

УДК 622.7

Л.В. СКЛЯР, канд. техн. наук

(Украина, Кривой Рог, Государственное ВУЗ "Криворожский национальный университет")

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВАНАДИЯ И АЛЮМИНИЯ ИЗ ШЛАКОВ И ШЛАМОВ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. Переработка твердого топлива связана со значительным выходом минеральных отходов. На многих тепловых электростанциях выход золы и шлака превышает 1 млн. т. в год. Длительное время считалось, что минеральные компоненты твердого топлива являются балластом при его переработке, поэтому отходы направлялись в отвалы, что влекло за собой рост объемов золоотвалов, сооружение которых связано с отчуждением пахотной земли, требовало больших капитальных затрат и нарушало экологический природный баланс.

Анализ исследований и публикаций. Зола и шлак образуются в результате термохимических превращений неорганической части топлива (мазут, газ, уголь, сланец) и различаются по химико-мицралоогическому составу, физико-механическим свойствам в зависимости от вида топлива и его происхождения [1-6].

Исследования велись в направлении разделения минеральных компонентов по плотности, включающие:

- гравитационный анализ в тяжелых средах;
- механический способ разделения в пульсационной машине в водной среде;
- отсадочную машину с подвижным решетом;
- разделение шлаков и шламов по гидравлической крупности и плотности в поле центробежных сил; а также разделения по магнитным свойствам и по электропроводности.

-

Постановка задачи. Целью данной работы было изучение возможности вскрытия ванадийсодержащих и алюмосодержащих продуктов с дальнейшим получением чистых V_2O_5 и Al_2O_3 .

Изложение материала и результаты. Топливные шлаки и золы получаютс из минеральных веществ, остающихся при сжигании каменного и бурого угля, торфа, прочих сланцев и жидкого топлива топках электростанций, фабрик, заводов.

Эти продукты чаще всего представляют собой рыхлую воду с зернами различных размеров, реже плотные оплавившиеся и лишь частично спекшиеся пористые куски шлака.

В их составе можно выделить три группы веществ: кристаллическое, стекловидное, органическое.

Кристаллическое вещество представлено первичными минералами вещества топлива (магнетит, гематит, кварц) и новообразованиями, полученными в топочном процессе (силикаты, алюминаты).

В топочных процессах происходит ряд превращений, которые не успевают завершиться до наступления равновесного состояния. Продуктом такого незавершенного равновесия является стекловидная фаза. Разнообразие стекловидных фаз сводится к четырем видам, отличающиеся цветом и показателем преломления: А – бесцветная, В – желтая, С – бурая, Д – черная. Зола одной ТЭС содержит несколько стекловидных составляющих с преобладанием, одной из них. В этих продуктах содержится обычно то или иное количество частичек несгоревшего топлива (от единичных продуктов по 30-40%). При удовлетворительном течении процесса и высокой реакционной особенности топлива их количество невелико. Несгоревшее топливо отлично от исходного и находится в виде кокса и полукокса с малой гигроскопичностью. Перечисленные выше фазово-минералогические составляющие являются основными для золы топлив.

В изучении вещественного состава золошлакового материала применялись методы гравитационного, гранулометрического, химического, спектрального, оптического, термического и других анализов.

Термический анализ показал, что шлаки крупностью 0,5-0мм представлены в основном углем, магнетитом и фаялитом. В пробе есть кристобалиты, сфен (титанит). Кроме того, в пробе присутствуют минералы не дающие энергоэффектов на кривой ДТА, это может быть полевой шпат типа ортоклаза и фосфаты.

Для оптического анализа золошлакового материала характеризующегося большой неоднородностью вещественного состава, необходимо предварительное выделение однородных фаз в отдельные фракции, что обеспечит более полную диагностику состава. Исследуемый золошлаковый материал после разделения по классам крупности направлялся на гравитационный анализ. Результаты гранулометрического анализа приведены в таблице.

Гранулометрическая характеристика шлаков, %

Класс крупности, мм	Выход	V	Sc	Pb	Ti	Zr
+0,5	6,0	0,03	0,003	0,005	0,1	0,01
-0,5+0,25	5,3	0,03	–	–	0,1	0,01
-0,25+0,16	9,5	0,03	–	–	0,1	0,01
-0,16+0,07	33,1	0,04	–	–	0,1	0,01
-0,07+0,04	13,0	0,03	–	–	0,1	0,01
-0,04	33,1	0,04	0,003	0,005	0,1	0,01
Итого	100,0	0,03	0,003	0,005	0,1	0,01

Данные таблицы свидетельствуют о том, что проба шлаков в основном, представлена классом 0,16-0мм, выход которого составил 79,2%. Основными элементами, концентрация которых достигает десятые и сотые доли, являются: ванадий, скандий, свинец, хром, титан, цирконий.

