

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

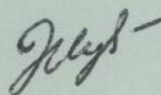
На правах рукопису

Жуковський Тимофій Федорович

ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРОБКА
ТЕХНОЛОГІЙ ОТРИМАННЯ ВАНАДІЄВОЇ ПРОДУКЦІЇ
ІЗ ЗОЛЬНИХ ЗАЛИШКІВ ТЕЦ ТА ДРЕС

05.17.01 - технологія неорганічних речовин

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук



Харків - 1996



067,596
Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Державному науково-дослідному та проектному інституті по захисту навколишнього середовища та використанню вторинних ресурсів "Енергосталь"

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Слотвінський-Сідак Микола Петрович

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Тошинський Володимир Ілліч
кандидат технічних наук
Самойленко Віктор Іванович

Провідна організація: Державний науково-дослідний та
проектний інститут "Діпросталь",
Міністерство промисловості України,
м.Харків.

Захист дисертації відбудеться "12" грудня 1996 р. о 12 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 02.09.10 у Харківському державному політехнічному університеті (310002, м.Харків-2, МСП, вул. Фрунзе, 21)

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Харківського державного політехнічного університету.

Автореферат розісланий "11" листопада 1996 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Гринь Г.І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Ванадій належить до широко розповсюджених і відносно недорогих, порівняно з молібденом, вольфрамом та ніобієм, легуючих елементів, завдяки чому він посів надійне місце в кольоровій та чорній металургії.

Основним джерелом ванадію в державах СНД, зокрема в Російській Федерації, є титаномагнетитові руди Качканарського родовища, де вміст оксиду ванадію (V) складає 0,14-0,17%.

Подібних руд в Україні немає, а руди Керченського родовища, яке є потенціальним джерелом ванадієвої продукції, характеризуються низьким вмістом ванадію (майже 0,07% V_2O_5) і високим вмістом шкідливих сполук фосфору, миш'яку та сірки, що забруднюють рудний концентрат.

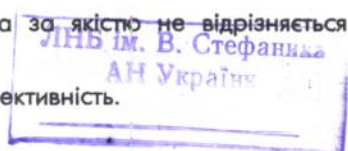
Перспективною і найбільш доступною ванадієвою сировиною є тверді продукти спалювання (ТПС) вуглеводневої сировини на теплових електростанціях (ТЕС). Вміст в них оксиду ванадію (V) складає, в середньому, 5-15%, у деяких пробах досягає навіть 30%. За останні роки в Україні зольні залишки ТЕС почали застосовувати для прямого легування сталі і одержання лігатур.

Велика частина оксиду ванадію (100-500 т/рік) з твердими продуктами спалювання мазуту на ТЕЦ та ДРЕС скидається до шламонагромаджувачів, де поступово безповоротно утрачається, забруднюючи навколишнє середовище високотоксичними сполуками ванадію та нікелю.

У зв'язку з цим виникло завдання створення на Україні технологій переробки ванадійвмісних зольних залишків, що дасть можливість не тільки отримати цінний легуючий матеріал, але й покращити екологічне становище в районі теплових електростанцій.

Мета роботи. Розробка технологій переробки твердих продуктів спалювання мазутів на теплових електростанціях з отриманням ванадієвої продукції, які забезпечуть:

- ступінь добування ванадію з ТПС на рівні 80-90%;
- застосування не дефіцитних і не дорогих реагентів при низькій питомій витраті;
- отримання ванадієвої продукції, яка за якістю не відрізняється від найкращих зарубіжних зразків;
- екологічну безпеку і економічну ефективність.



Досягнення поставленої мети в роботі потребувало вирішення таких задач:

- дослідження фізико-хімічних властивостей та фазового складу зольних залишків;
- вивчення процесу випалу ТПС з кальційвмісною добавкою у відновно-окислювальній атмосфері;
- вибору реагенту для гідрохімічного розкриття (переведення ванадію у розчинні сполуки) ТПС, випалених з вапняком;
- дослідження процесів вилужування ТПС та осадження ванадію з розчинів;
- розробки оптимального складу шихти та дослідження процесу спікання на дослідній установці;
- визначення можливості використання процесів у промислових умовах та впровадження розроблених технологій у виробництво;
- оцінки ефективності нових технологій.

Об'єкти і методи дослідження. Вихідними матеріалами для досліджень послужили речовини та реактиви марок "Ч", "ЧДА" та "ХЧ".

Синтезовані метаванадати кальцію, алюмінію, заліза, нікелю та пірованадату кальцію, що використовані в цих дослідженнях, отримували твердофазовим методом. Для ідентифікації утворюваних сполук застосовували ІК-спектроскопічний та рентгенофазовий аналізи.

Для досліджень фазового складу проб вихідних речовин, продуктів реакцій та осадів застосовували термогравіметричний, ІК-спектроскопічний та рентгенофазовий методи аналізу.

Дисперсний склад ТПС та шихти оцінювали методами ситового аналізу і рідинної седиментації.

Дослідження мікроструктури зольних залишків, форми та розміри частинок перевіряли методами оптичної та електронної мікроскопії з використанням оптичного мікроскопу типу "Ергеваль", структурного аналізатора "Епівквант", а також електронного мікроскопу типу ЕМВ-100Б.

Механічну міцність дослідного агломерату визначали через механічну обробку проби в обертовому барабані відповідно до ГОСТ 15137-77*.

Математичну обробку даних теоретичних та експериментальних досліджень по спіканню ТПС у складі основної шихти проводили на ЕОМ СС-1035.

Наукова новизна роботи:

а) теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено застосування кальційвмісної добавки при відновно-окислювальному випалі зольних залишків ТЕС. Визначені оптимальні технологічні параметри процесу випалу ТПС з вапняком;

б) досліджені фізико-хімічні основи гідрохімічного розкриття ТПС і виконана термодінамічна оцінка реакцій взаємодії карбонату амонію з ванадатами кальцію, магнію, заліза та нікелю. Вивчені кінетика вилужування випалених з вапняком зольних залишків карбонатно-аміачними розчинами, вплив на цей процес присутності сульфату амонію та розчинність у системі $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$;

в) досліджені кінетичні параметри на умови процесу осадження ванадію з розчинів;

г) досліджені та обґрунтовані процеси спікання ТПС у складі основної шихти та виплавки з отриманого агломерату високолегованого ванадієвого чавуну. Розроблено алгоритм розрахунку агломераційної шихти і створено програму для ЕОМ;

д) визначені оптимальні технологічні параметри процесу виплавки ферованадію підвищеної якості з використанням у шихті зольних залишків ТЕЦ та ДРЕС, які спалюють мазут.

