

И.М. Гунько, аспирант

И.Ф. Червоный, зав. кафедрой, профессор, д.т.н.

С.Г. Егоров, доцент, к.т.н.

АНАЛИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПРОИЗВОДСТВА ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ

Запорожская государственная инженерная академия

Розглянуто технологічні схеми переробки техногенної сировини, що містить ванадій. Переробка вторинних матеріалів техногенного походження дозволяє не тільки збільшити ступінь утилізації відходів, але й виробляти з відходів пентаоксид ванадію, затребуваний промисловістю.

Рассмотрены технологические схемы переработки ванадийсодержащего техногенного сырья. Переработка вторичных материалов техногенного происхождения, позволяет не только увеличить степень утилизации отходов, но и производить из отходов пентаоксид ванадия, востребованный промышленностью.

Введение. На современном этапе развития различных областей народного хозяйства возрастает роль ванадия и его соединений.

В черной металлургии ванадий используется в качестве легирующего, раскисляющего и карбидообразующего компонента. Его применяют для легирования широкого спектра марок сталей, зачастую в комбинации с хромом, никелем, молибденом и вольфрамом, где расходуется около 80...90 % всего производимого ванадия. Ванадий является компонентом третьей части всего количества марок легированных сталей [1].

Вторым по объему использования является получение легированных титано-вых сплавов, из которых изготавливают элементы авиационных реактивных двигателей, ракет и газовых турбин, где потребляется 8...10 % мирового производства ванадия. Кроме того, в цветной металлургии ванадий применяется при производстве медно-ванадиевых сплавов, ванадиевых бронз, а также как компонент сплавов на основе ниобия, тантала и молибдена. Магнитные сплавы, содержащие 1...15 % ванадия, применяют в двигателях и магнитопроводах, мембранах телефонных аппаратов и сердечниках трансформаторов [2].

Около 5 % металла в виде разных соединений используют в химической промышленности [4]. Перспективными направлениями использования ванадия считаются ядерная и термоядерная энергетика, электротехника, производство электро-химических источников тока, полупроводниковых материалов. В последние годы ванадий находит применение в производстве аккумуляторов и входит в состав литий-полимерных аккумуляторных батарей. Это направление в настоящее время является наиболее перспективным. По оценкам ряда экспертов, использование ванадия в окислительно-восстановительных батареях (vanadium redox battery – VRB) имеет много преимуществ.

Ванадиевое сырье. В настоящее время основным сырьевым материалом для производства пентаоксид ванадия служат титаномагнетитовые, урановые и полиметаллические (уран-ванадиевые, свинцово-цинковые) руды, основные запасы которых сосредоточены в ЮАР, России, КНР и США [4]. Однако в связи с растущей стоимостью минеральных и энергетических ресурсов, ужесточением экологических требований, необходимостью повышения степени извлечения ванадия из исходного сырья и высоким содержанием ванадия в отходах топливно-энергетического комплекса серьезный промышленный интерес представляют техногенные ванадийсодержащие

отходы – золы ТЭС и их производные, шламы и осадки нейтрализации сливных вод собственного производства пентаоксида ванадия (V_2O_5), отходы производства феррованадия, отработанные катализаторы сернокислотного производства, шламы титанового и глиноземного производства. Переработка перечисленных промышленных отходов актуальна с точки зрения экологии, так как растворимые формы ванадия, содержащиеся в отходах и промежуточных продуктах ванадиевого и ряда других производств, представляют серьезную опасность для окружающей среды и человека. Некоторые его оксиды являются токсичными и способствуют развитию заболеваний кровеносной и нервной системы, органов дыхания и др.

