

Неорганическая химия

УДК 546.881'33'47'48

РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВАНАДИЙ-НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗО-КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

Т.П. Сирина, Т.И. Красненко, Г.В. Соловьёв, В.В. Викторов, Д.С. Ленёв

Комплексом исследований физико-химических свойств отходов теплоэлектростанций, сжигающих мазут, фазовых соотношений в модельных системах $V_2O_5-NiO(MgO)-CaO-Na_2O$ и растворимостей основных фаз, образующихся при термообработке, показана возможность их переработки по единой технологической схеме с получением товарных ванадий-, никель- и кальцийсодержащих продуктов.

Ключевые слова: ТЭС, шламы химической водоочистки, ванадий-никель-железо-кальцийсодержащие отходы теплоэлектростанций, аттестация шламов, десульфурация отходов ТЭС.

Введение

Во многих регионах мира на сегодняшний день значительную роль в производстве электроэнергии играют тепловые электростанции (ТЭС), сжигающие мазут. Техногенные отходы ТЭС являются концентрированными продуктами сгорания мазута, они содержат золу, отложения, формирующиеся на поверхностях котлоагрегатов и шламы – осадки, выделяемые при нейтрализации промывочных вод. Энергетические отходы ТЭС, сжигающих мазут нефтяных месторождений Поволжья, Урала, Сибири в пересчете на оксиды содержат: V_2O_5 – до 50 %; до 10 % каждого из оксидов натрия, магния, кальция, никеля, алюминия, значительные количества оксидов железа и кремния. Вовлечение в переработку этого вторичного сырья актуально, поскольку, прежде всего ванадий и никель являются ценными стратегически важными металлами, а их количество в ежегодно сжигаемых мазутах только Тюменского и Волжско-Уральского региона превышает 10 000 и 2000 т соответственно [1].

На любой ТЭС имеются шламонакопители, в которых складываются отходы, образующиеся при подготовке питательной воды котлоагрегатов за счет обработки «сырой» воды гидроксидом кальция и сульфатом двухвалентного железа с целью снижения ее жесткости. Исследование фазового состава сухих шламов химической водоочистки (ХВО) показали, что основу этих материалов составляет оксид кальция и/или карбонат кальция.

В некоторых странах отходы ТЭС активно вовлекаются в производственную сферу. В Японии к концу 80-х годов около 20 % потребности ванадия покрывалось за счет переработки отходов ТЭС, в Канаде, США и Венесуэле ванадий, а также никель получают не только из зольных остатков ТЭС, но и из нефти и битума. В России переработка ванадий-никель-железо-кальцийсодержащих отходов электростанций до сих пор не освоена.

Цель настоящей работы – комплексная переработка двух отходов ТЭС, ванадий- и никельсодержащих отложений (зол и шламов) и кальцийсодержащих шламов ХВО с получением технической пятиокиси ванадия для выплавки феррованадия, композита, содержащего ванадий, никель, железо и гипс, являющегося комплексной шихтой для выплавки ферроникеля и обожженной извести, широко используемой в металлургии.

Кроме того, существует и экологический аспект необходимости переработки отходов теплоэлектростанций. Для хранения отходов в каждой крупной ТЭС оказываются занятыми картами шламонакопителей от 1000 до 3000 га земли. Отходы ТЭС содержат вещества различной степени токсичности.

Наиболее токсичными являются соединения ванадия, никеля, серы и бенз(а)пирен. На основании токсикологической оценки отходов, проведенной ВНИИ техники безопасности, приведенных в [1], все виды отходов ТЭС характеризуются как «вещества умеренно опасные» (III класс опасности). Повышение качества окружающей среды в промышленной зоне ТЭС предполагает изъятие канцерогенных соединений как из накопленных, так и из текущих поступлений, нахождение путей их детоксикации и/или их извлечение для прагматических целей. Поскольку все соединения ванадия, никеля и серы токсичны, детоксикация их невозможна, следовательно, необходим поиск путей извлечения этих соединений для последующего использования.

Элементный и фазовый состав ванадий-никель-железо-кальцийсодержащих отходов теплоэлектростанций

Усредненный химический состав энергетических отложений в пересчете на оксиды характеризуется наличием V_2O_5 – 1,5–50 %; Na_2O – 1–9 %; CaO – 0,8–30 %, MgO – 2,5–10 %; NiO – 1–10,2 %; Fe_2O_3 – 4,0–48 %; SiO_2 – 10–20 %. В шламах ХВО содержится до 52 % CaO , 4,5 % MgO , 4 % SiO_2 , 13,8 % углерода, 0,02–0,06 % P , 1,4–11,7 % Fe_2O_3 , потери при прокаливании при 400–600 °С составляют ≈ 40 %. Ванадий в отложениях входит в состав ванадатов натрия, магния, кальция и никеля, оксидных натрий-ванадиевых бронз, шпинелей, силикатных фаз, пятиоксида ванадия. Никель находится в составе шпинели, образует ванадаты и ферриты. Основными соединениями, входящими в состав шлама ХВО после прокаливания при 1000 °С в течение одного часа, являются CaO (95–97 %) и феррит кальция $Ca_2Fe_2O_5$ (5–3 %) [2]. Сера присутствует в водорастворимых кристаллогидратах сульфатов никеля, железа, натрия, магния, сульфата ванадила и малорастворимого в воде кристаллогидрата сульфата кальция. Поскольку часть соединений серы, входящих в состав золы, образующейся на стенках воздухоподогревателя, водорастворима, частичная десульфурация отходов ТЭС может быть проведена предварительной обработкой раствором карбоната натрия. За счет обменных реакций карбоната натрия с растворимыми сульфатами железа, никеля, магния и гипса образуются осаждающиеся карбонаты:



Утилизация углерода из отходов ТЭС может быть осуществлена его выжиганием. Эксперименты, проведенные в лабораторных условиях, показали, что этот процесс необходимо проводить в интервале температур 600–850 °С [2]. Наряду с выжиганием углерода при обжиге отходов ТЭС, согласно [1], полностью уничтожается бенз(а)пирен.