Практична цінність роботи.

Розроблена та впроваджена у доменному цеху на Чусівському металургійному заводі (ЧусМЗ) технологія переробки ванадійвмісних відходів ТЕС (золашлаків, золашамів та зол), яка включає їх спікання у складі основної шихти при виробництві ванадієвого агломерату з подальшою його проплавкою у доменній печі і отриманням високолегованого товарного чавуну.

Розроблена та впроваджена у виробництво у феросплавному цеху ЧусМЗ технологія виплавки ферованадію силікоалюмінотермічним способом в електропечі з використанням у шихті золашлаків та зол ТЕС з вмістом більше 10% V_2O_5 .

Розроблена та випробувана у дослідно-промислових умовах на ЧусМЗ нова пірогідрохімічна технологія добування ванадію з твердих продуктів спалювання мазутів на теплових електростанціях.

На захист виносяться:

- результати вивчення основних фізико-хімічних властивостей та фазового складу ТПС;
- наукове обґрунтування застосування кальційвмісної добавки для розкриття ванадію при випалі зольних залишків та результати досліджень з відновно-окислювального випалу останніх з вапняком;
- наукове та експериментальне обґрунтування процесу вилужування випалених с вапняком ТПС карбонатно-аміачними розчинами у присутності сульфату амонію;
- результати дослідно-промислових випробувань вапняно-карбонатно-аміачно-сульфатної технології (ВКАСТ) добування ванадію з ТПС;
- реалізація розробленої технології переробки зольних залишків у складі основної шихти при спіканні ванадієвого агломерату з подальшою виплавою високолегованого товарного чавуну у промислових умовах;
- результати випробувань та реалізація у промислових умовах технології виплавки ферованадію з використанням у шихті зол та золошлаків ТЕС з вмістом 10-30% V_2O_5 .

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи були повідомлені і обговорені: на Всесоюзній нараді "Мало- та безвідходні технології в енергетиці як засіб захисту навколишнього середовища та підвищення ефективності використання палива" (м.Москва, 1984 р.), Всесоюзному науково-технічному семінарі "Скорочення технологічних пилогазових викидів в основних металургійних виробництвах" (м.Москва, 1986 р.), Всесоюзній науково-технічній нараді "Проблеми охорони природи при технічному переозброєнні у чорній металургії" (м.Москва, 1987р.), Всесоюзній нараді з утилізації золошлакових відходів (м.Дагомис, 1990р.), конференції з комплексного використання золошлакових відходів та проблем охорони атмосфери від викидів теплоелектростанцій (м.Дагомис, 1991р.), VII Міжнародній конференції "Хімія, технологія та застосування ванадієвих сполук" (м.Чусове, 1996р.).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 23 наукових праці, з них 3 патенти та 2 авторських свідоцтва.

Обсяг і структура роботи. Дисертація складається з вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку літератури з 116 найменувань та 8 додатків. Роботу викладено на 130 сторінках машинного тексту, включаючи 22 рисунка, 34 таблиці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі досліджень, наукову новизну, практичну спрямованість і коротко викладено основні положення дисертації, які захищаються автором.

У першому розділі, присвяченому огляду літератури, дано коротку характеристику вуглеводневої сировини та продуктів її переробки. Виконано балансову оцінку запасів нафт і кількість в них ванадію. Відзначено перспективність використання ванадієвої сировини для одержання ванадієвої продукції. Дано оцінку запасів ванадію, що надійшли до шламонагромаджувачів України та країн СНД.

Проаналізовано існуючі способи та технологічні схеми переробки ванадійвмісних зольних залишків ТЕС. На основі аналізу літературних джерел та вивчення передового досвіду роботи вітчизняних та зарубіжних підприємств, що виробляють оксид ванадію (V), конкретизовані наукові і прикладні задачі дисертаційної роботи. Визначені основні напрямки удосконалення існуючих та створення нових технологій, що забезпечують високу ступінь добування ванадію з ТПС, отримання продукту високої якості, використання не дефіцитних реагентів за умов їх екологічної безпеки.

У другому розділі приведено результати досліджень фізико-хімічних властивостей та фазового складу твердих продуктів на ТЕС.

Вихідним матеріалом для досліджень стали ванадійвмісні зольні залишки, відібрані на ряді теплових електростанцій. Досліджено їх хімічний склад (таблиця 1).

Таблиця 1 - Середньостатистичний склад зольних залишків ТЕС

Вид зольних залишків	Масовий склад основних компонентів, %								
	V ₂ O ₅	Fe	NiO	CaO	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	S	C, загальн.
Золошлак	31,8	7,5	5,2	7,7	8,5	0,18	1,9	3,2	0,6
"Богата" зола	25,8	7,6	3,4	4,9	10,1	0,6	8,2	6,3	2,5
Золошлам	8,8	19,1	0,6	16,7	2,5	0,1	2,2	2,8	2,5
Зола "винесення"	1,9	3,5	0,45	0,15	0,3	0,45	0,8	3,1	82,9

Вивчено дисперсний склад ТПС. Установлено, що в аналізованих зразках найбільш дрібнодисперсні частинки з медіанними розмірами $d_{50}=4-8$ мкм містяться в золошлаках, а крупнодисперсні ($d_{50}=100-150$ мкм і більше) - у золошлаках та золі "винесення". Вивчені мікроструктура, форма та розмір частинок. Питома поверхня частинок складала 2000-2300 см²/г. Істинна щільність зольних залишків дорівнює 2300-3500 кг/м³. Усереднені значення кутів природного укусу сухих ТПС - 33-38°.

Досліджений фазовий склад ТПС на дифрактометрі ДРОН-3М у СоКа-випромінюванні. Встановлено, що основною рудною складовою золошлаків та "богатої" золи є залізо-нікелевий і залізо-ванадієвий шпінеліди. У золошлаках фаза шпінеліду складає за масою 70-75% при вмісті 30-40% V₂O₅. Частина ванадію зв'язана у бронзи типу MeV₃O₈, MeV₆O₁₅, Me₂V₅O_{13,3}.

У золошлаках установлено наявність мета- і ортованадатів нікелю (NiVO₃ та Ni₄V₂O₇), кальцію (Ca₂V₂O₇) та кристалів гіпсу. Аналогічно, як і в золошлаках, у шламах присутні деякі складові піроксену (FeSiO₃, CaSiO₃).