Золы ТЭС и продукты их переработки сравнительно дешевые и содержат от 1...2 до 50...60 % V_2O_5 . Однако золы отечественных ТЭС до сих пор не нашли широкого промышленного применения, так как они не только бедны ванадием, но и не подготовлены к переработке – разнородны по составу, отличаются повышенной влажностью и значительным количеством посторонних примесей. Согласно литературным данным, препятствием для переработки некоторых видов зол по известково-сернокислотной технологии может стать наличие в них щелочных металлов, способных накапливаться в воде оборотного цикла. Следовательно, вопрос о возможности утилизации отдельных видов зол в производстве V_2O_5 необходимо решать в комплексе с проблемой снижения в них содержания примесей, мешающих переработке [5-7].

В странах СНГ доля ТЭС, сжигающих ванадийсодержащий мазут, в общем производстве электроэнергии составляет около 75 % [5]. Поскольку, по мнению специалистов, подобная тенденция сохранится на ближайшие десятилетия, необходимость разработки способа промышленного использования отходов ТЭС для получения пентаоксида ванадия становится экономически актуальной и экологически обоснованной задачей. Ванадийсодержащие отходы ТЭС (по содержанию V_2O_5 до 10 % – бедные и выше 10 % V_2O_5 – богатые) бывают следующих разновидностей, согласно работе [5]:

- зола – зольная часть сжигаемого мазута;
- отложения – сложные оксидные соединения, формирующиеся на поверхностях нагрева и тесно связанные с ними;
- шламы – осадок, выделяемый из промывочных вод при нейтрализации последних с помощью $NaOH$, $Ca(OH)_2$ и др.

Отходы собственного ванадиевого производства и производства феррованадия весьма привлекательны для переработки: в шламах и осадках нейтрализации сливной воды содержится от 1,5 до 6 % V_2O_5 . Отходами известково-сернокислотной технологии являются отвалы, образующиеся после кислотного выщелачивания кеков, и сливная вода после гидролиза ванадийсодержащих слабокислотных растворов, при нейтрализации которой известковым молоком образуется осадок. Использование отходов собственного передела в известково-сернокислотной технологии должно позволить увеличить сквозное извлечение ценного компонента и благоприятно сказаться на экологической обстановке в промышленной зоне [8,9].

Ванадиевые катализаторы содержат 4,5...7 % V_2O_5 . Однако их использование в известково-сернокислотном производстве V_2O_5 нецелесообразно из-за высокого содержания в них щелочных металлов (1,5 % Na_2O , 14 % K_2O) и большого количества серы в виде сульфат-ионов (до 17 % H_2SO_4). Добавка ванадиевых катализаторов в шихту для гидрометаллургической переработки (до 10 %) приводит к возрастанию уровня калия в конечной продукции до 0,62 %. При этом происходит накопление ионов натрия и калия в системе замкнутого оборота. Наличие свободной серной кислоты не позволит подавать катализаторы непосредственно на измельчение, так как оборудование отделения мокрого

помола шихты выполнено из черных металлов, а также вызовет необходимость решения проблем выделения сернистых соединений в газовую фазу при обжиге [10].

Шламы титанового производства содержат 5...15 % V_2O_5 , но в них также присутствуют в значительных количествах соединения хлора. Поэтому для переработки данного техногенного сырья необходимо предварительно избавиться от хлора или значительно снизить его концентрацию.

Шламы глиноземного производства содержат от 6 до 18 % V_2O_5 , от 25 до 50 % Na_2O , от 0,3 до 14 % P_2O_5 . Повышенное содержание фосфора отрицательно сказывается на качестве конечного продукта и на полноте осаждения V_2O_5 в процессе гидролиза [2], поэтому шламы глиноземного производства совершенно не пригодны для переработки.

Производство V_2O_5 . Схема производства ванадия зависит от вида сырья, его химического и минералогического состава, структуры, содержания основного компонента. Metallургическое производство ванадия осуществляется тремя основными способами. Наиболее распространен пирометаллургический способ, который заключается в извлечении металла из ванадийсодержащего сталеплавильного (конвертерного) шлака (рис. 1).