Исходя из реального фазового состава, непосредственная обработка ванадийсодержащих отходов в воде и кислых растворах может привести лишь к частичному извлечению ванадия в раствор. Цель различных технологических приемов переработки сырья состоит в формировании ванадиевых соединений, пригодных для такого гидрометаллургического воздействия, в результате которого возможно более полное селективное извлечение в раствор ванадия и последующее его осаждение. Требованиям селективности удовлетворяют оксидные соединения ванадия, в которых ванадий-кислородный анион, наименее прочно связан с катионной подсистемой. Целевые соединения в данном случае должны обладать гетеродесмическими структурами с доминирующими ковалентной ванадий-кислородной и ионной металл-кислородной связями. К таким соединениям принадлежат, в первую очередь, сложные соединения пятивалентного ванадия – ванадаты натрия и двухвалентных металлов – никеля, магния, кальция. Образование таких соединений ванадия осуществляется в ходе обжига ванадийсодержащего сырья с добавками соединений натрия или кальция путем формирования соответственно водорастворимых ванадатов натрия или ванадатов кальция, легко растворяющихся в растворах серной кислоты. При разработке оптимальных параметров технологических режимов извлечения ванадия необходимо опираться на знание диаграмм фазовых равновесий, моделирующих ванадийсодержащее сырье и композиции, являющиеся итогом его пирометаллургического передела. Такими системами являются V_2O_5 – Na_2O – CaO – MO ($M = Mg, Ni$). Для построения фазовых диаграмм многокомпонентных систем использованы данные о трехкомпонентных системах, опубликованные в литературе [4, 5], а также полученные в настоящей работе. Наряду с этим учтены возможности двойного катионного замещения кальция не только на ионы двухвалентных металлов, но и на ионы натрия.

Диаграммы фазовых равновесий, моделирующих ванадийсодержащее сырье и композиции, являющиеся итогом его пирометаллургического передела.

Система $V_2O_5-NaVO_3-Ca(VO_3)_2-Ni_3(VO_4)_2$

Построенная нами диаграмма фазовых равновесий четырехкомпонентной системы приведена на рис. 1. Анализ фазового состава исследованных образцов свидетельствует об отсутствии в рассматриваемой системе как тройных ванадатов, так и одновременного замещения кальция в $Ca(VO_3)_2$ на натрий и никель, несмотря на существование на основе метаванадата кальция твердых растворов как с $NaVO_3$, так и с $Ni(VO_3)_2$. Важно отметить, что все ванадаты никеля в состоянии равновесия сосуществуют с оксидными ванадиевыми бронзами [1]. Информация о фазовом составе многокомпонентных систем, включающих сложные оксиды ванадия, позволяет определить количество и вид добавок для получения композиций, растворение которых ведет к максимальному выщелачиванию ванадия. Образующиеся оксидные ванадиевые бронзы натрия в системе $V_2O_5-Na_2O-CaO-NiO$ находятся в термодинамическом равновесии со всеми ванадатами никеля (мета-, пиро- и орто-) и не сосуществуют с $Ca_2V_2O_7$ и $Ca_3(VO_4)_2$. Из этого следует, что водо- и кислотонерастворимые ванадиевые бронзы всегда сопровождают ванадаты никеля. Их наличие в термообработанном материале требует концентрированных сернокислотных растворов, которые «добирают» ванадий из образовавшихся ванадиевых бронз натрия. Низкая степень извлечения ванадия из никельсодержащих отходов ТЭС обуславливает поиск возможности их использования в металлургии, минуя стадию извлечения ванадия.

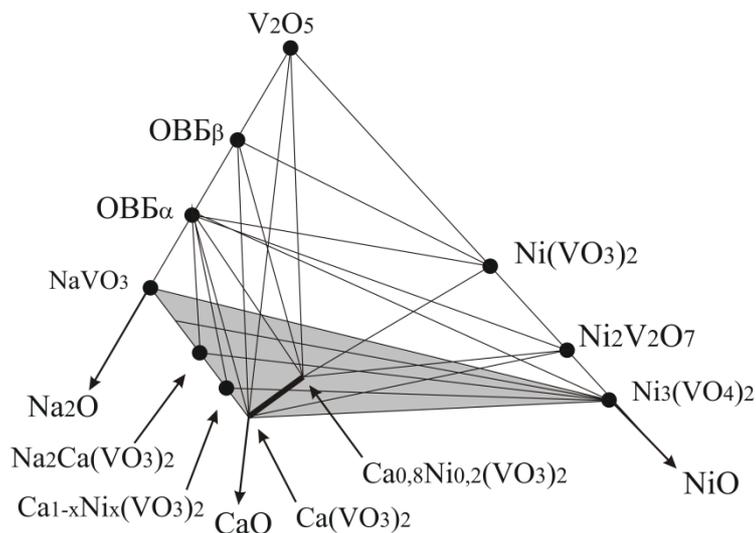


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе $V_2O_5-NaVO_3-Ca(VO_3)_2-Ni_3(VO_4)_2$

