

ТЕХНІЧНІ НАУКИ

УДК 669.295

DOI: 10.15587/2313-8416.2015.40357

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ ИЗ ОТХОДОВ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

© И. М. Гунько, С. Г. Егоров

В работе исследуется возможность извлечения пентаоксида ванадия из отходов, образующихся в результате очистки технического тетраоксида титана от примесей. Очистку от примесей осуществляют различными методами – пульпой низших хлоридов титана, углеводородным восстановителем, каскадно-ректификационной очисткой. Применение этих методов очистки ведет к образованию техногенных отходов. Исследования показали, что данные отходы целесообразно перерабатывать с целью извлечения пентаоксида ванадия

Ключевые слова: техногенные отходы, известкованный кек, выщелачивание, нейтрализация, окислительный обжиг, дистилляция

In article the recovery possibility of vanadium pentoxide from wastes, formed as a result of purification from impurities of technical titanium tetrachloride is researched. The purification from impurities is realized by different methods – pulp of lower titanium chlorides, hydrocarbonic reducer and cascade-rectifying purification. Usage of these purification methods leads to formation of anthropogenic wastes. The researches is shown that processing of these wastes is reasonable for the purpose of vanadium pentoxide extraction

Keywords: anthropogenic wastes, limed cake, leaching, neutralization, oxidizing roasting, distillation

1. Введение

Очистка тетраоксида титана от сопутствующих примесей (SiCl_4 , FeCl_3 , VOCl_3 и др.) является ключевой операцией в производстве титановой губки [1, 2]. На Запорожском титаномагнийском комбинате очистку осуществляют с помощью так называемой пульпы низших хлоридов титана, совмещая ее с процессом ректификации [3–5]. Пульпа представляет собой смесь TiCl_4 , TiCl_3 , AlCl_3 . При смешивании пульпы низших хлоридов с техническим тетраоксидом титана трихлорид титана взаимодействует с окситрихлоридом ванадия и переводит его в нерастворимую форму VOCl_2 . Образовавшиеся нерастворимые соединения концентрируются в кубовых остатках колонн ректификации, которые утилизируют путем выпаривания пульпы с доизвлечением тетраоксида титана и выводом твердых составляющих в виде сыпучего алюмованадиевого кека. Данный отход содержит 15...20 % V_2O_5 и характеризуется II классом токсичности, который, согласно экологическому законодательству Украины, категорически запрещено складировать на промышленных полигонах, а также ограничена его масса, допускаемая к хранению на территории предприятия [6].

2. Постановка проблемы

Во избежание образования данного трудноперерабатываемого отхода, а также для перевода его в удобную для дальнейшей переработки форму сотрудниками Государственного научно-исследовательского и проектного института титана (ГНИИ Ин-

ститут титана) были предложены следующие методы: очистка технического тетраоксида титана углеводородным восстановителем [4, 5], каскадно-ректификационная очистка [7] и известкование алюмованадиевого кека с дальнейшей переработкой известкованного кека [8, 9].

3. Литературный обзор

Очистка технического тетраоксида титана углеводородным восстановителем подразумевает замену пульпы низших хлоридов титана углеводородным восстановителем, обеспечивающим заданную степень очистки от ванадия. В результате применения углеводородного восстановителя образуется отход – углеродистый кек [4]. Каскадно-ректификационный метод заключается в отгонке ванадия в состав первичного дистиллята, из которого с помощью дополнительных колонн выделяют или смесь VOCl_3 и TiCl_4 , или самостоятельное соединение VOCl_3 с дальнейшим извлечением пентаоксида ванадия [7]. Известкование алюмованадиевого кека позволяет получить отход менее опасного класса токсичности – известкованный кек, который содержит 6...12 % ванадия и является очень гигроскопичным отходом [8].

Целью данной работы являлось исследование возможности переработки ванадийсодержащих отходов, образующихся при очистке тетраоксида титана методами, предложенными ГНИИ Институт титана, с определением степени извлечения ванадия.

4. Основная часть – анализ схем переработки техногенных отходов с извлечением V₂O₅

В исследованиях известкованный кека имел следующий усредненный химический состав, %: 13,4 V₂O₄; 35,4 Al₂O₃; 11,5 TiO₂; 0,5 Fe₂O₃; 18,2 CaO; 21,0 Cl. Валентность 97,5 % ванадия была (IV). Схема переработки известкованного кека включала отмывку кека от хлор-ионов, окислительный обжиг, выщелачивание, осаждение и обезвоживание (рис. 1).