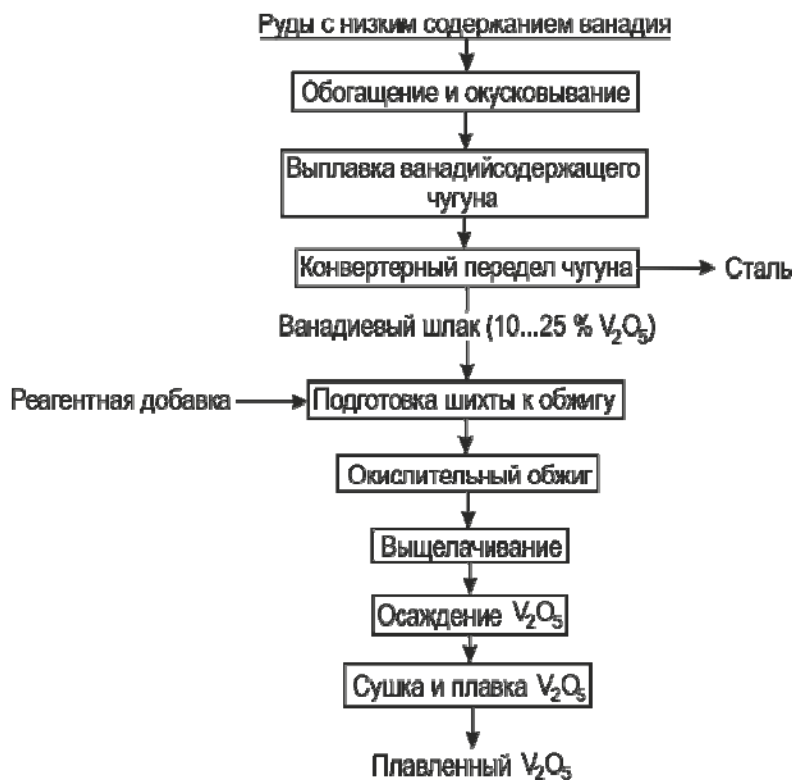


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема пирометаллургической переработки сырья с низким содержанием ванадия [13]

Шлак образуется в качестве попутного продукта при производстве стали деванадацией ванадиевого чугуна. Пирометаллургию использует большинство производителей ванадия. На этот способ приходится около 70 % всего выпускаемого металла [4]. По такой схеме работают предприятия КНР и России, а также некоторые производители ЮАР и США. В зависимости от вида применяемой активной добавки при обжиге существуют различные способы производства пентаоксида ванадия: содовый, сильвинитный, известковый. В нашей стране наиболее широко используются содово-кислотная и известково-сернокислотная технологии, а за рубежом – варианты содовой технологии. Хлорная технология используется для переработки титаносодержащих руд.

Другие технологии: нитратная, марганцевая, солянокислотная – для реализации в промышленных условиях требуют существенных капиталовложений.

В России в основу содовой технологий положены работы С.А. Амировой по изучению кинетики и механизма обжига ванадиевых шпинелей и шлаков [11]. Содовая технология переработки конвертерного ванадийсодержащего шлака представлена на рис. 2 [12].