Система $V_2O_5-NaVO_3-Mg_2V_2O_7-Ca_2V_2O_7$

Для получения информации, необходимой для тетраэдрации четверной диаграммы системы $V_2O_5-NaVO_3-Mg_2V_2O_7-Ca_2V_2O_7$ исследован фазовый состав ряда образцов тройной метаванадатной системе $NaVO_3-Ca(VO_3)_2-Mg(VO_3)_2$. Обнаружено образование твердого раствора на основе метаванадата кальция с замещением катионной подрешетки на магний и натрий, однако и в этом случае результирующая изоморфная емкость метаванадата кальция не является суперпозицией емкости $Ca(VO_3)_2$ при замещении ионов кальция на ионы натрия и магния. Результатом этого является нелинейная форма конноды, соединяющей крайние составы твердых растворов на основе метаванадата кальция. Последние вместе с данными о фазовых равновесиях в плоскостях ограничения четверной диаграммы дали возможность провести полную тетраэдрацию диаграммы фазовых равновесий системы $V_2O_5-NaVO_3-Ca_2V_2O_7-Mg_2V_2O_7$ [5].

Изучение растворимостей соединений, входящих в композиции техногенных отходов ТЭС

В составе термообработанных композиций в зависимости от количества вводимых реагентов могут присутствовать как хорошо, так и труднорастворимые в технологически приемлемых условиях соединения ванадия [7]. Информативными для технологов являются исследования, про-

веденные в замкнутой системе с измельченным материалом (–0,16 мм) при перемешивании со скоростью 1000 об/мин в изотермическом режиме и заданном показателе pH среды. Особенностью фазового состава в далеких от равновесия системах с участием оксидов ванадия, натрия, кальция, магния, никеля и марганца совместное присутствие ОБВ и всех образующихся ванадатов возможно при любых соотношениях Na/V.

Система $V_2O_5-Na_2O-CaO-MgO$

Ванадаты магния наиболее полно реагируют с серной кислотой при $pH < 1$ (рис. 2). При обработке метаванадата магния при различных температурах наибольшее количество ванадия в растворе достигается при $pH = 0,5-1,0$. Снижение температуры от $80-60\text{ }^\circ\text{C}$ до комнатной приводит при $pH = 5$ к падению степени перехода ванадия в раствор до 10 %. Дальнейшее повышение pH до 10 позволяет увеличить степень перехода ванадия в раствор до 50 %. При $60\text{ }^\circ\text{C}$ минимальная степень перехода ванадия в раствор находится на уровне 72–67,5 % в пределах $pH = 2,0-4,2$. В области $pH = 5-6$ отмечается повышение извлечения ванадия в раствор до 72 %. При $80\text{ }^\circ\text{C}$ в области $pH = 2,4-2,6$ степень перехода ванадия в раствор достигает максимума при $pH = 7$ (87,8 %). Переход в щелочную область отмечен плавным снижением перехода ванадия в раствор при $pH = 11$ до 72 %. Пированадат магния в области $pH = 0,5-1,2$ растворяется практически полностью, но с повышением pH до 6,0 ($20\text{ }^\circ\text{C}$) его растворимость резко падает до 4 % и остается неизменной при переходе в щелочную область. С ростом температуры до $60\text{ }^\circ\text{C}$ характер взаимодействия изменяется: наблюдается резкое падение степени перехода ванадия в раствор до 56 % при $pH = 2$, а затем при переходе в область $pH = 2,1-4,4$ – повышение до 83–97,8 %. В области $pH = 4,1-5,2$ наблюдается второй минимум с переходом в раствор 46,5 % ванадия. Затем происходит повышение степени извлечения ванадия в раствор до 82 % и последующее плавное снижение при переходе в щелочную область до 23,5 %.