Рентгенографічний аналіз показав, що зола "винесення" рентгеноаморфна і близька до технічного вуглецю. Вміст у ній вуглецю досягає 80%, а сірки - 3-4%. У золі "винесення" визначені сірчаноокислий ванадій VOSO₄, сульфат заліза - Fe(SO₄)₃ та сульфати інших металів.

Вивчено термічну поведінку досліджуваних фаз за допомогою дериватографа фірми MOM. Визначені ендотермічні та екзотермічні ефекти в інтервалі температур 0-1000°C і дано аналіз процесів, які проходять при нагріванні досліджуваних зразків ТПС.

У третьому розділі викладені результати досліджень нової пірогідрохімічної технології добування ванадію із зольних залишків ТЕС.

В основі розробленої технології ВКАСТ лежить випал ТПС з вапняком та гідрохімічне розкриття випаленої шихти карбонатно-аміачними розчинами у присутності сульфату амонію.

Використання вапняку в технології обумовлено:

- високою його селективністю по відношенню до ванадію;
- виключенням забруднення газів випалювальної печі продуктами розкладу реакційної добавки (хлором та оксидом сірки);
- його низькою вартістю та широким розповсюдженням у природі.

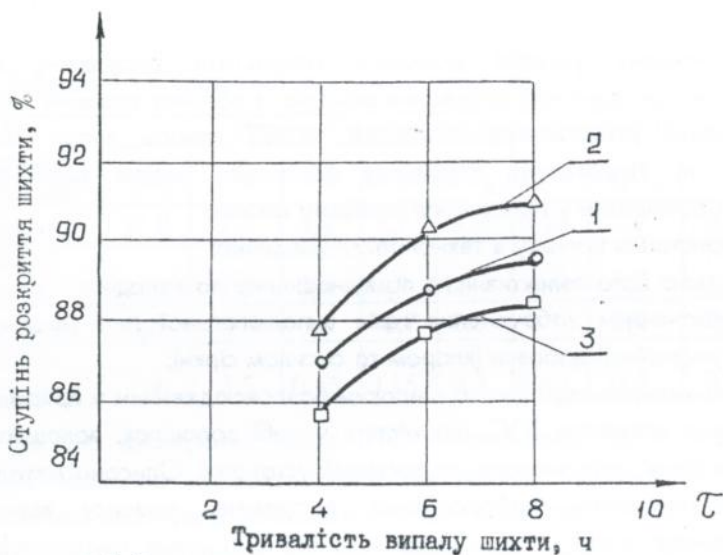
Випал з вапняком ТПС, що містять у собі золошлак, золошлам та золи "винесення", здійснювали на дослідній установці. Описано методику і наведено результати лабораторних досліджень процесу відновно-окислювального випалу ТПС з вапняком. Вивчено вплив температури та тривалість випалу на ступінь розкриття ванадію (рис.1,2). Крупність вапняку і ТПС складала - 0,1мм. Витрата вапняку 1 кг CaCO_3 на 1 кг V_2O_5 у шихті.

Дослідженнями встановлено, що при температурі вищою 500°C окисляється кокс і утворений оксид вуглецю(II), який взаємодіє з оксидами шихти - ванадію, хрому, марганцю, нікелю, переводить їх до нижчої форми оксиду. В умовах поступового підвищення температури (більше 700°C) виникає вигорання вуглецю, підвищується вміст кисню в шихті, і нижчі окисли металів окисляються у вищі. При подальшому підвищенні температури виникає активний розклад шпінеліду, дисоціація вапняку і утворення ванадатів натрію, кальцію, марганцю та інших.

Показано, що реакції утворення ванадатів кальцію та магнію мають перевагу над реакціями утворення ванадатів натрію, марганцю та нікелю.

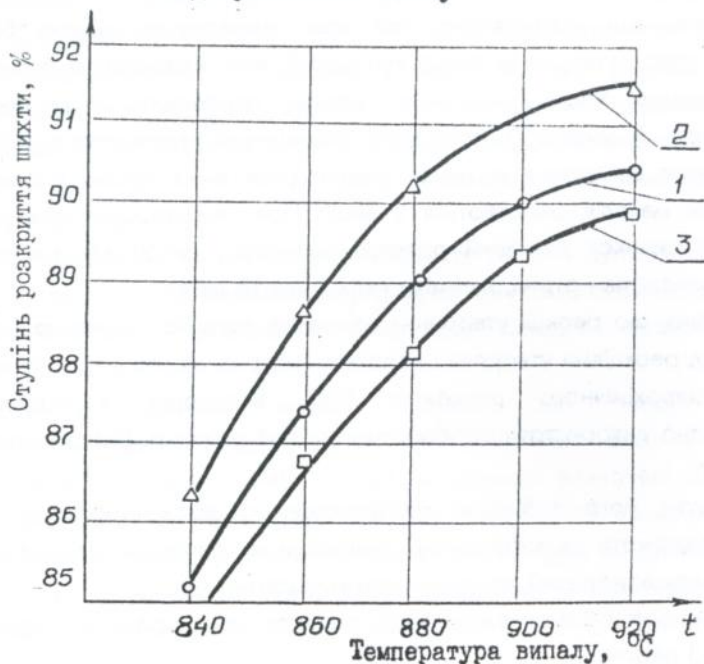
Для гідрохімічного розкриття ТПС, випалених з вапняком, запропоновано використати карбонатно-аміачні розчини. Вибір реагенту обумовлено:

- високою його вибіністю по відношенню до ванадію, що дає можливість одержати не забруднені домішками ванадійвмісні розчини, а з них осаджувати ванадієвий продукт високої чистоти;
- дотриманням вимог екології за рахунок регенерації компонентів (NH_3 та CO_2) реагенту.



1, 2, 3 - при вмісті в залі V_2O_5 відповідно 8, 15, 18%

Рисунок 1 - Залежність ступеня розкриття шихти (ТПС + вапняк) від тривалості випалу



1, 2, 3 - при вмісті в залі V_2O_5 відповідно 8, 15, 18%

Рисунок 2 - Залежність ступеня розкриття шихти (ТПС + вапняк) від температури випалу

Виконана термодинамічна оцінка можливості проходження хімічних реакцій між ванадіймісними компонентами випаленої шихти та вибраним реагентом. Порівняльний аналіз значень енергій Гіббса показав, що термодинамічно можлива взаємодія карбонату амонію з ванадатами магнію та кальцію, а реакція з ванадатами нікелю та заліза практично не проходить (енергія Гіббса позитивна).