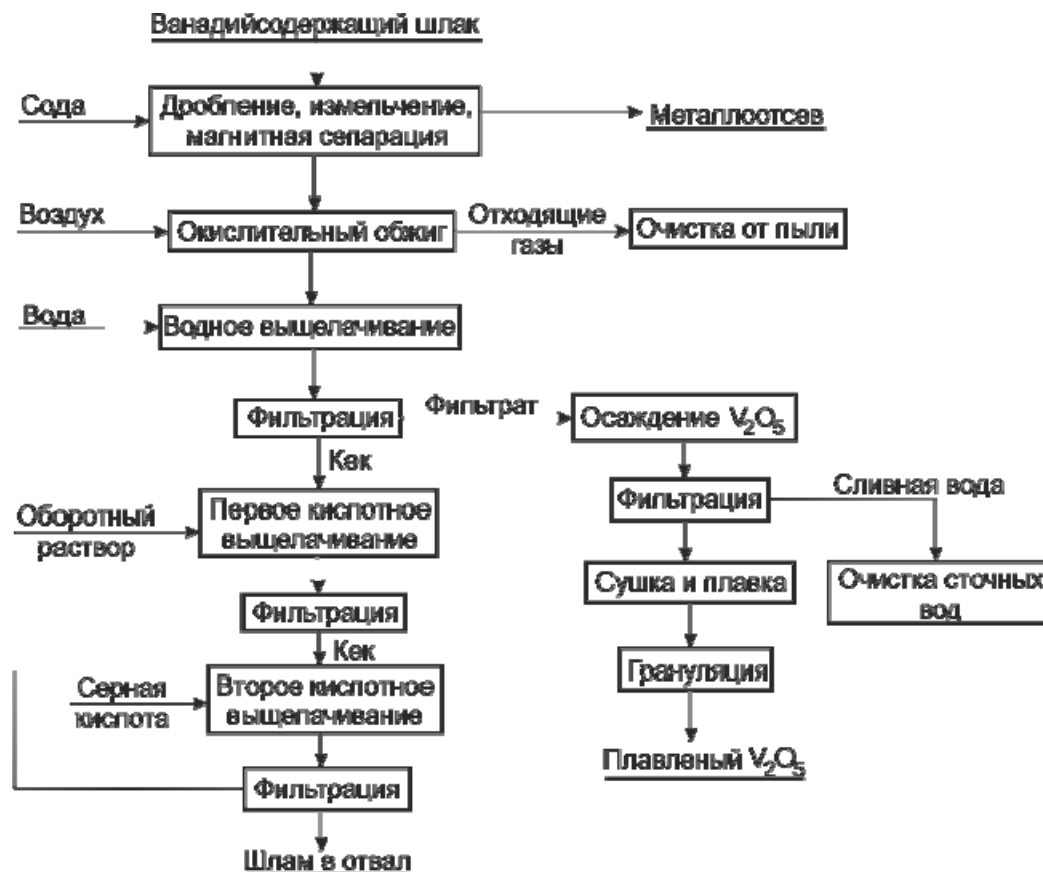


Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема переработки конвертерных шлаков с использованием соды [14]

Основной задачей подготовки шлака к обжигу является обеспечение заданного гранулометрического состава шлака, максимальное отделение от шлака металлического железа и введение в шлак расчетного количества кальцинированной соды. Поэтому шлаки дробятся, измельчаются сначала в шаровых мельницах, затем в трубчатых мельницах до 0,15 мм и подвергаются магнитной сепарации. Одновременно с загрузкой шлака в трубчатую мельницу подается кальцинированная сода в количестве 7...10 % от массы шихты для образования в процессе обжига водо- и кислоторастворимых форм ванадия.

Оптимальная температура обжига 730...800 °С. При этом степень вскрытия достигает 87 %, в том числе в виде водорастворимых солей – 50 %. Сначала огарок подвергают выщелачиванию водой в реакторах при Ж : Т = 5, температуре 40...50 °С в течение 10 мин, а затем, после предварительной фильтрации, кек обрабатывают сначала кислыми оборотными растворами с содержанием V_2O_5 меньше 5 г/л, а затем 6...8 %-ным раствором серной кислоты. Ванадиевые растворы водного выщелачивания и первой кислой промывки подвергаются гидролизу при температуре 95...100 °С и содержании кислоты 0,6...0,8 %. После осаждения пентаоксид ванадия фильтруется и отправляется в плавильное отделение. При этом сквозное извлечение не превышает 67...70 %.

Недостатки содовой технологии:

- загрязнение водного бассейна соединениями натрия, что исключает возможность создания оборотного цикла;
- низкое качество технического пентаоксида ванадия;
- низкая степень извлечения;
- необходимость использования ванадиевого шлака с содержанием CaO менее 1,5 %;
- сухое измельчение шлака, обуславливающее потери ценного компонента в виде пыли и ухудшающее условия труда обслуживающего персонала.