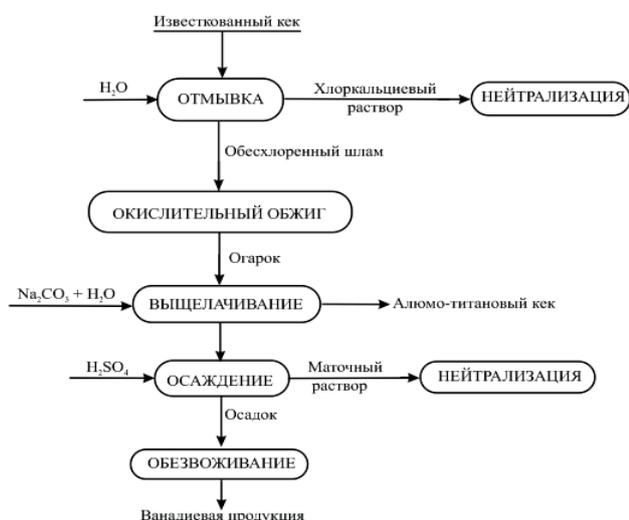


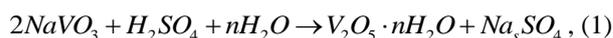
Рис. 1. Принципиальная технологическая схема получения ванадиевого продукта из известкованного кека [8]

При промывке водой соединения ванадия, алюминия и титана переходили в обесхлоренный кека, а хлор-ионы и основная часть кальция – в раствор. Обесхлоренный кека легче поддается вскрытию при окислительном обжиге без введения специальных добавок. Известкованный обесхлоренный кека обжигали в муфельной электропечи при температурах 500...850 °С, на выходе получали огарок следующего химического состава, %: 21,6 V₂O₅; 46,6 Al₂O₃; 9,7 TiO₂; 17,5 CaO; 4,2 SiO₂ [8]. Лабораторные исследования установили оптимальную температуру обжига 700...750 °С, так как при этой температуре наблюдался наименьший выход алюмотитанового кека. Снижение температуры до уровня менее 700 °С приводило к увеличению выхода алюмотитанового кека (3,1 %), а повышение температуры до уровня свыше 800 °С – к уменьшению выхода алюмотитанового кека до 1,8 %, но при этом общее извлечение ванадия в конечную продукцию снижалось до 85 %.

Полученный огарок выщелачивали в содовом растворе при температуре 70...80 °С. При этом происходил переход пентаоксида ванадия в растворимую

форму NaVO₃, а нерастворимые соединения формировали так называемый алюмотитановый кека. Концентрация содового раствора варьировалась в диапазоне 33...100 г/дм³, а время выщелачивания – от 1 до 4 ч. Установлено, что выщелачивание лучше протекает в более плотных пульпах. Наибольшая степень извлечения ванадия наблюдалась при концентрации раствора 50 г/дм³. Увеличение времени выщелачивания при этой концентрации приводило к возрастанию степени извлечения ванадия с 90 до 96,5 % [8].

Ванадий осаждали из раствора серной кислотой по реакции



Расход серной кислоты в экспериментах составил 135...172 кг (100 % H₂SO₄) на 1 т исходного отхода. Его необходимо оперативно корректировать для обеспечения условий оптимального подкисления рабочей среды [8].

Осажденный гидроксид ванадия после промывки и фильтрации подвергали прокалке для удаления кристаллической воды. На выходе получали пентаоксид ванадия, отвечающий требованиям ТУ 14-5-92-90 «Ванадия пятиокись техническая». Проведенные эксперименты подтвердили возможность переработки известкованного кека с целью получения пентаоксида ванадия. При реализации процесса по установленным оптимальным технологическим параметрам можно обеспечить степень извлечения ванадия на уровне 93–95 %.