У зв'язку з утворенням у розчинах сульфату амонію, аналогічно виконано термодинамічну оцінку можливості хімічних реакцій між $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ та ванадатами. Встановлено термодинамічну можливість їх проходження при незначному виході продуктів.

Для відпрацювання технологічних параметрів розкриття випаленої шихти на стадії вилужування проведено синтез ванадатів твердофазним методом. Вивчено взаємодію синтезованих ванадатів з карбонатно-аміачно-сульфатними (КАС) розчинами. Дослідженнями встановлено, що з підвищенням ступеня карбонізації реагенту, зростає ступінь розкладу ванадатів. Ванадати кальцію та магнію при 60°C і ступені карбонізації 160% розкладається на 78-100%. У розчині карбонату амонію сульфат амонію практично не впливає на ступінь розкладу ванадатів кальцію та магнію, які складають основу випалених ТПС. При підвищенні температури до 120°C (в автоклаві) ступінь розкладу вандатів кальцію та магнію розчинами карбонату амонію збільшується до 98-100%.

Досліджена розчинність метаванадату амонію у воді, водному розчині аміаку, карбонатно-аміачно-сульфатних та сульфатно-аміачних системах. На основі отриманих даних рекомендовано вилужування ТПС, випалених з вапняком, проводити карбонатно-аміачними розчинами у присутності сульфату амонію при підвищених температурах.

Вивчено вплив основних параметрів на вилужування випаленої шихти КАС розчинами. Лабораторними експериментами показано підвищення ступеня добування ванадію у розчин при збільшенні тривалості вилужування, співвідношення рідкої та твердої фаз, підвищенні концентрації реагенту, ступеня його карбонізації та температури. Визначені оптимальні параметри процесу вилужування ТПС, випалених з вапняком, КАС розчинами.

Твердий залишок від вилужування випалених з вапняком ТПС являє собою нікелевий концентрат з вмістом 5,0-7,0% NiO.

Лабораторні дослідження з осаду метаванадату амонію з розчинів методом кристалізації показали, що при температурі кристалізації нижче 20°C, тривалості - 240-360 хвилин та складі розчинника 2-6% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ і 2% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ залишковий вміст V_2O_5 у маточному розчині 0,8-2,3 г/л. Маточний розчин, після зміцнення аміаком та діоксидом водню, направляли на вилужування випаленої шихти, а твердий залишок сушили і піддавали термічному розкладу при температурі 550-570°C. Хімічний склад оксиду ванадію, отриманого при розкладі метаванадату амонію, наведено в таблиці 2.

Таблиця 2 - Склад плавленого оксиду ванадію

Компоненти	V_2O_5	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Al_2O_3	Cr_2O_3	S	P
Масовий склад, %	99,3	0,41	0,06	0,03	н/о	0,06	н/о	0,03	0,004

На основі результатів проведених досліджень розроблено схему вапняно-карбонатно-аміачно-сульфатної технології добування ванадію (рис.3).

Технологія складається з двох модулів, пов'язаних між собою. Модуль 1 призначено для пірогідрохімічної переробки золошлаків, золошлаків та золи "винесення". Модуль 2 використовується для переробки ванадієво-нікелевого концентрату.

Технологія переробки зольних залишків (модулі 1 і 2) характеризується малою питомою витратою реагентів. На 1 т V_2O_5 витрачається: діоксиду вуглецю - 800-1000 кг, аміаку - 6-7 кг, вапняку - 800 кг.

За технологією ВКАСТ можна отримати чотири види продукції: оксид ванадію з наявністю більше 98,5% V_2O_5 , нікелевий концентрат, сульфат натрію та гіпс.

За технологічною схемою усі реактори обладнані системою відсосу газів і являють собою апарати закритого типу. Уловлені газоподібні продукти (NH_3 , CO_2) надходять на абсорбування зворотними розчинами. Таким чином, у технології виключається попадання шкідливих газоподібних речовин в атмосферу і відшкоджуються витрати реагенту. Технологічна схема ВКАСТ забезпечує зворот розчинів, а тому відсутні зливні води.