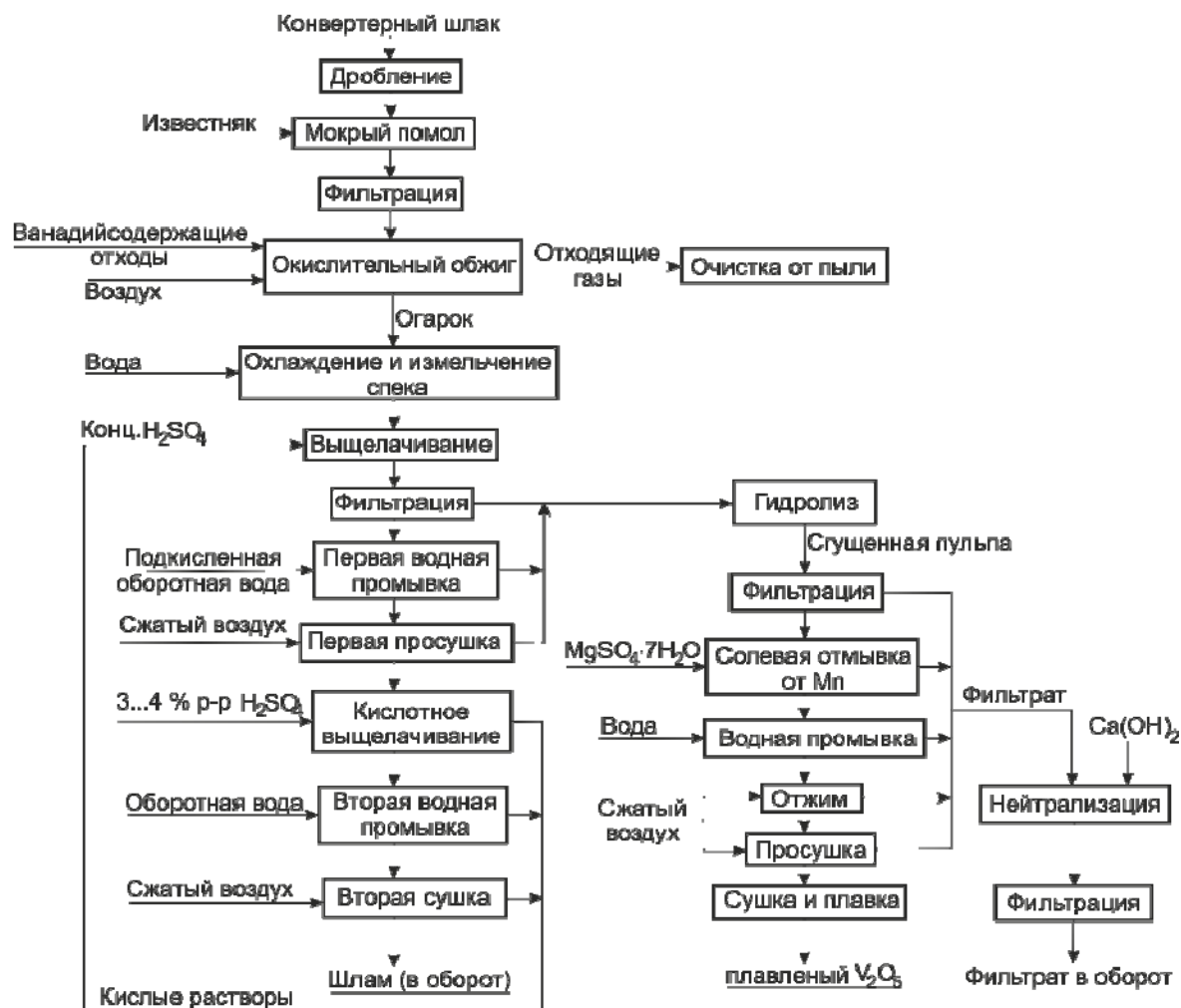


Рисунок 3 – Принципиальная технологическая схема переработки ванадийсодержащих конвертерных шлаков с использованием известняка [14]

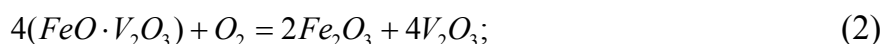
За рубежом по содовой технологии проводят только одно водное выщелачивание, а гидролиз осуществляют в присутствии солей аммония. Это позволяет улучшить качество продукта, однако все остальные недостатки присущи и зарубежным вариантам содовой технологии. Кроме того, ванадий, вскрытый для кислотного дополнительного извлечения, способен мигрировать из отвалов, загрязняя окружающую среду.

