

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-миралогическому 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 получают 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.

Спеціальні та комбіновані методи

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:

ванадій, скандій, свинець, хром, титан, цирконій.

Все класи крупности представлені одним фазово-мінералогічним составом, но відносительне вміщення їх в різних класах суттєво відрізняється. Виключення складає клас крупности – 0,5 мм, в якому відсутні частинки неспаленого вугля. Цей клас складається з скловидних обломків темно-бурого і жовтого кольору, невеликої кількості чорних кульок і обожженого глинистого речовини. Обломки темного скла неправильної кулятої форми, іноді в вигляді стовпчиків і пластинок. Колір скла змінюється від бурого, майже чорного до зеленувато-коричневого. Тонкі сколи прозорі. Жовте скло знаходиться в вигляді острокулятих, прозорих обломків. Преобладає скло темного кольору. По показателю заломлення ці скла відносяться до залізистих (типу до FeSi_3O_8 і $\text{NaFeSi}_3\text{O}_8$). Кусочки обожженого глинистого речовини світло-сірого і буровато-сірого кольору без кулятих очертаній, на деяких видні ошлакування. Іноді глинисте речовина містить найменші вміщення чорного кольору. В цій фракції зустрічаються єдиничні зерна магнетита, гематита, пірротина.

Тяжеля фракція ($> 2800 \text{ кг/м}^3$) з-за малої виходу виділялась з об'єдиненої проби всіх класів крупности. В основному вона складається з чорних магнітних кульок і хроміта. У деяких кульок гладка блискуча поверхня, у інших шерохувата матова. На поверхні 10% кульок спостерігаються корочки гематита. Гематит зустрічається і окремими зернами. Неблизьке кількість безбарвних кульок містить вкрапленість магніта. Хроміт присутній в вигляді чорних блискучих октаєдрів розміром 0,2-0,1 мм. Магнетит зустрічається як в вигляді самостійних оплавлених кульок і не оплавлених частин, так і в вигляді тонкої вкрапленості в інші мінерали і фази. В невеликій кількості в цій фракції відзначаються фаяліт, титаніт, в єдиничних знаках силліманіт, лейкокосенільменіт, гідроксиди заліза.

Середня фракція ($2600\text{-}2800 \text{ кг/м}^3$) складається з обломків скла темно-бурого і жовтого кольору, зерен кварца і кульок різного кольору. Чорні кульки як магнітні, так і немагнітні. Кварц представлений зернами неправильної форми, маючими скляний блиск. Слід відзначити, що середня фракція класу крупности $-0,5\text{+}0,25\text{мм}$ складається в основному з обломків скла, в інших класах крупности преобладають кульки різного кольору, так само як і в важкій фракції. Крім того в невеликих кількостях зустрічається ангидрит, кальцит. Всі фази забруднені вкрапленістю магнетита і вугля.

Більшу частину легкої ($< 2600 \text{ кг/м}^3$) фракції складають частинки неспаленого вугля і кульки різного кольору, кусочки неспаленого вугля претерпели зміни різної ступені: від щільних, матових, твердих до блискучих, округлих і м'яких, руйнуються при легкому надавленні. Більше всього неспаленого вугля знаходиться в класі крупности $-0,25\text{+}0,16\text{мм}$. Кульки чорні, безбарвні і легка окрашені, прозорі і непрозорі, повні і заповнені. Вони схожі з кульками інших фракцій. Спостерігаються також окатані гранули неправильної форми, непрозорі, матові, світло-сірого

Спеціальні та комбіновані методи

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 – $2550+2650 \text{ кг/м}^3$, твердость – $5+7,5$, удельная магнитная восприимчивость (диаманитон) – $(0,46-0,92) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$.

Раскристаллизованные минералы: железистый кордиерит – $(6-24) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ в зависимости от содержания железа 2-8,5%; титанит – $\rho = 3300-3600 \text{ кг/м}^3$; удельная магнитная восприимчивость $(4,4-4,7) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$; 2% магнетит – $\rho = 4800-5200 \text{ кг/м}^3$ удельная магнитная восприимчивость – $0,142-1,02 \text{ см}^3/\text{г}$; 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 Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

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% V_2O_5 светло-желтого цвета с белыми пятнами, вторая проба бурого цвета с содержанием 21,1% V_2O_5 .

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 0,04 мм, состоящим из кальцита, гипса, гидрооксидов железа и глинистых минералов.

Ванадий в шламах находится в виде V_2O_5 , дисперсные (около 0,005-0,001 мм) частицы которого запыляют другие минеральные фазы, в основном гидрооксиды 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 проведено в интервале температур 800-850 °С. 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 $CaO:Al_2O_3$ составило 1,6. Исследования по спеканию шихты проведены при температуре 1300 °С. Содовое выщелачивание проводилось при следующих параметрах Т: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 гидрометаллургии

Збагачення корисних копалин, 2017. – Вип. 67(108)

Спеціальні та комбіновані методи

лургической 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 Т: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 Т: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 V₂O₅ и Al₂O₃.

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 обезжелезничивания 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

перedel 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 гидрооксида 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.

© Склад Л.В., 2017

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