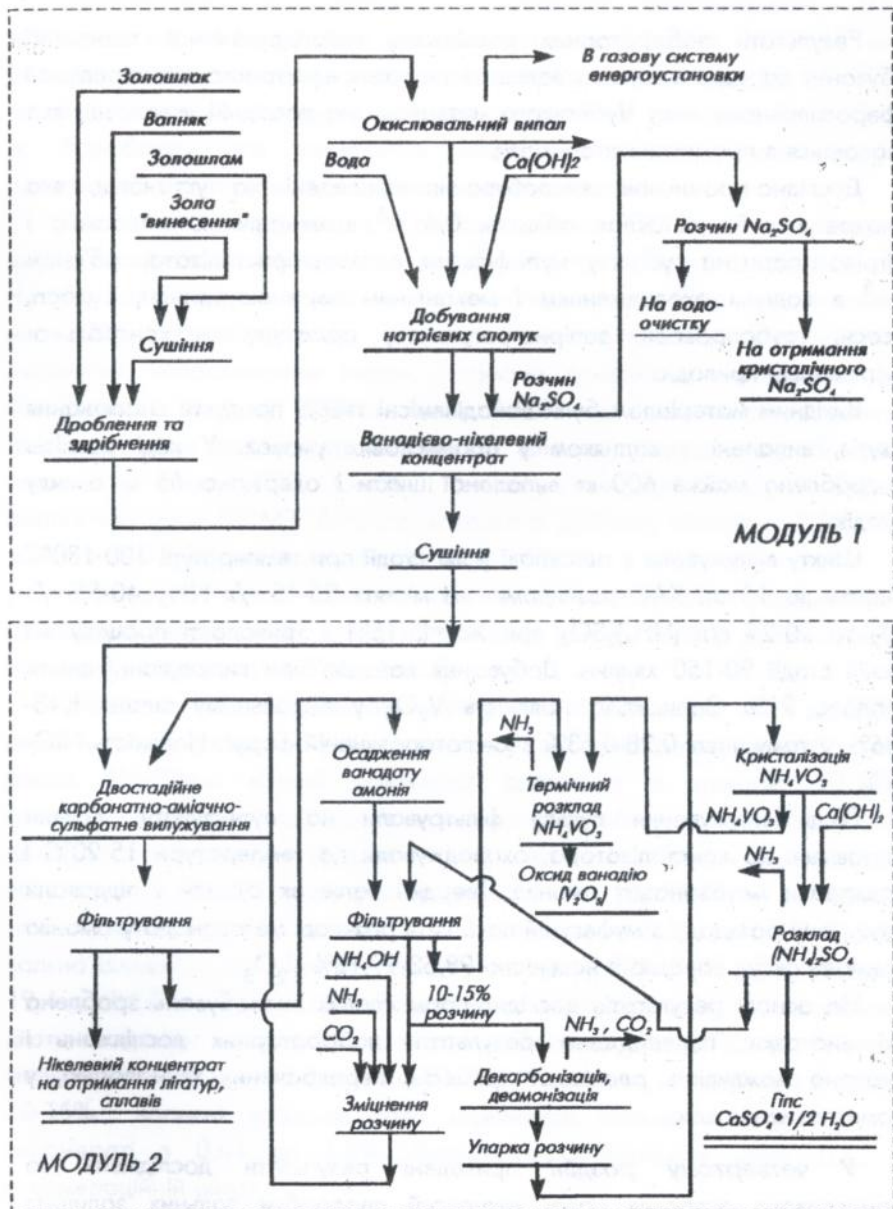


Рисунок 3 - Принципіальна технологічна схема переробки твердих продуктів спалювання мазуту та отримання оксиду ванадія, нікелевого концентрату та гіпсу

Результати лабораторних досліджень пірогідрохімічної технології добування ванадію з зольних залишків теплових електростанцій перевірені в феросплавному цеху Чусівського метзаводу на дослідній установці, яка складається з промислових апаратів.

Дослідно-промислові випробування проведені на установці, яка включає в себе автоклав об'ємом $0,4 \text{ м}^3$ з механічною мішалкою і обігрівом пари на рубашку, нутч-фільтри, реактор-кристалізатор об'ємом 2 м^3 з водним охолодженням і механічним перемішуванням, ємкості, насоси, трубопроводи, запірно-регулюючу арматуру та контрольно-вимірювальні прилади.

Вихідним матеріалом були ванадійвмісні тверді продукти спалювання мазутів, випалені з вапняком у промислових умовах. У ході дослідів перероблено майже 600 кг випаленої шихти і одержано 65 кг оксиду ванадію.

Шихту вилужували в автоклаві у дві стадії при температурі $100-130^\circ\text{C}$ і тиском до 16 аті КАС розчинами, які містять 25-45 г/л NH_3 , 40-55 г/л CO_2 та 20-25 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при Ж:Т=(5-15):1 і тривалості процесу на кожній стадії 90-150 хвилин. Добування ванадію при вилужуванні шихти складало 91%. Залишкова наявність V_2O_5 у відвальному шламі 1,43-1,86%, у тому числі 0,28-0,53% в кислоторозчинній формі. Наявність NiO - 6,3%.

Після вилужування пульпу фільтрували на нутч-фільтрі. Розчин направляли до кристалізатора, охолоджували до температури $15-20^\circ\text{C}$ і осаджували метаванадат амонію. Твердий залишок сушили і піддавали термічному розкладу в муфельній печі. При розкладі метаванадату амонію отримали оксид ванадію з наявністю 98,53-99,12% V_2O_5 .

На основі результатів дослідно-промислових випробувань зроблено такі висновки: підтверджено результати лабораторних досліджень і показано можливість реалізації процесів, передбачених технологією, у промислових умовах.

У четвертому розділі приведені результати досліджень та промислового освоєння нової технології переробки зольних залишків теплових електростанцій, яка включає їх спікання у складі шихти при виробництві ванадієвого агломерату з подальшою його проплавкою в доменній печі і отриманням високолегованого товарного чавуну.

Лабораторні дослідження по спіканню ванадійвмісних ТПС проводили на агломераційній установці площею спікання $0,049 \text{ м}^2$, яка укомплектована експаустером, що забезпечує розрідження до 15 кПА; чашовим утворювачем грудок з діаметром чаші 1 м і висотою борту 0,15 м; барабаном для визначення міцності агломерату; пальниковим пристроєм та контрольно-вимірювальними приладами.

Теоретично обґрунтовано і рекомендовано ТПС вводити в основну шихту, яка використовується при виробництві ванадієвого агломерату на ЧусМЗ. Залізорудна частина шихти в експериментах була представлена на 100% ванадійвмісними відходами металургійного виробництва: окалиною, колошниковим пилом, шламами доменного виробництва та хімовідходами. Витрата ТПС складала 2-50% від маси основної шихти. Замість частини колошникового пилу та шламів доменного виробництва вводили в шихту ТПС. Склад і витрату компонентів шихти брали аналогічно умов ЧусМЗ. Витрата коксового дріб'язку складала 3,5-5,0%, вапняку -2,0-6,8%, гашеного вапна - 1,0-2,5%.

Досліджено вплив витрати зольних залишків у шихті на міцність агломерату, вертикальну швидкість спікання (рис.4), ступінь десульфурзації та витрату коксового дріб'язку (рис.5).

Виявлено, що при збільшенні вмісту зольних залишків у шихті до 20%, міцність агломерату зростає, порівняно з використанням лише базової шихти. Найбільш міцний агломерат одержано з заміною 10-20% колошникового пилу та шламів доменного виробництва на ТПС. Вихід придатного агломерату (фракції +5мм), після випробувань у барабані, збільшився з 59,4%, за існуючою технологією, до 71,7% - за новою технологією. Склад класу мінус 0,5 мм зменшився з 8,5% до 6,8%. Вертикальна швидкість спікання при введенні в шихту 20% ТПС збільшилась з 19,4 до 24,6 мм/хвилини. Це обумовлено низкою факторів, які сприятливо діють на процес утворення грудок шихти. Десульфурация ТПС при їх оптимальній кількості у шихті складала 50-70%. Показано, що добавка в шихту 10-15% зольних залишків дала можливість збільшити вміст V_2O_5 в агломераті з 0,64 до 6,0%. Визначено оптимальний вміст ТПС у агломераційній шихті.

З метою оцінки впливу зольних залишків на процес спікання шихти, якості агломерату і пошуку оптимальних величин, розроблено алгоритм розрахунку агломераційної шихти і створено програму для ЕОМ.