Наиболее перспективной в настоящее время является известково-сернокислотная технология, реализуемая на ОАО «Ванадий-Тула». Подготовка шлака к обжигу включает дробление и мокрый помол смеси шлака с известняком для уменьшения пылеобразования до крупности не более 0,1 мм. Смешивание шлака с известняком позволяет исключить загрязнение водного бассейна в отличие от использования соды. Дозирование известняка к

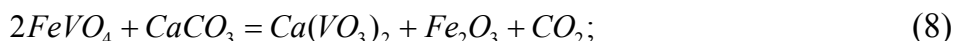
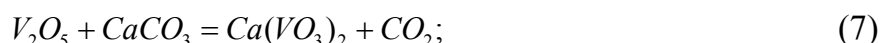
шлаку происходит в строго определенной пропорции (по величине кальциевого модуля CaO/V_2O_5). Для улучшения условий труда в печь подается влажная шихта вместо сухой.

Известково-сернокислотная технология предполагает окисление дисперсного железа, разрушение соединений со структурой шпинели и образование простых и сложных ванадатов в интервале температур 800...860 °С по следующей схеме [2,5]:

I стадия (температура 400 °С и выше) – окисление дисперсного железа, разрушение соединений со структурой шпинели и окисление низших оксидов железа, ванадия, марганца, образование ванадата железа $FeVO_4$:



II и III стадии (температура 600...700 °С и выше) – взаимодействие пента-оксида диванадия с известняком и другими оксидами с образованием ванадатов различных металлов, параллельно при температуре 600...650 °С разложение известняка, взаимодействие первичных ванадатов с известняком и оксидом кальция:



Обожженную шихту охлаждают водой и затем измельчают в стержневой мельнице. Выщелачивание огарка осуществляют в два этапа: первый – активное слабокислотное выщелачивание при температуре 50...60 °С, pH = 2,5...3,4, Ж : Т = 3, а затем доизвлечение ванадия на фильтре путем промывки кека 3...4 %-ным раствором серной кислоты. После промывки отвальный шлам отправляют в шламонакопитель или на повторную переработку. С целью повышения качества производимого пентаоксида ванадия ванадийсодержащие растворы слабокислотного выщелачивания подают на гидролиз, а кислые растворы возвращают в начало процесса активного слабокислотного выщелачивания. Гидролиз ванадийсодержащих растворов ведут при температуре 98...99 °С, pH ≈ 1,5 в течение одного часа. Полученный осадок фильтруют, при необходимости отмывают от ионов марганца в слое на фильтре, сушат, плавят и получают товарный продукт. Сливную воду нейтрализуют известковым молоком и возвращают в оборот.

Экологически более чистая известково-сернокислотная технология имеет следующие преимущества:

- использование отработанных технологических растворов в обороте;
- применение мокрого помола, исключаящее загрязнение окружающей среды пылью;

– более высокое извлечение ванадия (80 % и более) и качество пентаоксида ванадия (90...93 % V_2O_5);

– автоматизированные системы подготовки шихты к обжигу, выщелачиванию и фильтрации;

Таким образом, применение известковой технологии для утилизации техно-генных ванадийсодержащих отходов более целесообразно в сравнении с содовой технологией.

