому они могут быть использованы как сырьё для промышленности. Это сырьё, вследствие содержания соединений ванадия и никеля, обладает большой токсичностью, накапливаясь, они постепенно загрязняют окружающую среду и оказывают пагубное воздействие на человека и окружающее пространство.

В связи с этим в Украине возникла задача по разработке новой технологии переработки вторичного ванадийсодержащего сырья, которая предоставит возможность не только значительно улучшить экологическую обстановку но и обеспечит ее сырьём. Зольные остатки тепловых электростанций содержат 10-30 % ванадия в своем составе [2], представляет собой наиболее перспективный вид сырья, поэтому основным заданием была разработка технологии по переработке этих отходов.

В тоже время их недостатком является то, что они характеризуются непостоянством состава, который зависит от места образования продуктов в агрегате, и могут быть разделены на золошлак, золошлам и золу “уноса”. Примерный, усреднённый состав золы в перерасчете на оксиды приведен согласно литературе [2] и приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Усредненный состав ванадиевого сырья

Компонент	Состав, %		
	Золошлак	Золошлам	Зола “уноса”
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10-35	6-16	1-5
NiO	4-8	2-4	0,5-1,5
FeO	10-35	15-25	3-5
CaO	2-12	5-20	2-5
MgO	1,5-3,5	2-5	0,4-0,6
SiO <sub>2</sub>	5-12	4-8	0,6-1,6
MnO	0,6-2,5	0,8-3	0,1-0,5
Na <sub>2</sub> O(K <sub>2</sub> O)	2-8	1,5-6,5	0,5-2,2
C	1-3	1,5-9	20-70
S	4-11	4-9	0,5-3
P	0,05-0,6	0,05-0,5	0,05-0,2
TiO <sub>2</sub>	1-2,8	1,4-1,9	0,1-0,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5-3	1,1-2	0,3-0,5

В работе [3] также указывается, что основной составной частью золошлака является железно-никелевая и железно-ванадиевая шпинели, которая составляет 70-75 % при содержании 30-40 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Часть ванадия связана в бронзы типа MeV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, MeV<sub>6</sub>O<sub>15</sub>, MeV<sub>5</sub>O<sub>13,3</sub>. В золошлаках установлено присутствие мета и ортованадатов никеля, кальция и кристаллы гипса (CaSO<sub>4</sub>).

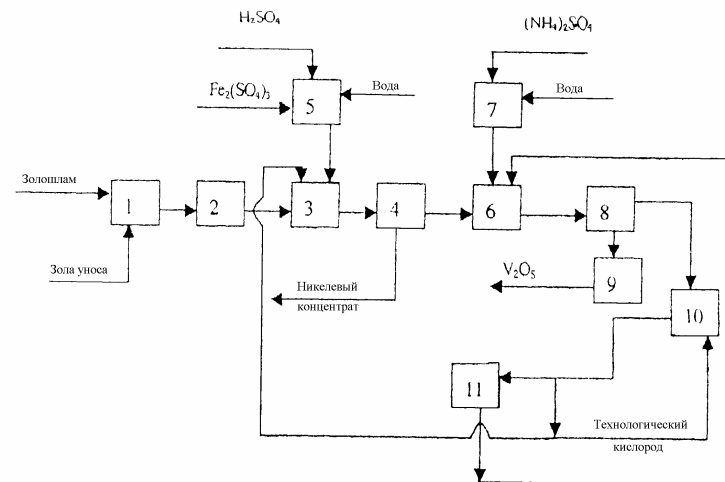
Таким образом сырьё представляет собой многокомпонентную систему состоящую из большого числа соединений, составной частью которых являются различные оксиды; для разработки технологии необходимо знать точно растворимость соединений ванадия в различных окислительных средах, необходимых для их перевода их в пентавалентную форму.

Для расчёта максимальной растворимости соединений ванадия использовалось уравнение Щукарева [4] которое описывает физическое растворение твёрдых частиц произвольной формы.