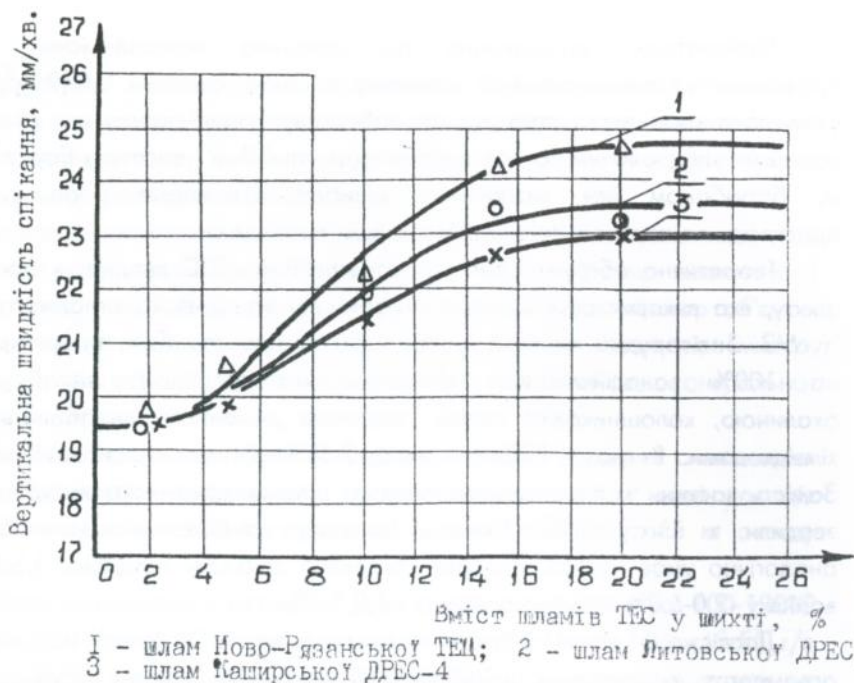


Рисунок 4 - Залежність вертикальної швидкості спікання від вмісту шламів ТЕС у шихті

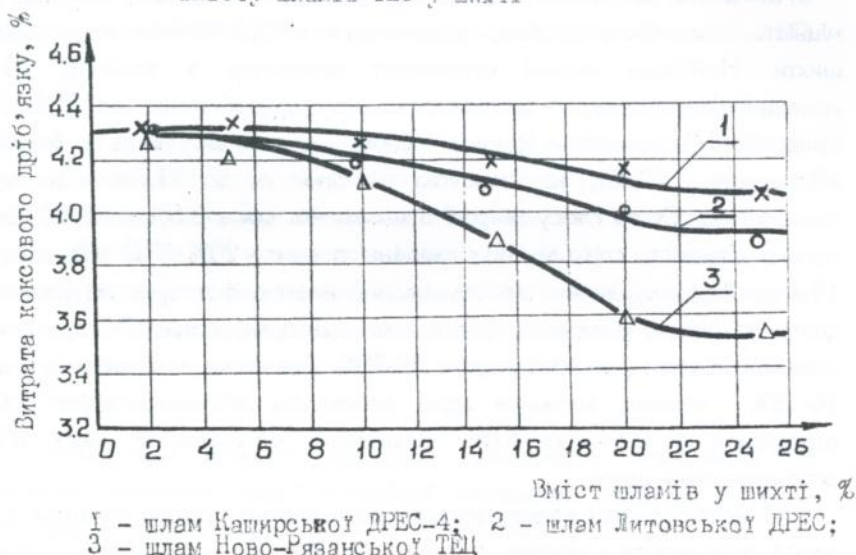


Рисунок 5 - Залежність витрати коксового дріб'язку від кількості шламів ТЕС у шихті

На підставі результатів виконаних досліджень розроблено принципіальну технологічну схему і проведено промислові випробування технології на аглофабриці ЧусМЗ. Випробування проводили на аглострічці з площею спікання $F=16,5 \text{ м}^2$. Спікання шихти з ванадійвмісними ТПС дало можливість підвищити вміст ванадію в агломераті з 1,2-1,5% V_2O_5 , за існуючою технологією, до 5,75% V_2O_5 - за розробленою. Міцність агломерату (за виходом фракції +5 мм) збільшилась на 3,6-12,5% порівняно з існуючою.

Одержаний агломерат використаний у кількості 23-50% від маси шихти під час виплавки товарного ванадієвого чавуну в доменній печі №1 ЧусМЗ. Одержано високолегований товарний чавун з вмістом до 1,65-1,72% ванадію. Добування ванадію склало - 85%.

Приведені результати промислового випробування, відпрацювання і впровадження технології виплавки ферованадію в електропечі сілікоалюмінотермічним способом з введенням у шихту золошлаків та "багатої" золи (більше 10% V_2O_5) теплових електростанцій.

Промислові випробування технології проведені в електропечі ДСП-3А у феросплавному цеху ЧусМЗ. Установлено, що введення в шихту у першому та другому періодах 15-20% золошлаків (від загальної маси) замість частини конвертерного шлаку дало можливість покращити якість ферованадію, знизити у ньому наявність марганцю з 4,4%, за існуючою технологією, до 3,0-3,7% - за розробленою. Одержано ферованадій підвищеної якості марок ФВД 40У0,75 та ФВД 50У0,5.

Визначено оптимальну наявність зольних залишків у шихті через виплавку ферованадію, яка дає можливість отримати продукт високої якості з низьким вмістом домішок. Виконано техніко-економічний аналіз ефективності розробленої технології. Технологія переробки ТПС в електропечі з одержанням ферованадію впроваджена у виробництво на Чусівському метзаводі.

У п'ятому розділі розглянуто екологічну характеристику і економічну ефективність розроблених технологій отримання ванадієвої продукції з зольних залишків ТЕЦ та ДРЕС. Оцінка екологічних особливостей вапняно-карбонатно-аміачно-сульфатної технології показує, що закладені в неї технічні рішення у сполученні з випалом ТПС з вапняком та вилужуванні випаленої шихти карбонатно-аміачними розчинами у присутності сульфату амонію, забезпечують отримання відвальних шлаків, які містять 0,28-0,53%

V_2O_5 у кислоторозчинній формі та 5,0-7,0% NiO, придатних для використання як сировини при виробництві нікелю. Крім того, в технологічній схемі виключені стічні води, а газоподібні продукти абсорбуються зворотними розчинами. Таким чином, технологія ВКАСТ є безвідходною за шламами, замкнутою за розчинами, виключає викид газоподібних продуктів в атмосферу і задовольняє сучасним екологічним вимогам.

