

'88Q; 9B" Гидрометаллургический способ выделения соединений ванадия из отходов теплоэлектростанций

Студент 14 группы факультета ХТиТ Серикова Е.А.
Научные руководители – Курило И.И., Крышилович Е.В.
Белорусский государственный технологический университет
г. Минск

В странах СНГ доля теплоэлектростанций (ТЭС), сжигающих мазут, в общем производстве электроэнергии составляет около 75 %, поэтому необходимость разработки способа промышленного использования отходов ТЭС, содержащих соединения ванадия, становится экономически актуальной и экологически обоснованной задачей. По содержанию ванадия в пересчете на V_2O_5 промышленные отходы можно классифицировать следующим образом: до 10 % – бедные и выше 10 % – богатые. Ванадийсодержащие отходы ТЭС бывают следующих разновидностей: 1) зола – зольная часть сжигаемого мазута; 2) отложения – сложные оксидные соединения, формирующиеся на поверхностях нагрева и тесно связанные с ними; 3) шламы – осадок, выделяемый из промывочных вод при нейтрализации последних с помощью $NaOH$, $Ca(OH)_2$ и др.

Целью исследования было выделение соединений ванадия из шламов ТЭС гидрометаллургическим способом.

Для исследований были выбраны ванадийсодержащие зольные остатки, образующиеся при сжигании мазута на КУП «Витебский кондитерский комбинат «Витьба» (г. Полоцк), содержащие по данным EDX 4,56 мас.% ванадия в пересчете на V_2O_5 .

Существенное различие растворимости в воде основных компонентов зольных остатков ТЭС обуславливает возможность использования гидрометаллургического способа их переработки. Основными стадиями этого способа являются: выщелачивание основных компонентов шламов и выделение ванадийсодержащих соединений из полученных растворов.

Для оптимизации стадии выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ванадийсодержащих зольных остатков определены особенности процесса их растворения в воде и в водных растворах H_2SO_4 , HCl , $NH_3 \cdot H_2O$, KOH , а также в растворах соляной или серной кислот, содержащих окислитель (H_2O_2 или $(NH_4)_2S_2O_8$). Результаты исследований показали, что наиболее предпочтительным растворителем являются растворы соляной кислоты. При увеличении концентрации соляной кислоты от 0,1 до 6,0 моль/дм³ общая потеря массы золы увеличивается на 41 %, а степень выделения ванадийсодержащих компонентов из них – на 47 %, что связано с хорошей растворимостью образующихся хлоридов металлов. Установлено, что для оптимизации водопотребления процесс целесообразно проводить при соотношениях твердой и жидкой фаз (Т : Ж) от 1 : 4 до 1 : 5. Максимальная растворимость зольных остатков достигается в течение первых 10 мин. Повышение температуры не оказывает существенного влияния на скорость растворения зольных остатков и степень извлечения ванадия из них.

При длительном хранении растворов на воздухе происходит окисление $V(III-IV)$ до $V(V)$, что приводит к гидролитическому осаждению соединений ванадия. Нагревание электролита существенно интенсифицирует процесс гидролитического осаждения и способствует увеличению степени выделения соединений ванадия из растворов выщелачивания. Для интенсификации процесса выделения и концентрирования ванадия из растворов выщелачивания было изучено влияние температуры и предварительного окисления предгидролизных растворов на скорость гидролитического осаждения $V(V)$.

Для получения предгидролизных растворов, содержащих преимущественно соединения ванадия (V), растворы выщелачивания зольных остатков ТЭС обрабатывали пероксидом водорода и персульфатом аммония. Установлено, что для выделения V_2O_5 из растворов выщелачивания оптимальным является соотношение $n(V_2O_5) : n(H_2O_2) = 1 : 2$ и $n(V_2O_5) : n((NH_4)_2S_2O_8) = 5 : 1$.

Экспериментально установлено, что при кипячении полученных растворов в течение 5 минут в осадок переходит практически весь ванадий, содержащийся в растворах выщелачивания. Дальнейшее увеличение содержания окислителя в растворе не приводит к росу степени выделения V_2O_5 , а, наоборот, затрудняет извлечение продуктов окисления из растворов.

Использование в качестве окислителя персульфата аммония позволяет снизить температуру выделения соединений ванадия из растворов выщелачивания ванадийсодержащих шламов ТЭС. Установлено, что при использовании $(NH_4)_2S_2O_8$ для полного выделения соединений ванадия окисленные растворы выщелачивания не обязательно кипятить, а можно выдержать при температуре 80 – 90 °С в термостате в течение 5 минут. Следовательно, поскольку стоимость персульфата аммония и пероксида водорода практически одинакова, то использование персульфата аммония в качестве окислителя является более целесообразным как с точки зрения ресурсосбережения и экологической безопасности, так и экономической эффективности.

Данные рентгенофазового анализа для выделенного термогидролитическим способом в присутствии окислителей осадка свидетельствуют о том, что пик наибольшей интенсивности ($\Theta = 4,1$) соответствует V_2O_5 с орторомбической кристаллической решеткой и параметрами $a = 11,519$ А, $b = 3,564$ А, $c = 4,373$ А. Пик для $\Theta = 12,1$ соответствует α - модификации.

Из данных дифференциально-термического анализа выделенного V_2O_5 следует, что при его температурной обработке наблюдается несколько стадий разложения, сопровождаемых потерей массы и эндотермическими тепловыми эффектами. Первый эффект с максимумом при температуре 120 °С соответствует удалению физически связанной воды. Потеря массы составляет 9,36 %. Наличие эндоэффекта в области температур 294 – 438 °С связано с потерей кристаллически связанной воды (потеря массы – $10,69 \cdot 10^{-3}$ %). Наличие двойного эндоэффекта в области температур 438 – 552 °С связано с разложением сульфатов (потеря массы – $4,74 \cdot 10^{-5}$ %). При повышении температуры более 670 °С происходит разложение V_2O_5 .

Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования гидрометаллургического способа для переработки ванадийсодержащих шламов ТЭС с использованием на стадии выщелачивания растворов соляной кислоты, содержащей окислителя. Выделение ванадийсодержащих продуктов из растворов выщелачивания целесообразно проводить термогидролитическим способом после их предварительного окисления пероксидом водорода или персульфатом аммония. Степень выделения соединений ванадия из золы предложенным способом составляет более 60 %. Содержание ванадия в выделенном из растворов выщелачивания продукте в пересчете на V_2O_5 составляет более 40 % (мас.).

УДК 621.357.7

Синтез ортованадата висмута в ультразвуковом поле

Студент 4 к. 2 гр. ф-та ИДиП Харитонов Д.С.

Научный руководитель – Курило И.И.

Белорусский государственный технологический университет
г. Минск

В настоящее время активно развивается направление синтеза экологически безопасных антикоррозионных пигментов для лакокрасочной промышленности. Одним из таких пигментов является ортованадат висмута ($BiVO_4$), который может служить качественной заменой желтым пигментам на основе оксидов, хроматов и сульфатов свинца.

В основном безводные ванадаты металлов получают спеканием их оксидов, карбонатов или нитратов с V_2O_5 , что ограничивает возможности управления процессом синтеза, требует высоких энергетических затрат, приводит к образованию побочных токсичных газообразных