Все классы крупности представлены одним фазово-минералогическим составом, но относительное содержание их в разных классах существенно отличается. Исключение составляет класс крупности – 0,5 мм, в котором отсутствуют частицы несгоревшего угля. Этот класс состоит из стекловидных обломков темно-бурого и желтого цвета, небольшого количества черных шариков и обожженного глинистого вещества. Обломки темного стекла неправильной угловатой формы, иногда в виде столбиков и пластинок. Цвет стекла изменяется от бурого, почти черного до зеленовато-коричневого. Тонкие сколы прозрачны. Желтое стекло находится в виде остроугольных, прозрачных обломков. Преобладает стекло темного цвета. По показателю преломления эти стекла относятся к железистым (типа к FeSi_3O_8 и $\text{NaFeSi}_3\text{O}_8$). Кусочки обожженного глинистого вещества светло-серого и буровато-серого цвета без угловатых очертаний, на некоторых видны ошлакования. Иногда глинистое вещество содержит мельчайшие включения черного цвета. В этой фракции встречаются единичные зерна магнетита, гематита, пирротина.

Тяжелая фракция ($> 2800 \text{ кг/м}^3$) из-за малого выхода выделялась из объединенной пробы всех классов крупности. В основном она состоит из черных магнитных шариков и хромита. У одних шариков гладкая блестящая поверхность, у других шероховатая матовая. На поверхности 10% шариков наблюдаются корочки гематита. Гематит встречается и отдельными зернами. Небольшое количество бесцветных шариков содержит вкрапленность магнита. Хромит присутствует в виде черных блестящих октаэдров размером 0,2-0,1 мм. Магнетит встречается как в виде самостоятельных оплавленных шариков и не оплавленных частиц, так и в виде тонкой вкрапленности в другие минералы и фазы. В небольшом количестве в этой фракции отмечаются фаялит, титанит, в единичных знаках силлиманит, лейкокосенильменит, гидроксиды железа.

Средняя фракция (2600-2800 кг/м^3) состоит из обломков стекла темно-бурого и желтого цвета, зерен кварца и шариков различного цвета. Черные шарики как магнитные, так и немагнитные. Кварц представлен зернами неправильной формы, имеющими стеклянный блеск. Следует отметить, что средняя фракция класса крупности $-0,5+0,25\text{мм}$ состоит в основном из обломков стекла, в остальных классах крупности преобладают шарики разного цвета, также как и в тяжелой фракции. Кроме того в небольших количествах встречается ангидрит, кальцит. Все фазы загрязнены вкрапленностью магнетита и угля.

Большую часть легкой ($< 2600 \text{ кг/м}^3$) фракции составляют частицы несгоревшего угля и шарики различного цвета, кусочки несгоревшего угля претерпели изменения разной степени: от плотных, матовых, твердых до блестящих, округлых и мягких, разрушающихся при легком надавливании.

Больше всего несгоревшего угля находится в классе крупности $-0,25+0,16$ мм. Шарики черные, бесцветные и слегка окрашенные, прозрачные и непрозрачные, полные и заполненные. Они сходны с шариками других фракций. Наблюдаются также окатанные гранулы неправильной формы, непрозрачные, матовые, светло-серого цвета. Эти зерна часто содержат включения магнетита и угля. Тридимит представлен в виде бесцветных или дымчатых обломков, имеющих стеклянный блеск. Встречаются зерна гипса и полевого шпата.

Стекловидные шарики и обломки, входящие в состав всех фракций, имеют различные показатели преломления, а, следовательно, и состав. Согласно показателям преломления, стекловидная фаза состоит из стекол полевошпатового, кварцевого и железистого составов, железистого кордиерита и кристобалита.

Указанные стекла имеют близкие физико-механические свойства: плотность – $2550+2650$ кг/м³, твердость – $5+7,5$, удельная магнитная восприимчивость (диаманитон) – $(0,46-0,92) \cdot 10^{-6}$ см³/г.