Химический состав исследуемых углеродистых кеков, полученных при опытно-промышленных испытаниях углеводородного восстановителя, был представлен тремя образцами (табл. 1). Образец 1 представлял собой углеродистый кека, который предварительно подвергали известкованию, поэтому в нем высокое содержание кальция. Образец 3 подвергали обработке водой, образец 2 водой не обрабатывали. Относительно высокое содержание алюминия объясняется тем, что промышленная баковая аппаратура во время проведения углеводородного восстановления была недостаточно хорошо очищена от трихлорида алюминия и низших хлоридов титана.

Углеродистые кеки в лабораторных условиях перерабатывали согласно схеме, представленной на рис. 2, обеспечивающей получение ванадиевого продукта в виде или ванадата кальция, или черного пентаоксида ванадия.

Исходный углеродистый кека подвергали выщелачиванию в солянокислом растворе. При этом происходило извлечение ванадия из кека в раствор в виде VOCl₂.

Таблица 1

Химический состав углеродистых кеков [10]

Номер образца	Содержание элементов, % (мас.)						
	V	Ti	Al	Fe	Ca	C	Cl-
1	13,29	11,96	3,70	0,29	2,12	20,82	27,00
2	12,28	12,65	3,40	0,30	0,20	20,07	28,90
3	15,47	19,80	3,60	0,38	0,14	20,35	5,53

От полученного раствора отфильтровывали нерастворимые остатки углерода и гидроксида титана. Влажный углетитановый кек после сушки направляли на хлорирование в солевой хлоратор с основной шихтой, а раствор нейтрализовали известковым молоком до $\text{pH}=7\text{...}9$ с целью осаждения ванадия в форме кальциевого соединения ($\text{CaO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$) или содой – для осаждения в форме гидроксида ванадия ($\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$) [10].

Полученную после нейтрализации пульпу фильтровали, образующийся ванадиевый кек подвергали прокалке при температуре 550 оС для удаления кристаллической воды и получали товарный ванадиевый продукт. Солеосодержащий маточник целесообразно направлять на газоочистные установки или на размывку хлоридных возгонов. В табл. 2 приведены условия и результаты проведения исследований.

Извлечение ванадия по данной схеме в зависимости от состава исходного сырья и реагентов нейтрализации может

достигать 96 %. Кроме того, во вторичном углетитановом кеке может содержаться от 0,6 до 1,8 % V, следовательно, он также является оборотным продуктом, из которого можно дополнительно извлекать ванадий.

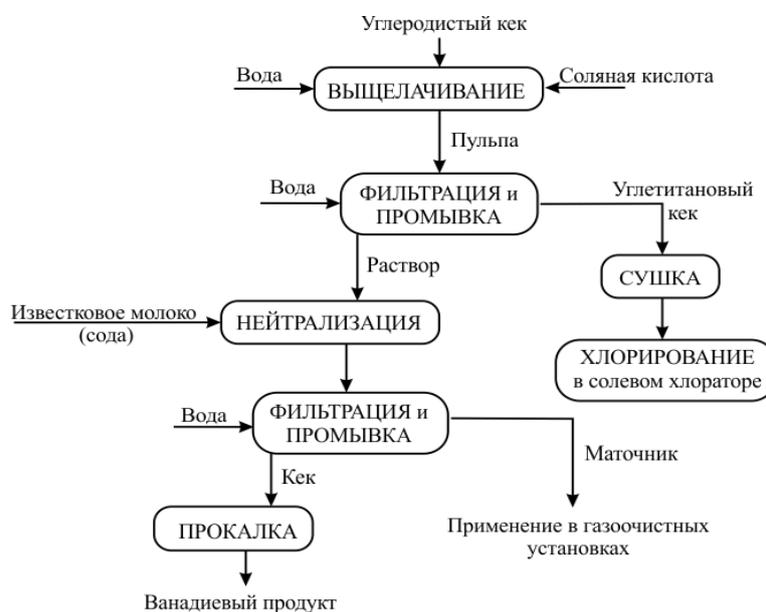


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема получения ванадиевого продукта из углеродистых кеков [10]

Таблица 2

Условия проведения экспериментов по переработке углеродистых кеков [10]

Содержание HCl в растворе, %	Продолжительность выщелачивания, ч	Содержание ванадия в углетитановом кеке, %	Расход реагентов на нейтрализацию, г		Степень извлечения V_2O_5 , %
			Известь	Сода	
2,8	1	5,50	17,0	–	73,9
10,8	1	1,80	57,0	–	89,1
10,8	4	1,85	49,5	–	89,1
20,6	1	0,65	–	28,7	96,3
20,6	1	4,44	–	35,0	80,0