Установлено, що при введенні в шихту золошламів ТЕС при виробництві ванадієвого агломерату знижається на 15-30% концентрація пилу в димових газах, що відходять.

Фактичний економічний ефект від переробки 1118 т "багатої" золи та золошламів ТЕС при спіканні агломерату і виплавленні товарного ванадієвого чавуну на ЧусМЗ склав 90 тис. рублів (за цінами січня 1988 року).

Економічна ефективність від впровадження в 1989 році технології виплавки ферованадію з використанням у шихті золошламів та зол ТЕЦ і ДРЕС у феросплавному цеху Чусівського метзаводу склала 52,4 тис.рублів (за цінами січня 1990 року).

Утилізація ванадійвмісних відходів дала можливість одержати додатково ванадієву продукцію, скоротити земельні площі під шламонагромаджувачі та покращити екологічне становище в районі теплових електростанцій.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

1. Проведено аналіз сировинних джерел ванадію і технології його отримання. Запропонована концепція переробки твердих продуктів спікання мазутів на ТЕЦ і ДРЕС.

2. Виявлено гранулометричний, хімічний та фазовий склад ТПС, вивчені їх основні фізичні властивості. Установлено, що основною рудною складовою золошлаків є нікель-залізо-ванадієві шпінеліди - $NiFe_2O_4$ та FeV_2O_3 . Більше 30% ванадію в шпінеліді знаходиться в трьохвалентному стані. Частина ванадію зв'язана в бронзи за типом MeV_3O_8 , MeV_6O_{15} тощо. Золошлами в основному, містять мета- і ортованадати нікелю та кальцію ($NiVO_3$, $Ni_4V_2O_7$, $Ca_2V_2O_7$) і кристали гіпсу. Зола "винесення", яка характеризується підвищеною наявністю вуглецю - 50-80%, рентгеноаморфна.

3. Досліджено процес відновно-окислювального випалу ТПС з вапняком. Дано термодинамічну оцінку реакцій у системі окис кальцію-ванадійвмісні ТПС. Визначено оптимальні умови процесу: температура 850-920°C і тривалість випалу - 6-8 годин. За цих умов ступінь переведення ванадію в розчинну форму досягає 92-95%.

4. Досліджені фізико-хімічні основи гідрохімічного розкриття випаленої шихти, яка складається з ТПС та вапняку. Проведена термодинамічна оцінка реакцій розкладу ванадатів. Запропоновано новий комплексний реагент - карбонатно-аміачно-сульфатний розчин. Досліджена взаємодія з КАС розчинами ванадатів кальцію, магнію, заліза, нікелю та алюмінію, одержаних методом твердофазного синтезу. Вивчена розчинність за системою $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при температурі 60°C. На підставі результатів досліджень запропоновані умови переведення ванадію в розчин при вилужуванні.

5. Вивчена кінетика і визначені оптимальні технологічні параметри гідрохімічного розкриття випаленої шихти: температура вилужування 110-130°C, тривалість процесу - 1,5-2 години, масове відношення Ж:Т=(3-15):1, концентрація $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ у розчині 6-8%, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 2% і двустадійне вилужування. Ступінь добування ванадію в розчин склала 91-94%.

Після вилужування випалевої шихти твердий залишок являє собою нікелевий концентрат, придатний як сировина для одержання нікелевої продукції.

6. Досліджені фізико-хімічні основи виділення ванадію з комплексних розчинів за системою $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{SO}_3-\text{CO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ у вигляді ванадату амонію і визначені оптимальні параметри процесу: температура менше 20°C, тривалість кристалізації 5-6 годин, концентрація $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ у розчині 35-45 г/л та $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 10-20 г/л, які забезпечуть залишкову концентрацію V_2O_5 у маточних розчинах менше 1 г/л. Одержано готовий продукт - ванадат амонію, а після термічного розкладу останнього - оксид ванадію.

7. Запропоновано спосіб регенерації розчинника через його очистку від сульфату амонію за допомогою гідроксиду кальцію. У результаті виникає очистка розчину від сірки з одержанням попутного продукту високої чистоти - гіпсу.

8. На підставі проведених досліджень розроблена вапняно-карбонатно-аміачно-сульфатна технологія добування ванадію з золошлаків, золошламів та золи "винесення", яка включає: підготовку

сировини (сушіння, дроблення), відновно-окислювальний випал, 2-х стадійне вилужування шихти, осадження ванадатів з розчину, розклад NH_4VO_3 та очистка розчину від сірки.

Розроблена технологія дає можливість:

- одержати продукт високої якості, який містить більше 98,5% V_2O_5 ;
- виключити витрати ванадію через стічні води і підвищити його добування на 3-5%;
- додатково одержати товарні продукти (нікелевий концентрат, гіпс), які мають споживчу вартість.

9. Основні процеси технології випробувані в дослідно-промислових умовах на Чусівському метзаводі. Підтверджені результати лабораторних досліджень та ефективність вибраних параметрів.

10. Показано, що запропонована технологія ВКАСТ екологічно безпечна. Вона забезпечує захист навколишнього середовища в результаті:

- регенерації відхідних газів (NH_3 , CO_2) і створення замкнутого циклу по технологічних розчинах; відсутності відвальних шламів; регенерації карбонатно-аміачно-сульфатного розчину.

11. Досліджена, розроблена і впроваджена у виробничу практику на ЧусМЗ технологія одержання ванадієвого агломерату та товарного чавуну з використанням зольних залишків.

Установлено, що введення ТПС в основну шихту дозволило поліпшити технічні параметри процесу її спікання та підвищити якість агломерату. По розробленій технології отримано більше 3000 т агломерату з вмістом до 6% V_2O_5 та утилізовано близько 250 т V_2O_5 .

12. Розроблена і освоєна на Чусівському метзаводі технологія отримання ферованадію покращеної якості з використанням ТПС. За період з 1989 до 1995 р.р. за запропонованою технологією перероблено у феросплавному цеху 967 т ТПС і утилізовано 204 т V_2O_5 . Фактичний економічний ефект від переробки ТПС склав: за 1993 рік - 9,2 млн.рублів; за 1994 рік - 22,4 млн.рублів і за 1995 рік - 1094,0 млн.рублів.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНИЙ В НАСТУПНИХ ПУБЛІКАЦІЯХ

1. Разработка и внедрение технологии переработки ванадийсодержащих зольных остатков тепловых электростанций /Т.Ф.Жуковский, Н.П.Слотвинский-Сидак, Г.Г.Гаврилюк, Ю.А.Леконцев//Сталь.-1991. - № 1. -С.85-87.