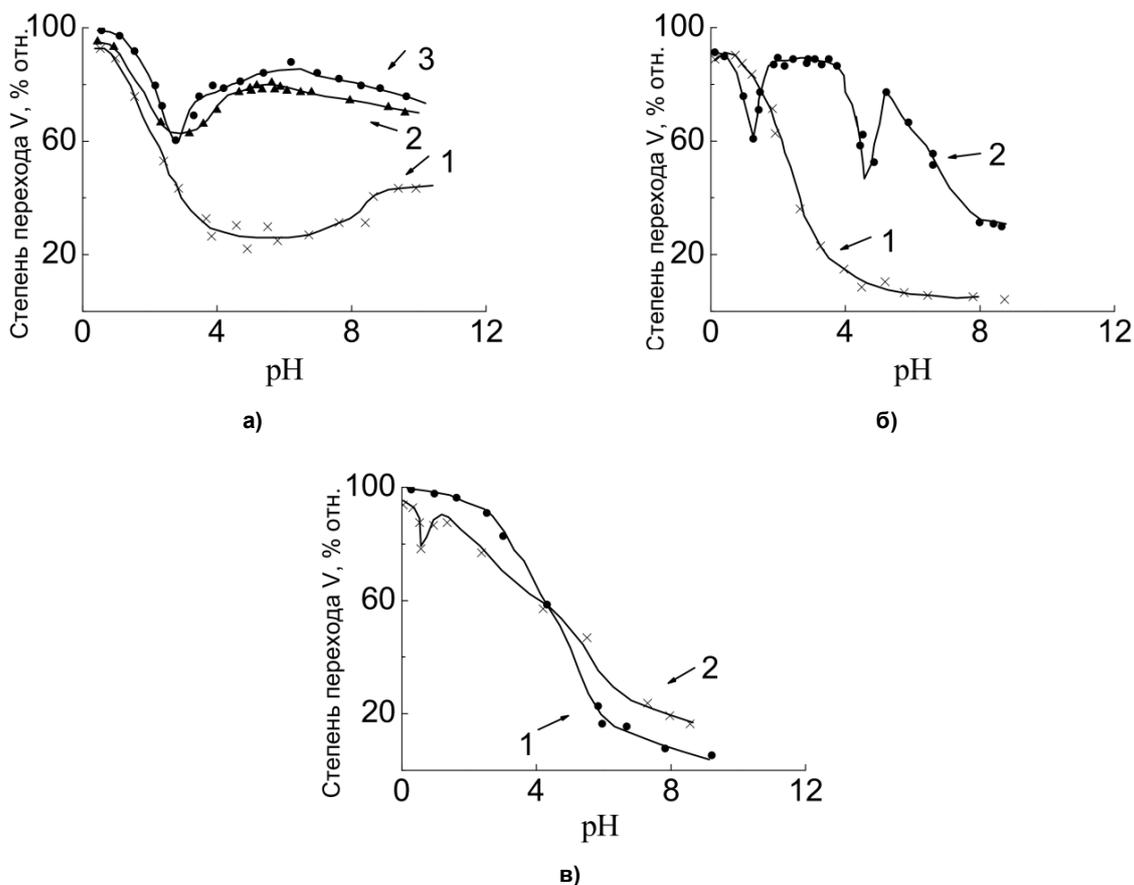


Рис. 2. Зависимость степени перехода ванадия в растворы NaOH и H_2SO_4 от величины pH:
а – $Mg(VO_3)_2$; б – $Mg_2V_2O_7$; в – $CaMgV_2O_7$; t, $^\circ\text{C}$: 1 – $20\text{ }^\circ\text{C}$; 2 – $60\text{ }^\circ\text{C}$; 3 – $80\text{ }^\circ\text{C}$

Неорганическая химия

Особенностью четырехкомпонентной диаграммы V_2O_5 – Na_2O – CaO – MgO является возможность сосуществования ОББ натрия с $Mg(VO_3)_2$, $Mg_2V_2O_7$ и $Ca(VO_3)_2$. Это означает, что даже при значительном содержании ионов натрия, соответствующего образованию водорастворимого $NaVO_3$, присутствие магния ведет к образованию труднорастворимых ОББ натрия, которые ни при каких условиях (при сохранении заданного соотношения Na/V) не трансформируются в ванадаты натрия. В частности, в рассмотренной области равновесной системы Na_2O – CaO – MgO – V_2O_5 ОББ натрия присутствуют в восьми из тринадцати элементарных систем.

Система V_2O_5 – Na_2O – CaO – NiO

Образующиеся в системе V_2O_5 – Na_2O – CaO – NiO оксидные ванадиевые бронзы натрия находятся в термодинамическом равновесии со всеми ванадатами никеля (мета-, пиро- и орто-) и не сосуществуют с $Ca_2V_2O_7$ и $Ca_3(VO_4)_2$. Из этого следует, что водо- и кислотонерастворимые ванадиевые бронзы всегда сопровождают ванадаты никеля. Их наличие в термообработанном материале требует концентрированных сернокислотных растворов, которые «добирают» ванадий из образовавшихся ванадиевых бронз натрия.

Зависимость взаимодействия ванадатов никеля с растворами серной кислоты и едкого натра от pH также свидетельствует о низкой до 10 % степени, перехода ванадия в раствор. Увеличение растворимости ванадатов никеля от 10 до 20 % можно достичь только при существенном, до 4 часов, увеличении продолжительности обработки растворами 7 % H_2SO_4 (рис. 3).

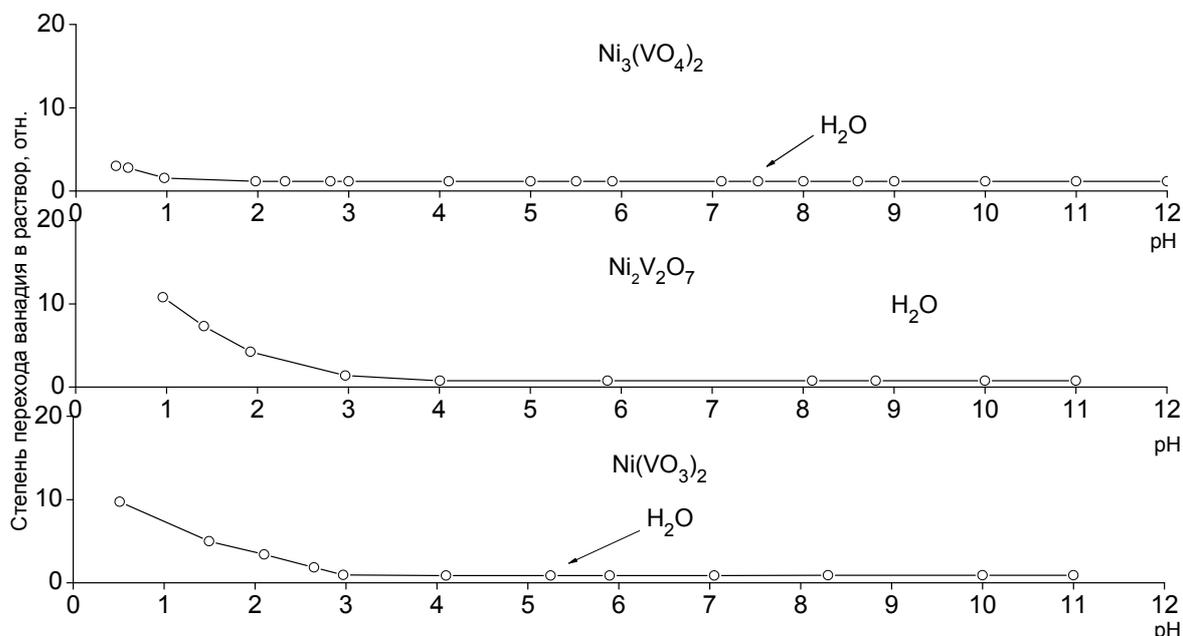


Рис. 3. Зависимость степени перехода ванадия в растворы H_2SO_4 и $NaOH$ от величины pH ($\tau = 0,5$ ч, $t = 60$ °С). Т : Ж = 1 : 8

Низкая степень извлечения ванадия из никельсодержащих отходов ТЭС обусловила поиск возможности их использования в металлургии, минуя стадию извлечения ванадия с последующим получением V_2O_5 и феррованадия. Одним из направлений использования шлама явилось получение на его основе оксидного ванадиевого сплава. Исследования и практическое использование оксидного сплава показали, что при легировании стали он может быть с успехом применен вместо феррованадия [3].