Раскристаллизованные минералы: железистый кордиерит – $(6-24) \cdot 10^{-6}$ см³/г в зависимости от содержания железа 2-8,5%; титанит – $\rho = 3300-3600$ кг/м³; удельная магнитная восприимчивость $(4,4-4,7) \cdot 10^{-6}$ см³/г; 2% магнетит – $\rho = 4800-5200$ кг/м³ удельная магнитная восприимчивость – $0,142-1,02$ см³/г; 5%.

Анализ результатов показал, что преобладающими по химическому составу компонентами являются оксиды кремния, алюминия и железа. Щелочных относительно небольшое количество, преобладает калий над натрием. Оксид кремния частью представлен кварцем и его модификациями, в состав которых входят также CaO, MgO, щелочи и частично Al₂O₃ и Fe₂O₃.

В золошлаках наиболее ценными являются ванадий, содержание которого составляет 0,04% и скандий – 0,002%. Иттрий, никель, германий, хром и титан рассматриваются как попутные продукты.

В результате изучения вещественного состава золошлакового материала установлено, что разделения шлаков на мономинеральные фракции достичь невозможно. Это объясняется спецификой шлакового материала, химической неоднородностью компонентов, их взаимным приплавлением, наличием пузырьков газа внутри шариков стекла, вкрапленностью магнетита и угля в другие фазы и минералы.

На исследование вещественного состава поступило две пробы отходов сжигания жидкого топлива Киевской ТЭС. Первая проба с содержанием 4,6% V₂O₅ светло-желтого цвета с белыми пятнами, вторая проба бурого цвета с содержанием 21,1% V₂O₅.

Обе пробы представлены преимущественно тонкодисперсным карбонатно-глинистым материалом, частично уплотненным в довольно крепкие куски неправильной формы. В тонкодисперсной массе хорошо видны зернышки гематита, кварца, гидроксидов железа и черные легкие включения сажистого

вещества. Под микроскопом установлено наличие обломочных (0,05-0,1 мм) и дисперсных частиц, карбонатов, стекла, глинистых минералов и гидроксидов железа. Зернистый материал в тонкодисперсной массе распределен неравномерно.

Термический анализ показал, что в составе первой пробы есть кальцит, гипс, гематит, небольшое количество извести и органические вещества; в составе второй пробы – гипс, небольшое количество извести, а также органические вещества.

На основании данных химического, рентгенофазового, термического и оптического анализов выполнен расчет минерального состава шламов ТЭС.

Изучение вещественного состава шламов жидкого топлива Киевской ТЭС показало, что они представлены на 68-94% тонкодисперсным материалом крупностью менее 0,04мм, состоящим из кальцита, гипса, гидроксидов железа и глинистых минералов.

Ванадий в шламах находится в виде V_2O_5 , дисперсные (около 0,005-0,001мм) частицы которого запыляют другие минеральные фазы, в основном гидроксиды железа.

Исследования по гидрометаллургической переработке проводились на пробах, полученных после механического обогащения.

Технологическая схема химического обогащения ванадийсодержащих продуктов включала: подготовку шихты, которая состояла из шлама и поваренной соли; спекание шихты, измельчение спеки, выщелачивание водой и серной кислотой, фильтрацию и промывку остатка.

Исследование по спеканию шихты проведены в интервале температур 800-850⁰С. Время обжига 1 час. Водное выщелачивание проводилось в следующих параметрах: отношение твердого к жидкому (Т:Ж) равно 1:3 – 1:4, температура 20-25 °С. Выщелачивание серной кислотой проводилось при отношении Т:Ж 1,3:1,4, массовая доля серной кислоты в жидкой фазе 5-8%.

Наибольшее извлечение получено при температуре 800 °С. При этом в случае водного выщелачивания получают растворы с массовой концентрацией V_2O_5 – до 16 г/дм³; при кислотном выщелачивании до 33 г/дм³ V_2O_5 . Для выделения ванадия из растворов можно рекомендовать его осаждение в виде гидротированной V_2O_5 путем гидролиза раствора.

При соблюдении оптимальных условий может быть осаждено более 99% V_2O_5 .

Для получения особо чистых ванадиевых продуктов ванадий необходимо осаждать хлоридом аммония из щелочных растворов.

Технологическая схема химического обогащения алюминий содержащего продукта включала: подготовку шихты, которая состояла из шлака и известняка, спекание шихты, доизмельчение спека, агитационное выщелачивание алюминия раствором соды, отделение твердого осадка от алюминатного раствора с возможностью последующей его переработке на глинозем.