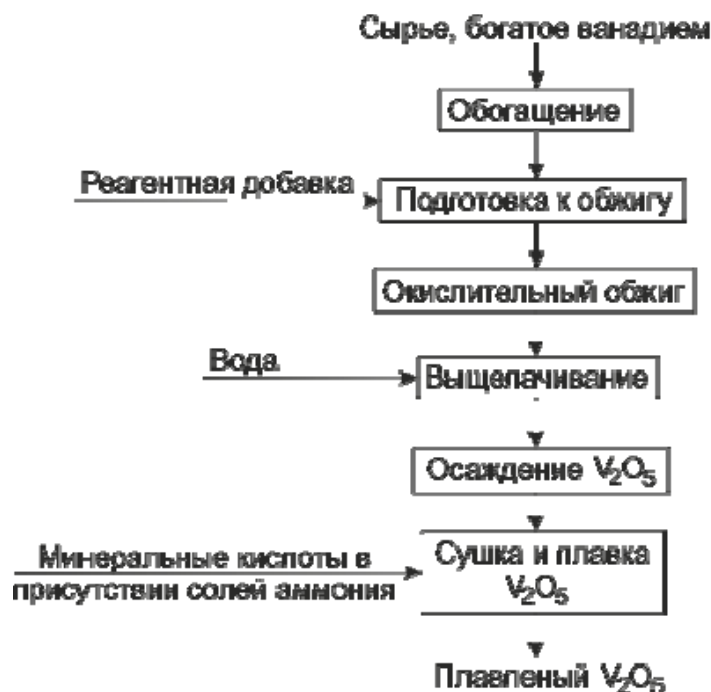


Рисунок 4 – Принципиальная технологическая схема гидрометаллургической переработки сырья с высоким содержанием ванадия [13]

Вторым способом является гидрометаллургический, при котором ванадий извлекают химическим выщелачиванием из обожженных титаномагнетитовых и ильменит-магнетитовых концентратов (рис. 4). Данный метод предъявляет серьезные требования к качеству перерабатываемых руд: они должны обладать высоким содержанием ванадия, а также низким содержанием ряда примесей, – и обеспечивает извлечение в готовый продукт 65...70 % ванадия. На долю этого способа приходится 20...25 % мирового производства ванадия. По данной технологии производство осуществляли на трех основных предприятиях: «Rhovan» и «Vantech» (ЮАР) и «Win-dimurra» (Австралия), контролируемых швейцарской компанией «Xstrata AG». В связи с экономической неэффективностью в начале 2003 г. было закрыто предприятие «Windimurra». В начале 2004 г. было закрыто предприятие «Vantech» в связи с выработкой эксплуатируемого месторождения [4].

Третье направление – переработка вторичных материалов техногенного происхождения, таких как отработанные ванадийсодержащие катализаторы, нефтяные остатки, нефтяной кокс, асфальтиты, зола от сжигания мазута, шлаки феррофос-форного производства, отходы переработки уран-ванадиевых руд и др. Извлечение ванадия при этом осуществляется по разным гидрохимическим технологиям, которые используют производители из США: компании «Gulf Chemical & Metallurgical Corp.», «Shieldalloy Metallurgical Corp.» (Metallurg Inc.). «Kerr-McGee Chemical Corp. CS Metals», «International Uranium Corp.», а также «Orbit Metallurgical Ltd.» (Великобритания), «Kashima-Kita Kyoda Hatsuuden», «Shinko Chemical Company», «Taiyo Koko Co. Ltd.» (Япония) [4].

Развитие технологий извлечения ванадия из вторичных материалов в США и Великобритании обусловлено, прежде всего, отсутствием в этих странах необходимой рудной базы ванадийсодержащего титаномагнетитового сырья. Кроме того, оказывает свое влияние и наличие большого количества отходов других производств с высоким содержанием ванадия (до 50 %), а также жесткие экологические требования и высокие платежи за загрязнение окружающей среды. На долю третьего направления приходится около 10 % производимого ванадия. В настоящее время оно является наиболее дорогостоящим, однако с каждым годом методы переработки техногенного сырья совершенствуются и постепенно стоимость получаемого с их помощью пентаоксида ванадия приближается к стоимости продукта, выпускаемого по традиционным технологиям.