Десульфурация отходов ТЭС

Известно, что при отсутствии соединений никеля практически полное осаждение ванадия происходит при соотношении $Fe/V = 1,5$ – 2 [7, 8]. Осаждение ванадия при совместном присутствии железа и никеля в литературе не описано. С целью определения оптимальных условий получения комплексного низкосернистого ванадий-никель-железо-углеродсодержащего концентрата из зольных отходов ТЭС проведены эксперименты на модельной системе, содержащей $NaVO_3$, $NiSO_4$, $FeSO_4$ и H_2O с корректировкой показателя pH раствором Na_2CO_3 .

При получении твёрдой фазы осаждение проводили при $Fe/V = 0,50-0,75$ и $Ni/V = 0,15-1,0$ (массовые отношения). Изменение температуры раствора для одного из составов от 20 до 90 °С показало, что железо и никель практически полностью остаются в осадках, а ванадий осаждается на 99,8 % только при 20 °С. С повышением температуры до 90 °С степень его осаждения снижается до 58–60 %. Изменение времени перемешивания раствора, проводимого при 20 °С, выявило, что полнота осаждения ванадия максимальна при времени перемешивания до 1 часа, увеличение экспозиции до 4 часов приводит к снижению степени осаждения до 75 % . Степень осаждения никеля и железа на уровне 98–100 % получена независимо от продолжительности перемешивания, при этом содержание серы в осадке изменяется от 0,08 до 0,14 мас. %. Дальнейшие исследования проводили при 20 °С и продолжительности перемешивания 1 час. Изменение отношений Fe/V и V/Ni в системе (табл. 1) позволило выявить их оптимальные пределы, составляющие 0,5–0,75 и 0,33–0,15 соответственно.

Таблица 1

Зависимость степени осаждения и состава осадков от отношений V/Ni и Fe/V в исходных растворах.
Условия опытов: $t = 20\text{ °С}$, $\tau = 1\text{ ч}$; $pH_{\text{конечное}} = 8,5$

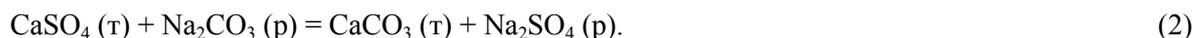
Отношение		Степень осаждения. % отн.			Состав осадка, мас. %		
V/Ni	Fe/V	V	Ni	Fe	V	Ni	Fe
1,0	0,50	98,0	99,9	99,8	18,9	19,2	9,6
1,5	0,50	95,3	99,7	99,8	21,4	15,0	11,2
3,0	0,15	31,1	96,0	92,2	18,8	19,3	8,4
	0,25	41,6	97,4	96,2	21,2	16,5	12,2
	0,50	88,8	99,7	99,7	24,7	9,2	13,8
	0,75	94,2	95,0	99,4	21,9	7,4	17,3
4,5	0,25	39,1	83,7	93,4	17,7	12,2	15,3
	0,50	85,4	98,8	98,4	25,6	6,6	14,8
	0,70	97,7	99,8	99,8	24,0	5,4	17,2
	0,75	98,0	99,7	99,8	24,1	5,4	18,4
6,5	0,25	37,3	75,6	80,8	26,4	8,2	14,3
	0,50	76,2	96,7	99,0	26,2	5,1	17,0
	0,75	91,9	99,3	99,1	24,1	4,0	19,5

Следует отметить, что щелочные растворы, полученные после фильтрации при оптимальных условия осаждения, содержат незначительные количества ванадия, никеля и железа (до 0,2 г/л V_2O_5 ; 0,002 г/л Ni; 0,03 г/л Fe) и при переработке зол ТЭС могли бы быть использованы повторно в качестве оборотных растворов. Однако из-за перехода сульфат-ионов в раствор возрастает концентрация сульфата натрия в оборотном растворе. Для выявления влияния концентрации Na_2SO_4 на состав твёрдой фазы проведена серия опытов с добавкой его в исходный раствор от 10 до 250 г/л. Опыты показали, что при изменении отношении V/Ni от 0,5 до 6,5 увеличение концентрации сернокислого натрия в исходном растворе до 250 г/л не влияет на степень осаждения ванадия, никеля и железа – она находится на уровне 99,3–99,7 %. Однако при достижении максимальной концентрации сернокислого натрия в исходном растворе содержание серы в осадке возрастает до 3,89 мас. %, что указывает на невозможность дальнейшего использования оборотного раствора без выведения сульфата натрия.

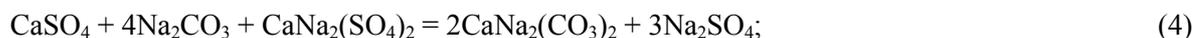
При степени десульфурации исходного сырья на 82–98,4 % выход ванадия, никеля и железа с твёрдой фазой составил 95–99; 98–99,5; 98,3–99,7 отн. % соответственно. Остаток от золы после её водной обработки помимо ванадия, никеля и железа содержал значительное количество углерода. Полученные комплексные ванадий-никель-железо-углеродные концентраты могут быть использованы для выплавки ванадий-никелевой лигатуры, а содержащийся в них углерод служит восстановителем [8].