При переработке углеродистых кеков можно обеспечить выпуск либо ванадата кальция, либо пентаоксида ванадия. Производство ванадата кальция связано с применением относительно дешевых и доступных реагентов (соляная кислота, известь), однако потребительская ценность его невысока. Полученные экспериментальные образцы ванадата кальция имели следующий средний химический состав, %: 23...35 V_2O_5 ; 45...51 CaO; 1,2...2,5 SiO_2 ; 1,5...3,5 SO_3 ; 2...4 NaCl.

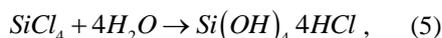
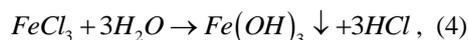
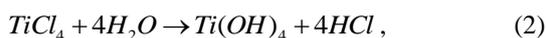
Производство пентаоксида ванадия требует более дорогого реагента (сода), однако он является более ценным продуктом. Полученные экспериментальные образцы пентаоксида ванадия имели следующий средний химический состав, %: 0,05 Si; 0,02 Fe; 0,005 Mn; 0,005 Cr; 1...3 Na; 1,0 Ca; сотые

доли Al; тысячные доли Ti; основа V_2O_5 . Данный состав соответствует нормам, установленным для марок 1 и 2 технического пентаоксида ванадия по ТУ 14-5-92-90 «Ванадия пятиокись техническая».

5. Апробация результатов исследований

Полученный при каскадно-ректификационной очистке ванадиевый дистиллят представлял собой поликомпонентную смесь на основе TiCl_4 со средним содержанием $\text{VOCl}_3 \sim 14\%$. Схема переработки данного отхода (рис. 3) включает операции растворения, дистилляции, фильтрации и прокалки.

При растворении смеси VOCl_3 и TiCl_4 в воде или растворе соляной кислоты происходит гидролиз основных и примесных соединений:



Данные реакции в исследуемом температурном интервале протекают в указанном направлении с достаточно высокой скоростью [7].

Образовавшийся раствор направляли надистилляцию с целью вывода из процесса газовой фазы соляной кислоты и воды. Далее пульпу фильтровали и промывали водой при температуре 45...50 °С.

Оборотный фильтрат направляли в начало процесса, а осадок с фильтра подвергали сушке при 120...150 °С и прокалке при 500...550 °С. Полученный продукт представлял собой оксидную смесь, которая может быть источником получения пентаоксида ванадия.

В лабораторных экспериментах был реализован циклический режим работы. Каждый цикловой процесс проводили в одинаковых условиях: на растворение направляли по

25 мл исходного дистиллята, 85 мл концентрированной соляной кислоты и 250 мл дистиллированной воды.

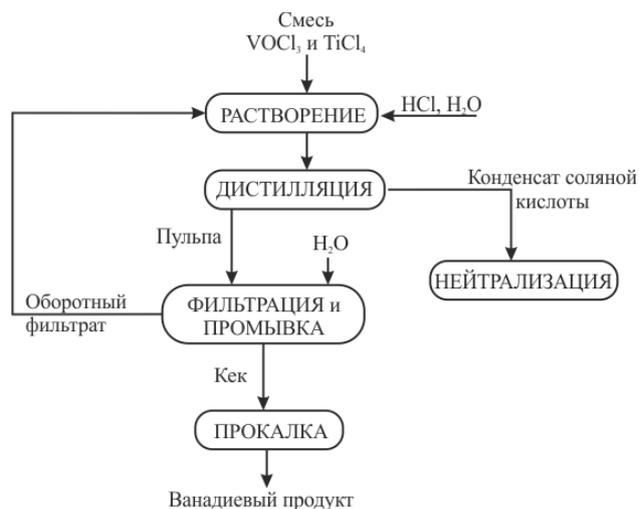


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема получения ванадиевого продукта из смеси $VOCl_3$ и $TiCl_3$ [7]

Результаты проведенных экспериментов сведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты экспериментов по переработке смеси $VOCl_3$ и $TiCl_4$ [7]