Выводы. Существующие способы и схемы переработки техногенного сырья в нашей стране и за рубежом позволяют перерабатывать отходы с высоким и низким содержанием ванадия. Перспективным направлением должна стать совместная переработка конвертерного шлака с использованием вторичных ванадийсодержащих ресурсов, которая позволит увеличить степень утилизации отходов и производить из отходов товарную продукцию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рабинович Е. Российский ванадий. Производство. Потребление. Перспективы / Е. Рабинович, Б. Гринберг // Национальная металлургия. – 2002. – № 1. – С. 9-15.
2. Коровин С. С. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология: [учебник для вузов] / С. С. Коровин, Д. В. Дробот, П. И. Федоров. – В трех книгах. Книга II. – М.: МИСИС, 1999. – 464 с.
3. Рабинович Е. Области применения ванадия / Е. Рабинович, Б. Гринберг // Национальная металлургия. – 2002. – № 2. – С. 33-36.
4. Черноусов П. И. Ванадий: производство, потребление, структура рынка / П. И. Черноусов, И. Н. Монахов // Снабженец – 2005. – № 11 (461). – С. 124-129.
5. Извлечение ванадия и никеля из отходов теплоэлектростанций / Т. П. Сирина, В. Г. Мизин, Е. М. Рабинович [и др.] – Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 237 с.
6. Тенденции и перспективы вовлечения в промышленный оборот ванадийсодержащих отходов топливно-энергетического комплекса / А. А. Фофанов, Е. М. Рабинович, В. В. Стрелков [и др.] // Химия, технология и промышленная экология неорганических соединений: сб. науч. тр. – 2001. – Вып. 4.
7. Новое ванадийсодержащее сырье – зола от сжигания нефтеводяных эмульсий / Е. М. Рабинович, А. А. Фофанов, О. В. Фролова [и др.] // Химия, технология и применение ванадия: тезисы докл. VIII Всерос. конф. – Чусовой, 2000. – С. 20.
8. Исследование процесса извлечения ванадия из конверторных шлаков / Т. Н. Грейвер, Е. М. Рабинович, В. Л. Уголков [и др.] // Металлургические технологии и экология: тезисы докл. конф. – Санкт-Петербург, 2000. – С. 31.
9. О повышении эффективности переработки высокоизвестковых ванадиевых шлаков / Г. Б. Садыхов, К. Н. Мерзляков, В. А. Резниченко и др. // Стратегия использования и развития минерально-сырьевой базы редких металлов России в XXI веке: межд. симпозиум (5-9 октября 1998 г, г. Москва). – М.: РИЦ ВИМС, 1998. – С. 347-348.
10. Извлечение ванадия из вторичного сырья / И. П. Смирнов, Г. А. Смольная, К. М. Смирнов [и др.] // Химия, технология и применение ванадия: тезисы докл. VIII-ой Всерос. конф. – Чусовой, 2000. – С. 120.
11. Амирова С. А. Теоретические основы окисления ванадиевых шпинелей и шлаков / С. А. Амирова. – Пермь: ПГТУ, 1999. – 130 с.
12. Технология переработки высокоизвестковых ванадиевых шлаков / Г. Б. Садыхов, В. А. Резниченко, Е. М. Рабинович [и др.] // Химия, технология и применение ванадия: тезисы докл. VIII-ой Всерос. конф. – Чусовой, 2000. – С. 113.

13. Химия и технология редких и рассеянных элементов / *П. С. Киндяков*, Б. Г. Коршунов, П. И. Федоров, И. П. Кисляков. – М.: Высшая школа, 1976. – 319 с.
14. Совершенствование технологии производства ванадия / *С. Н. Подвиженский*, Г. Б. Садыхов, В. А. Резниченко [и др.] – М.: ЦНИИЭИцветмет, 1983. – 460 с.

Стаття надійшла до редакції 16.06.2011 р.
Рецензент, проф. В.П. Грицай