Одним из вариантов переработки сырья, содержащего $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, для последующего использования в производстве легированных сталей является проведение десульфурации – обработки раствором карбоната натрия. При этом гипс – фаза, в которую входит сера, взаимодействует с карбонатом натрия по реакции обмена (2), а сера переходит в раствор:

Неорганическая химия



Исследование последовательности фазообразования и характера взаимодействия сульфата кальция с растворами карбоната натрия проводили на модельной системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. При изучении фазового анализа осадков, полученных при различном соотношении исходных компонентов (m) выявлено, что процесс десульфурации при перемешивании в течение 30–360 минут при $\text{pH} = 7,5-7,8$ и температуре 40°C протекает ступенчато с образованием промежуточных фаз – глауберита $\text{CaNa}_2(\text{SO}_4)_2$ и кальций-натриевого карбоната $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$:



Реакция (2) протекает полностью с образованием одной твёрдой фазы – карбоната кальция при $m = 1,0-1,25$ уже через 30 минут перемешивания.

Соединения ванадия хорошо растворимы в растворах карбоната натрия. С целью изучения влияния содержания гипса на концентрацию ванадия в растворах проведена серия опытов с добавлением различного количества метаванадата натрия к раствору карбоната натрия в оптимальных для десульфурации гипса условиях. С увеличением концентрации сульфата натрия с 40,4 до 202,3 г/л в растворе остается до 97,0 % ванадия, так как происходит уменьшение относительной массы ванадатов кальция за счет повышения солевого фона в системе и создаются лучшие условия для процесса десульфурации гипса. Степень десульфурации при этом достигает 93,7–99,9 %. Таким образом, на модельных системах показана высокая скорость и полнота растворения гипса при его взаимодействии с растворами карбоната натрия, возможность многократного использования растворов при малой степени потерь ванадия из раствора.

Аттестация шламов ХВО

Химический анализ твердой фазы ХВО Ново-Стерлитамакской ТЭС (базового материала), а также шламов ряда других ТЭС России (табл. 2) показывает, что состав шламов ХВО всех предприятий идентичен. Некоторое варьирование содержания оксидов кальция, кремния и магния объясняется различным составом исходной воды, а также технологическими режимами отчистки воды, выдерживаемыми на каждой ТЭС. Просушенный при 25°C шлам ХВО представлен CaCO_3 , после обжига при 1000°C , 1 ч – CaO и $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (5 мол. %).

Таблица 2

Характеристика шламов ХВО различных ТЭС

№ п/п	Характеристика шлама ХВО	Суспензия шлама ХВО									
		Содержание твердого, г/л	pH	CaO	C _{общ}	Fe _{общ}	MgO	SiO ₂	S _{общ}	P	ППП*
1	Ново-Стерлитамакская ТЭЦ (из шлама копилителя)	17,8	11,6	50,6	11,0	1,03	4,57	2,45	0,05	0,044	42,2
2	Ново-Стерлитамакская ТЭЦ (текущая выработка)	16,7	11,8	51,8	11,4	0,95	3,38	2,56	0,07	0,038	41,5
3	Кармановская ГРЭС (из шламонакопителя)	–	–	45,7	13,8	8,20	2,00	3,92	0,74	0,063	39,9
4	ТЭЦ-26, г. Москва (текущая выработка)	–	–	47,7	11,7	0,60	3,38	2,66	0,08	0,050	35,8

* ППП – потери при прокаливании образцов при $t = 850^\circ\text{C}$ в течение 1 часа.

Возможные пути использования шламов ХВО

1. Нейтрализация кислых сточных вод и отходов (металлургических, химических, бытовых и т.д.) с последующим извлечением из них ценных компонентов.

2. Использование в качестве наполнителя шихты при производстве стройматериалов (стеновых камней) в сочетании с песчано-гравийной смесью. Обожженные шламы ХВО, согласно проведенным исследованиям, пригодны как высокоэффективные пластифицирующие добавки для строительных и штукатурных растворов

3. В сельском хозяйстве шлак ХВО в гранулированном виде, возможно использовать как нейтрализующий материал для обработки кислых почв взамен доломитовой муки

4. Использование шламов ХВО (вместо применяемого в настоящее время карбоната кальция CaCO_3) в качестве кальцийсодержащей добавки при пирометаллургическом извлечении ванадия из другого отхода электростанций – пыли, шлаков и шламов, образующихся при сжигании ванадийсодержащих нефтепродуктов.

В целях исследования комплексного использования двух видов отходов ТЭС поставлен модельный эксперимент [9–12] по извлечению ванадия ванадия из термообработанной смеси «среднестатистическая зола ТЭС + шлак ХВО» (обжиг при $850\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч) в сернокислый раствор ($\text{pH} = 2,6\text{--}4,2$, температура $20\text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность выщелачивания 30 мин). Используемая зола содержала (в пересчете на оксиды), % мас.: $\text{V}_2\text{O}_5 - 6,5$; $\text{CaO} - 2,5$; $\text{Na}_2\text{O} - 1$; состав шлама ХВО приведен выше. В указанном режиме степень извлечения ванадия при молярном соотношении $\text{CaO}/\text{V}_2\text{O}_5 = 2,5$ составила 82 % (рис. 4, кривая 1). Повторная обработка обожженного образца более концентрированной кислотой ($\text{pH} = 0,5$) позволила повысить общее извлечение до 93 % (рис. 4, точка 2). Для сравнения на этом же рисунке (рис. 4, кривая 3) приведена кривая перехода ванадия в раствор серной кислоты из модельной обожженной смеси ($0,9\text{ CaCO}_3 + 0,1\text{ MgO}/\text{V}_2\text{O}_5$) в тех же методических условиях (степень извлечения ванадия в раствор серной кислоты составила 98 %). Таким образом, подтверждена принципиальная возможность использования отходов ТЭС – ванадийсодержащих продуктов сгорания мазута и кальцийсодержащих шламов водоочистки – для промышленного извлечения ванадия.