Для обеспечения высокого извлечения алюминия отношение $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ составило 1,6. Исследования по спеканию шихты проведены при температуре 1300 °С. Содовое выщелачивание проводилось при следующих параметрах $T:Ж = 1:4$, массовая концентрация Na_2CO_3 в растворе на выщелачивание 100-120 г/дм³.

Лучшие показатели по извлечению алюминия получены при температуре 65 °С. Переработка алюминатных растворов (обескремнивание и карбонизация) в данном случае аналогична переработке по стандартным схемам.

Таким образом, на основании проведенных исследований по гидрометаллургической доводке продуктов механического обогащения можно сделать следующие выводы:

- извлечение ванадия из продуктов механического обогащения шламов можно проводить спеканием с поваренной солью;
- определены режимы процесса извлечения ванадия (800 °С, время обжига 1ч; параметры выщелачивания $T:Ж = 1:3$ массовая концентрация серной кислоты 80 г/дм³, время агитации 1 ч);
- извлечение ванадия в оптимальном режиме составило 72%;
- переработку алюминий содержащих продуктов можно проводить бесщелочным методом путем спекания с известняком;
- определены режимы процесса извлечения алюминия ($t = 1300$ °С время обжига 1час, параметры выщелачивания $T:Ж = 1:3$, массовая концентрация соды в растворе на выщелачивание 120 г/дм³, время агитации 30мин.);
- извлечение алюминия составило – 50%;
- гидрометаллургическая переработка шламов и шлаков ТЭС позволит расширить сырьевую базу для получения чистых V_2O_5 и Al_2O_3 .

На основании выполненных поисковых исследований были разработаны технологические схемы по обогащению шлаков ТЭС, работающих на твердом и жидком топливе. В плане разработки технологии обогащения золошлаков Зеленодольской ТЭС проведены исследования химического и минералогического составов отходов сжигания твердого топлива. Основная масса отходов состоит из кремнезема – 50% и глинозема – 20%, представляющие собой прочное силикатное соединение в виде стеклообразной фазы, поэтому глинозем механическим путем выделен быть не может, для его извлечения потребуются гидрометаллургические методы.

Выводы и направление дальнейших исследований. Проведенные исследования показали возможность концентрации элементов ванадия и глинозема механическими методами.

Таким образом, при вовлечении в обогащение золошлаков предполагается комплексная технология с получением ванадия и алюминия. На основании проведенных исследований разработана технология обогащения золошлаков, которая включает измельчение, гравитационное разделение в поле центробежных сил на легкую и тяжелую фракции. Тяжелая фракция

направляется на обогащение на высокоинтенсивную сепарацию с получением магнитного и немагнитного продукта. Магнитный продукт после сгущения является сырьем для гидрометаллургического получения ванадия. Из хвостов высокоинтенсивной магнитной сепарации доизвлекается легкая фракция. Необходимость операции магнитного обогащения необходима для обезжелезивания шлака, т.к. железо мешает операции спекания продуктов при подготовке к гидрометаллургическому переделу.

Концентрация элементов, полученных механическими методами обогащения соответствует условиям на сырье, направляемое на гидрометаллургический передел и составляет по Al_2O_3 – 19%, по V_2O_5 – 0,36%. Принципиальная схема получения алюминия из алюмосодержащих продуктов включает в себя шихтования исходного сырья с известняком, спекание полученной шихты, агитационное выщелачивание спека, промывку с выделением алюминия в раствор. Алюминатный раствор подвергается обескремниванию и карбонизации с получением гидроокиси алюминия, операцией кальцинации выделяют чистый алюминий.

Список литературы

1. Состав и свойства золы и шлака ТЭС: Справочное пособие / В.Г. Пантелеев, Э.А. Ларина, В.А. Мелентьев и др. / Под ред. М.А. Мелентьева. – Л: Энергоатомиздат, Ленинградское отд-ние, 1985. – 288 с.
2. Вдовенко М.И. Минеральная часть энергетических углей (физико-химическое исследование). – Алма-Ата: Наука, 1973. – 256 с.
3. Золошлаковые материалы и золоотвалы / В.Г. Пантелеев, В.А. Мелентьев, Э.Л. Добкин и др. / Под ред. В.А. Мелентьева. – М.: Энергия, 1978. – 295 с.
4. Гофтман М.В. Прикладная химия твердого топлива. – М: Metallurgizdat, 1963. – 597 с.
5. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Ванадий. – Вып. 63.
6. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Алюминий.

© Скляр Л.В., 2017

*Надійшла до редколегії 21.09.2017 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. Т.А. Олійник*