Используя это уравнение, были проведены исследования по растворению  $V_2O_5$  и  $V_2O_3$  в различных окислительных средах: смесь серной и азотных кислот, смесь серной кислоты и сульфата железа (2), смесь серной кислоты и сульфата железа (3), изучена зависимость растворения этих соединений от температуры. Проведенные исследования показали, что лучше всего  $V_2O_5$  и  $V_2O_3$  растворяются в смеси серной кислоты и раствора сульфата железа (3).

После технико-экономического анализа результатов экспериментов была предложена технологическая схема по извлечению ванадия из шламов и зол энергетических установок, которая представляет ряд таких достоинств: замкнутость цикла, утилизацию отходов, практическое отсутствие газообразных выбросов и стоков, доступность сырья и низкая себестоимость получаемого продукта.

Стадия сушки сырья предусматривается в том случае, когда перерабатываемое сырье поступает с шламонакопителя обладая большой влажностью. Сушку проводят в сушильном барабане при  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , используя в качестве сушильного агента продукты сжигания природного газа, который сжигается в топке сушилки. При необходимости сырьё измельчается до размеров фракции  $0,1\text{ мм}$ , после чего оно поступает на выщелачивание в систему, состоящую из двух автоклавов. На стадии выщелачивания в качестве избирательного реагента используется смесь из серной кислоты и сульфата железа (3). Выщелачивание проводят в течение  $90\text{--}150$  минут при температуре  $110\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$ . Пульпа фильтруется на нутч-филт্রে, а не растворившаяся твёрдая фаза, представляющая собой никелевый концентрат, поступает на переработку. Жидкая фаза после фильтрования поступает на осаждение в реактор-осадитель, где в качестве реагента используют сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , при температуре  $15\text{--}20\text{ }^\circ\text{C}$  происходит осаждение метаванадата аммония. После осаждения кристаллы фильтруются и далее направляются на сушку и прокалку в сушилку, где происходит образование  $V_2O_5$  и паров аммиачной воды; образованный оксид ванадия представляет собой товарный продукт, который направляется на склад, а аммиачная вода направляется на нейтрализацию. На стадии окисления происходит окисления сульфата железа (2) до сульфата железа (3) технологическим кислородом, после чего часть раствора поступает на нейтрализацию, а основная часть идёт обратно на выщелачивание. На стадии нейтрализации происходит образование сульфата аммония, после которого раствор направляется на осаждение.



- 1 – Сушка сырья; 2 – Измельчение сырья; 3 – Выщелачивание; 4 – Фильтрация;  
 5 – Приготовление раствора осадителя; 6 – Осаждение; 7 – Растворение;  
 8 – Фильтрация; 9 Сушка и разложение; 10 – Окисление; 11 – Нейтрализация

Рисунок 1 – Технологическая схема извлечения оксидов ванадия из шламов и зол энергетических установок

Разработанная схема характеризуется доступностью реагентов и низкой их стоимостью, низкой себестоимостью продукта, высокой степенью извлечения соединений ванадия, позволяет получить товарный продукт высокого качества и используемый в дальнейшем полупродукт никелевый концентрат. Схема имеет замкнутый цикл по газу и жидкости, позволяет полностью утилизировать отходы.

Список литературы: 1. И. Я. Безруков, С. Э. Кляйн, С.С. Набойненко Проблемы и способы переработки отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства // Горный журнал. - 1997. - № 11-12. 2. Н. П. Слотвинский-Сидак, Т.Ф. Жуковский Извлечение ванадия из твердых продуктов сжигания мазутов на ТЭЦ-ГРЭС // Электрические станции. - 1995. - № 4, с.11-15. 3. Т. Ф. Жуковский Дослідження та розробка технологій отримання ванадієвої продукції із зольних залишків ТЕС та ДРЕС. Автореферат. Канд. техн. наук / "Енергосталь". - Харків, 1996. 4. Н. А. Каражанов Основы кинетики растворения солей. - Алма-Ата: Наука, 1989.

E-mail: [dnm@kpi.kharkov.ua](mailto:dnm@kpi.kharkov.ua)

Поступила в редколлегию 15.03.2001