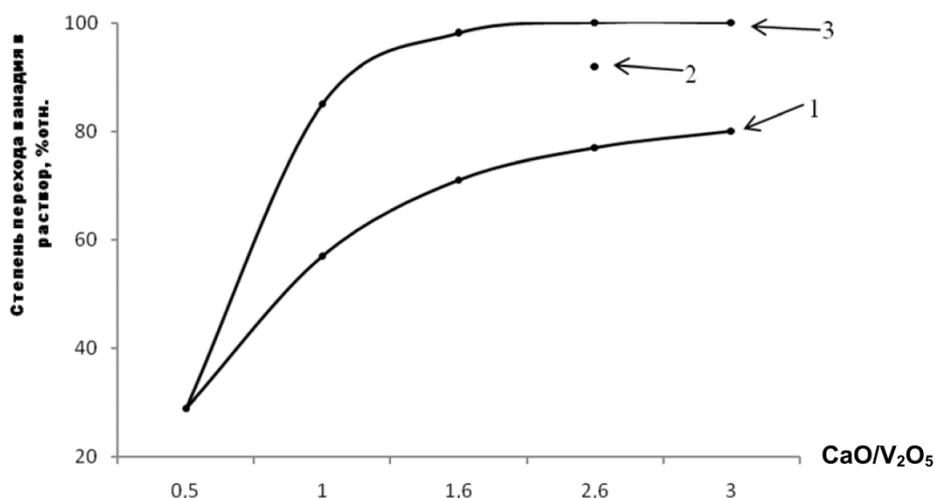


Рис. 4. Зависимость степени извлечения ванадия из смеси «ванадийсодержащие отходы + шлак ХВО» (кривая 1, точка 2) и из модельной смеси ($0,9\text{ CaCO}_3 + 0,1\text{ MgO}/\text{V}_2\text{O}_5$) (кривая 3) от соотношения $\text{CaO}/\text{V}_2\text{O}_5$

Совместное использование двух отходов ТЭС, ванадийсодержащих зол, шламов и кальцийсодержащих шламов ХВО, позволяет получить товарную ванадиевую продукцию: техническую пятиокись ванадия для выплавки феррованадия, твердую фазу после извлечения ванадия, содержащую никель, железо и гипс, являющуюся комплексной шихтой для выплавки ферроникеля, а при отдельной прокалке шлама ХВО и обожженную известь, широко используемую в металлургии. Проведенные исследования по разработке физико-химических и технологических основ рационального использования ванадий-никель-железо-кальцийсодержащих отходов теплоэлектростанций позволили предложить принципиальную технологическую схему комплексной перера-

Неорганическая химия

ботки зол и шламов тепловых электростанций [13–15] для получения товарных продуктов, используемых в металлургии (рис. 5). Единая технологическая схема предполагает создание научно обоснованной технологии, позволяющей максимально эффективно и экологически безопасно получить забалансовый источник ценных металлов, ванадия и никеля, и оптимизировать качество окружающей среды в промзонах ТЭС с возможностью ликвидации зольных отвалов и шламонакопителей.



Рис. 5. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки зол и шламов тепловых электростанций

Выводы

Установлен элементный и фазовый состав двух видов отходов теплоэлектростанций, сжигающих мазут: ванадий- и никельсодержащих зол и шламов и кальцийсодержащих шламов химической водоочистки. Построены многокомпонентные диаграммы фазовых соотношений в системах V_2O_5 – $NiO(MgO)$ – CaO – Na_2O , моделирующих состав энергетических отходов. Определена растворимость в кислых и щелочных растворах фаз, образующихся при окислительном обжиге. На модельных системах определены области с максимальным выходом ванадия в раствор. Разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки всех видов отходов с получением товарной ванадий- и никельсодержащей продукции (FeV , $FeNi$) и извести.

Работа выполнена в рамках проектов: № 12-П-3-1016 Программа фундаментальных исследований Президиума РАН (№ 27); Министерства образования и науки № 6.37.81. 2011.

Литература

1. Извлечение ванадия и никеля из отходов теплоэлектростанций / Т.П. Сирина, В.Г. Мизин, Е.М. Рабинович и др. // Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 338 с.
2. Отходы теплоэлектростанций – промышленное сырье для извлечения ванадия / Б.В. Слободин, Т.И. Красненко, Б.Е. Добрынин и др. // Металлург. – 2001. – № 8. – С. 32–35.
3. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология / В.Г. Мизин, Е.М. Рабинович, Т.П. Сирина и др. // Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 415 с.
4. Регулирование пирометаллургических процессов при извлечении ванадия из промышленного сырья на основе химического моделирования оксидных ванадийсодержащих систем / Б.В. Слободин, Т.И. Красненко, Е.М. Горбунова и др. // Металлург. – 2004. – № 2. – С. 44–48.
5. Оксидные ванадиевые бронзы в системах Na_2O – CaO – MO – V_2O_5 ($M = Mg, Ni$) / Б.В. Слободин, Т.И. Красненко, Б.Е. Добрынин и др. // Журн. неорган. химии. – 2001. – Т. 46, № 11. – С. 1922–1926.