Номер цикла	Масса смеси, г	Содержание ванадия, %	Степень перехода ванадия, %
1	15,03	2,3	20,0
2	15,46	5,1	44,0
3	15,82	7,2	64,0
4	16,19	9,3	85,0
5	16,36	10,3	94,0
6	16,32	10,0	92,0

Как видно, содержание ванадия в оксидной смеси после первого цикла составило 2,3 %. С каждым следующим циклом оно возрастало, достигнув максимального значения 10,3 %

на пятом цикле. Прирост массы оксидной смеси составил 8,8 %. Дальнейшее увеличение числа циклов вело к снижению содержания ванадия в оксидной смеси. Максимальная степень перехода из ванадиевого дистиллята в оксидную смесь наблюдалась на 5...6 циклах и составила 92...94 %.

6. Выводы

Проведенные эксперименты показали возможность переработки отходов, образующихся при очистке тетрахлорида титана, с высокой степенью извлечения пентаоксида ванадия: при переработке углеродистого кека – 92..96 %; смеси $VOCl_3$ и $TiCl_4$ – 92...94 %; известкованного кека – 93...95 %.

Выбор метода переработки отхода зависит от способа очистки тетрахлорида титана и технико-экономических показателей работы предприятия. Наименее затратным методом является известкование алюмованадиевого кека с дальнейшей переработкой известкованного кека с целью извлечения

пентаоксида ванадия. Метод каскадно-ректификационной очистки требует установки дополнительных ректификационных колонн в основной технологический процесс, а в методе углеводородного восстановления необходимо предусмотреть изменение коррозионного воздействия на аппаратуру.

Литература

- Сергеев, В. В. *Металлургия титана* [Текст] / В. В. Сергеев, Н. В. Галицкий, В. П. Киселев, В. М. Козлов; 2-изд. – М.: *Металлургия*, 1971. – 320 с.
- Гармата, В. А. *Титан* [Текст] / В. А. Гармата, А. Н. Петрунько, Н. В. Галицкий, Ю. Г. Олесов, Р. А. Сандлер. – М.: *Металлургия*, 1983. – 559 с.
- Зеликман, А. Н. *Металлургия редких металлов* [Текст] / А. Н. Зеликман, Б. Г. Коршунов. 2-е изд. – М.: *Металлургия*, 1991. – 431 с.
- Тэлин, В. В. *Альтернативная технология очистки технического тетрахлорида титана от оксихлорида ванадия углеводородным восстановителем* [Текст]: сб. тр. междунар. конф. / В. В. Тэлин, С. М., Теслевич, И. В. Матвеев и др. // *X1 – 2007 в СНГ*. – Киев: *РИО ИМФ им. Г. В. Курдюмова НАН Украины*, 2007. – С. 120–125.

5. Дорда, И. Ю. Промышленные испытания нового реагента для химической очистки технического тетрахлорида титана от ванадия с оценкой качества титана губчатого [Текст]: сб. тр. Междунар. конф. / И. Ю. Дорда, И. Е. Оверченко, Б. Н. Шкурин и др. // «Ті – 2011 в СНГ». – Киев : РИО ИМФ им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, 2011. – С. 104–109.

6. Кузина, Л. К. Обезвреживание отходов химико–ректификационной очистки тетрахлорида титана [Текст] / Л. К. Кузина, И. Г. Семенова, С. А. Сидоренко, Д. Ф. Степаннищева, Б. Н. Шкурин // Вісник Запорізького державного університету. Біологічні науки. – 2001. – № 1. – С. 48–53.

7. Гунько, И. М. О возможности извлечения ванадия из продуктов каскадно–ректификационной технологии [Текст] / И. М. Гунько, С. Г. Егоров, С. А. Сидоренко, И. Ф. Червоний // Металургія: зб. наукових праць. – 2012. – Вип. 2 (27). – С. 71–75.

8. Сидоренко, С. А. Извлечение ванадия из хлоридных отходов титанового производства (Сообщение 1) [Текст] / С. А. Сидоренко, Т. Н. Нестеренко, Е. Н. Литвинова // Металургія: наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – 2009. – Вип. (1) 19. – С. 38–42.

9. Сидоренко, С. А. Извлечение ванадия из хлоридных отходов титанового производства (Сообщение 2) [Текст] / С. А. Сидоренко, Т. Н. Нестеренко, Е. Н. Литвинова // Металургія: наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – 2010. – Вип. (2) 21. – С. 83–88.