2. Утилизация зол и шламов тепловых электростанций в черной металлургии /Т.Ф.Жуковский, А.И.Ровенский, Н.П.Слотвинский-Сидак, Э.А.Милош//Защита природной среды от выбросов предприятий черной металлургии: Сб. науч.трудов НПО "Энергосталь". - М., 1991. - С. 36-42.

3. Слотвинский-Сидак Н.П., Жуковский Т.Ф. Извлечение ванадия из твердых продуктов сжигания мазутов на ТЭЦ-ГРЭС//Электрические станции.-1995. - № 4. - С. 11-15.

4. Пат.1708907 РФ, МКИ5 С 22 С 33/04. Алюминотермический способ выплавки феррованадия /Т.Ф.Жуковский, Н.П.Слотвинский-Сидак, А.Н.Серегин, И.Н.Губайдуллин, А.М.Касимов, В.Н.Зеленов, А.К.Шашин, Р.А.Беляев (СССР). -Заяв. 01.03.89; Оpubл. 30.01.92. Бюл. № 4. - 3 с.: ил.

5. Пат. 1806215 СССР, МКИ5 С 22 С 33/04. Шихта для получения феррованадия /Т.Ф.Жуковский, Н.П.Слотвинский-Сидак, А.К.Шашин, Э.А.Милош, А.А.Задорожный, Н.А.Згогурин, Н.Г.Приходько (СССР) - Заяв. 06.11.89; Оpubл. 30.03.93, Бюл. № 12. - 3 с.: ил.

6. Пат. № 1529738 РФ, МКИ5 С 22 С 33/04. Шихта для производства агломерата /Н.П.Слотвинский-Сидак, Т.Ф.Жуковский, И.Н.Губайдуллин, А.И.Ровенский, В.Н.Зеленов, Г.Г.Гаврилюк, Ю.А.Леконцев, Ю.Л.Фалалеев (СССР). - Заяв. 07.12.87; Оpubл. 17.01.94, Бюл. № 2 - 3 с.: ил.

7. Жуковский Т.Ф., Слотвинский-Сидак Н.П., Касимов А.М. Вопросы охраны окружающей среды и эффективного использования зольных остатков, образующихся при сжигании мазутов на энергетических установках /Мало- и безотходные технологии в энергетике как средство защиты окружающей среды и повышения эффективности топливоиспользования: Сб. научн. работ ЭНИН. - М., 1985. - Ч.1. - С. 159-165.

8. Слотвинский-Сидак Н.П., Жуковский Т.Ф. Комплексная переработка отходов ТЭС как фактор защиты окружающей среды /Тез. докл. науч. - техн. семинара "Сокращение технологических пылегазовых выбросов в основных металлургических производствах". - М., 1986. - С. 26

9. Опыт промышленного опробования технологии переработки ванадийсодержащих шламов ТЭС /Т.Ф.Жуковский, А.М.Касимов, Н.П.Слотвинский-Сидак, Г.Г.Гаврилюк, Ю.А.Леконцев//Тез. докл. Всес. науч.-техн. совещания "Проблемы охраны природы при техническом перевооружении в черной металлургии". - М., 1987. -С. 55.

10. Жуковский Т.Ф. Использование золошлаков и зол при выплавке феррованадия в электропечи /Тез. докл. VII Междунар. конф. "Химия, технология и применение ванадиевых соединений". - Чусовой, 1996. -С.15.

11. Жуковский Т.Ф., Слотвинский-Сидак Н.П. Пирогидрохимическая технология извлечения ванадия из зольных остатков ТЭС /Тез. докл. VII Междунар. конф. "Химия, технология и применение ванадиевых соединений". - Чусовой, 1996. -С. 67.

Особистий внесок. Основні результати дисертації одержані особисто автором. Усі публікації виконано дисертантом у співавторстві з науковим керівником дисертаційної роботи. У роботах [1,2,7-10] дисертанту належить виконання розрахунків та розробка технічних рішень по утилізації ванадійвмісних ТПС з отриманням агломерату, чавуна та ферованадію, участь у лабораторних дослідженнях [1,7] та промислових випробуваннях [1,2,8-10], аналізі та обробці результатів, написанні; у роботах [3,11] участь у розробці технологій добування ванадію із зольних залишків, експериментах, аналізі та обробці результатів досліджень. У 3-х патентах [4-6] дисертант запропонував ідею винаходу і головні визначальні ознаки, у 2-х авторських свідоцтвах - характерні визначальні ознаки.

ABSTRACT

Gukovski T.F. Research and development of the technologies to obtain vanadium products from fly ash of thermal electric power stations.

The thesis for a Candidate competition in Engineering on the speciality 05.17.01 - the technology of inorganic substances, Kharkov State Politechnical University, Kharkov, 1996.

18 scientific papers, 3 patents and 2 autor's certificates are defended. They include complex of theoretical and experimental investigations of the processes to extract vanadium from fly ash of thermal electric power stations burning heavy oil. Some technologies are developed to utilize the fly ash vanadium products being obtained. Some information is presented their industrial application.

АННОТАЦИЯ

Жуковский Т.Ф. Исследование и разработка технологий получения ванадиевой продукции из зольных остатков ТЭС и ГРЭС.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 - технология неорганических веществ, Харьковский государственный политехнический университет, Харьков, 1996.

Защищается рукопись, 18 научных работ, 3 патента и 2 авторских свидетельства, которые содержат комплекс теоретических и экспериментальных исследований процессов и способов извлечения ванадия из зольных остатков тепловых электростанций, сжигающих мазут. Разработаны технологии утилизации зольных остатков с получением ванадиевой продукции. Приводятся данные об их промышленном внедрении и реальном экономическом эффекте.

Ключові слова:

зольні залишки, теплові електростанції, мазут, ванадій, утилізація, технологія, впровадження, економічний ефект.

Жуковський

Підписано до друку 22.10.96 р. Формат 60x84 1/16. Друк. ар. 1,0

Тираж 100 прим. Зам. № 51

Виготовлено фірмою "Екстра Інжинірінг", м.Харків

43008

AB 36.087