6. Слободин, Б.В. Химическое моделирование образования ОВБ натрия и ванадатов при извлечении ванадия из многокомпонентного сырья / Б.В. Слободин, Т.И. Красненко // XIII Всероссийское совещание по высокотемпературной химии силикатов и оксидов (Санкт-Петербург, 19–21 ноября 2002 г.): тез. докл. – СПб.: Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 2002. – С. 62.

7. Сирина, Т.П. Изучение взаимодействия $Mg(VO_3)_2$, $Mg_2V_2O_7$, $CaMgV_2O_7$ с растворами серной кислоты и гидроксида натрия / Т.П. Сирина, А.А. Фотиев, Т.И. Красненко // VI Всесоюзное совещание по химии, технологии и применению ванадиевых соединений (Нижний Тагил, 16–18 мая 1990 г.): тез. докл. – Нижний Тагил, 1990. – С. 150–153.

8. Десульфурация зол мазутных тепловых электростанций с получением комплексных ванадий-никелевых концентратов / А.В. Сирин, Т.И. Красненко, Т.П. Сирина и др. // Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов ОДРО-2006» (Сочи, 19–23 сентября 2006 г.): сб. тр. – Ростов на/Д: Изд-во Ростов. гос. ун-та, 2006. – С. 119–121.

9. Десульфурация вторичного ванадиевого сырья / А.В. Сирин, Т.И. Красненко, В.Г. Мизин и др. // Металлург. – 2006. – № 11. – С. 43–46.

10. Красненко, Т.И. Диаграммы фазовых равновесий – основа реализации технологий переработки техногенных отходов / Т.И. Красненко // Известия Российской Академии Наук. Серия физическая. – 2010. – Т. 74, № 8. – С. 1217–1220.

11. Красненко, Т.И. Ресурсоэкологический подход к проблеме переработки техногенных отходов мазутных теплоэлектростанций России / Т.И. Красненко // Всероссийская конференция «Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов» (Екатеринбург, 24–27 ноября 2009): тр. Всерос. конф. с элементами школы для молодых ученых. – Екатеринбург, 2009. – С. 94–96.

12. Красненко, Т.И. Физико-химическая модель оптимизации качества окружающей среды в промышленной зоне теплоэлектростанций / Т.И. Красненко, В.Г. Бамбуров // Журнал «Химическая технология». – 2010. – Т. 11, № 6. – С. 380–383.

13. Красненко, Т.И. Физико-химические основы комплексной переработки ванадийсодержащих отходов / Т.И. Красненко, В.Г. Бамбуров // IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу: тез. докл. – Пермь, 2010. – С. 281.

14. Красненко, Т.И. Комплексная переработка ванадийсодержащих отходов ТЭС Урала и Сибири / Т.И. Красненко, А.Н. Чванова // Симпозиум «Уральская горная школа – регионам» (Екатеринбург, 11–12 апреля 2011 г.): сб. докл. – Екатеринбург, 2011. – С. 159–160.

15. Извлечение ванадия и молибдена из концентратов и техногенных отходов / В.Г. Бамбуров, Д.С. Ленёв, Т.П. Сирина и др. // 14-й Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов ОДРО-14» (п. Лоо, 14–19 сентября 2011 г.): сб. тр. – Ростов на/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2011. – Т. 1. – С. 192–194.

Поступила в редакцию 23 октября 2012 г.

DEVELOPMENT OF PHYSICO-CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL FOUNDATIONS OF VANADIUM-NICKEL-IRON-CALCIUM CONTAINING POWER PLANTS WASTES RATIONAL USE

The possibility of processing on a single technological scheme to give trade vanadium, nickel and calcium-containing products is shown developed by complex investigations of physical and chemical properties of thermal power plants wastes burning fuel-oil, phase relations in model systems V_2O_5 – $NiO(MgO)$ – CaO – Na_2O and solubilities of the major phases formed during heat treatment.

Keywords: thermal power plant, chemical water treatment sludge, vanadium-nickel-iron-calcium containing thermal power plants wastes, sludge certification, thermal power plant wastes desulphurisation.

Sirina Tatyana Petrovna – PhD (Technical), Senior Researcher, Chelyabinsk State Pedagogical University, 69, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Сирина Татьяна Петровна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Челябинский государственный педагогический университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 69.

E-mail: somnabulist@yandex.ru

Неорганическая химия

Krasnenko Tatyana Illarionovna – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Leading Reseach Worker, Oxide System Laboratory, Chemistry of Solids Institute of the Ural Department of the Russian Academy of Science, 91 Pervomayskaya st., Ekaterinburg, 620990.

Красненко Татьяна Илларионовна – доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук. 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

E-mail: krasnenko@ihim.uran.ru

Solovyov Georgy Vladimirovich – Postgraduate Student of General and Theoretical Physics Subdepartment, Physical Department, Chelyabinsk State Pedagogical University. 69, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Соловьёв Георгий Владимирович – аспирант кафедры общей и теоретической физики, физический факультет, Челябинский государственный педагогический университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 69.

E-mail: gosha-solovev@mail.ru

Viktorov Valery Viktorovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Natural Sciences and Mathematics Subdepartment, Chelyabinsk State Pedagogical University. 69, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Викторов Валерий Викторович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой естественно-математических дисциплин, Челябинский государственный педагогический университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 69.

E-mail: viktorovvv.cspu@mail.ru

Lenyov Dmitry Sergeevich – Postgraduate Student of Physical Chemistry Subdepartment, Physical and Metallurgical Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Ленёв Дмитрий Сергеевич – аспирант кафедры физической химии, физико-металлургический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76.

E-mail: ph-ch-susu@mail.ru