10. Гунько, И. М. Анализ гидromеталлургической технологии переработки углеродистых кеков [Текст] / И. М. Гунько, С. А. Сидоренко, С. Г. Егоров, И. Ф. Червоний // Металургія: зб. наукових праць Запорізької державної інженерної академії. – 2012. – Вип. (1) 26. – С. 66–70.

References

1. Sergeev, V. V., Galitsky, N. V., Kiselev, V. P., Kozlov, V. M. (1971). Metallurgiya titana. Vtoroe izdanie [Metallurgy of titanium. Second edition]. Moscow, Russia: Metallurgy, 320.

2. Garmata, V. A., Petrunko, A. N., Galitsky, N. V., Olesov, Ju. G., Sandler, R. A. (1983). Titan [Titanium]. Moscow, Russia: Metallurgy, 559.

3. Zelikman, A. N., Korshunov, B. G. (1991). Metallurgiya redkikh metallov. Vtoroe izdanie [Metal-

lurgy of rare metals. Second edition]. Moscow, Russia: Metallurgy, 431.

4. Tjelin, V. V., Teslevich, S. M., Matveev, I. V. et. al. (2007) Al'ternativnaya tehnologiya ochistki tehničeskogo tetrahlorida titana ot oksihlorida vanadija uglevodorodnym vosstanovitelem [Alternative treatment technology of hydrocarbon reductant of technical titanium tetrachloride from vanadium oxychloride]. Report on implementation of research works, 120–125.

5. Dorda, I. Yu., Overchenko, I. E., Shkurin, B. N. et. al. (2011). Promyshlennye ispytaniya novogo reagenta dlja himičeskoj ochistki tehničeskogo tetrahlorida titana ot vanadija s ocenkoj kachestva titana gubchatogo [Industrial test new reagent for chemical cleaning from vanadium to the assessment of quality of titanium sponge of technical titanium tetrachloride]. Report on implementation of research works, 104–109.

6. Kuzina, L. K., Semenova, I. G., Sidorenko, S. A., Stepaninsheva, D. F., Shkurin, B. N. (2001). Obезvrezhivanie othodov himiko–rektifikacionnoj ochistki tetrahlorida titana [Neutralization chemical rectification waste of cleaning titanium tetrachloride]. Journal of Zaporozhye State University, 48–53.

7. Gunjko, I. M., Egorov, S. G., Sidorenko, S. A., Chervonyj, I. F. (2012). O vozmoonosti izvlechenija vanadija iz produktov kaskadno–rektifikacionnoj tehnologii [The possibility of extracting vanadium from cascaded products distillation technology]. Journal of Zaporozhye State University, 71–75.

8. Sidorenko, S. A., Nesterenko, T. N., Litvinova, E. N. (2009). Izvlechenie vanadija iz hloridnyh othodov titanovogo proizvodstva [Vanadium extraction from chloride waste of titanium production]. Journal of Zaporozhye State University, 38–42.

9. Sidorenko, S. A., Nesterenko, T. N., Litvinova, E. N. (2010). Izvlechenie vanadija iz hloridnyh othodov titanovogo proizvodstva [Vanadium extraction from chloride waste of titanium production]. Journal of Zaporozhye State University, 83–88.

10. Gunjko, I. M., Egorov, S. G., Sidorenko, S. A., Chervonyj, I. F. (2012). Analiz gidrometallurgičeskoj tehnologii pererabotki uglevodistyh kekov [Analysis of hydrometallurgical processing technology of carbon cakes]. Journal of Zaporozhye State University, 66–70.

*Рекомендовано до публікації д-р техн. наук, професор Червоний І. Ф.
Дата надходження рукопису 20.03.2015*

Гунько Інна Михайлівна, асистент, кафедра металургії і технології литейного виробництва, Запорізький національний технічний університет, ул. Жуковського, 64, г. Запоріжжя, Україна, 69063
E-mail: inna-gunko0@rambler.ru

Егоров Сергей Геннадиевич, кандидат технічних наук, доцент, кафедра металургії кольорових металів, Запорізька державна інженерна академія, ул. Леніна, 226, г. Запоріжжя, Україна, 69006
E-mail: inna-gunko0@rambler.ru