

С.А.Сидоренко⁽¹⁾, Т.Н.Нестеренко, Е.Н.Литвинова⁽¹⁾

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ ИЗ ХЛОРИДНЫХ ОТХОДОВ ТИТАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

(Сообщение 1)

¹⁾*Государственный научно-исследовательский и проектный институт титана, г. Запорожье,
Запорожская государственная инженерная академия*

Розроблена технологія й підібрано обладнання для переробки хлоридних відходів титанового виробництва з отриманням технічного пентаоксида ванадію або ванадатів кальцію та заліза. Технологічна схема складається з відмивання вапнованих кеків від хлоридів, окислювального випалу залишків і перетворення ванадію у зручну для витягання гідрометалургійними методами форму. Витягання ванадію на рівні 90% є задовільним для подальшої розробки запропонованої технології.

Разработана технология и выбрано оборудование для переработки хлоридных отходов титанового производства с получением технического пентаоксида ванадия или ванадатов кальция и железа. Технологическая схема включает отмывку известкованных кеков от хлоридов, окислительный обжиг остатков и перевод ванадия в удобную для извлечения гидрометаллургическими методами форму. Извлечение ванадия на уровне 90% является основанием для дальнейшей разработки предлагаемой технологии.

Введение. Ванадий в природе более распространен, чем медь, цинк, свинец и олово, но он редко встречается в виде собственно ванадиевых месторождений. Обладая склонностью к рассеянию, он часто встречается в качестве примеси в различных минералах и горных породах: прежде всего, в осадочных железных рудах и титаномагнетитах, а также в апатитах, глинах, бокситах, рудах многих урановых месторождений, фосфоритах, асфальтитах, битумах и нефти.

Промышленным источником ванадия служат титаномагнетитовые руды (содержание ванадия достигает 1%) и осадочные железные руды, содержащие до 1% ванадия [1,2]. При переработке этих руд ванадий извлекается из шлаков от передела чугуна в сталь. В качестве побочного продукта ванадий извлекают при переработке уранового сырья, фосфоритов, бокситов, различных органических отложений.

Вторичными сырьевыми источниками получения ванадия в Украине могут быть отходы производства титановой губки, глинозема, пигментного диоксида титана, отработанные ванадиевые катализаторы химической промышленности, твердые отходы сжигания мазута и др.

Анализ литературных источников. Примесь ванадия сопровождает титан на сырьевых стадиях технологии титанового производства: из руд и титановых концентратов ванадий поступает в продуктовые шлаки рудно-термической плавки и при вскрытии хлорированием попадает в тетрахлорид титана [3]. После очистки тетрахлорида титана образуются хлоридные алюмо-ванадиевые кеки (АВК), представляющие собой тонкодисперсную пыль, которая интенсивно гидролизуеться на влажном воздухе с выделением едких аэрозолей. В связи с ужесточением норм экологического законодательства, ограничением количества АВК, допустимого для складирования на территории КП «Запорожский титано-магниевый комбинат», и для временного решения проблемы была разработана

технология щелочной нейтрализации АВК с получением вторичного отхода уменьшенного класса токсичности.

Дополнительная обработка известью хлоридов АВК в ретортных печах выпаривания пульпы (ПВП) сразу после извлечения тетрахлорида титана приводит к переводу основных компонентов кека в слаборастворимые в воде формы [4]. Образующийся известкованный кек (ИК), содержащий 6...12% ванадия, имеет меньший уровень экологической опасности, разрешен для складирования на полигоне и отгружается по заказам потребителей. Однако ИК гигроскопичен, не является товарной продукцией широкого применения. Для реализации потребителям необходимо устранить гигроскопичность кека, сформовать его в куски или в гранулы. Внедрение технологии известкования в производство привело к затратному увеличению длительности рабочего процесса в ПВП, но не решило задачу попутного производства ценной ванадиевой продукции.

На титано-магниевого предприятия России и Казахстана производство ванадиевой продукции объединено со схемой очистки тетрахлорида титана путем хлорирования ванадийсодержащих пульп [2,5]. Сопутствующий ванадий в полном объеме извлекают в товарные V_2O_5 и $VOCl_3$, хотя такое производство усложнено в аппаратном оформлении и при этом образуется большое количество вторичных отходов. Экологические проблемы производства остаются нерешенными из-за отсутствия приемлемой технологии переработки аммонийных растворов.

Институт титана и КП «Запорожский титано-магний комбинат» разработали технологию очистки технического тетрахлорида титана углеводородным восстановителем с извлечением ванадия в углеродистый отход. Это принципиальное изменение в основной технологии ведет к образованию вместо АВК углеродистого ванадийсодержащего отхода, более удобного для переработки. Переработка ванадиевого концентрата, образующегося при сжигании такого отхода, в товарную ванадиевую продукцию возможна с использованием технологии, ориентированной на более сложный состав ИК. Внедрение новой технологии в производство тетрахлорида титана потребует определенного времени, поэтому актуальной является переработка ванадийсодержащих отходов текущего производства.

Целью работы является разработка эффективной технологии и выбор оборудования для извлечения ванадия из хлоридных отходов титанового производства с получением товарной ванадиевой продукции.

Основная часть исследований. Базовым прототипом для разрабатываемой схемы переработки ИК выбрана широко распространенная и хорошо исследованная технология промышленного извлечения ванадия из конвертерных шлаков от переработки чугуна в сталь [2]. Разработка технологической схемы проведена по принципу сочетания новаций с накопленным опытом. Усредненный состав ИК четырех проб случайной выборки, %: 13,4 V_2O_4 ; 35,4 Al_2O_3 ; 11,5 TiO_2 ; 0,5 Fe_2O_3 ; 18,2 CaO ; 22,0 Si . Ванадий на 97,5% имеет валентность V^{+4} и не растворяется в воде.

Особенностью предлагаемой технологии (рис.1) является отмывка ценной составляющей ИК от хлоридов, окислительный обжиг остатков и перевод ванадия в удобную для извлечения гидрометаллургическими методами форму. При этом появляется возможность использовать оксидный материал непосредственно в процессах легирования стали.

При промывке ИК водой ($ж : т = 10 : 1$) соединения ванадия, алюминия и титана переходят в обесхлоренный шлам, а хлор-ионы и основная часть кальция – в раствор. Для проверки эффективности технологии известкования исходных АВК контролировалось содержание ванадия в водной вытяжке. Среднее значение содержания ванадия в вытяжках десяти промышленных процессов составляло $0,0055 \text{ г/дм}^3$. В вытяжку также поступило, г/дм^3 : $0,004 \text{ Al}$; $0,015 \text{ Ti}$; $12,76 \text{ Ca}$; $29,63 \text{ Cl}$. Просушенный шлам, полученный после фильтрации пульпы и промывки на фильтре, содержит 4,2% остатков кальция и 7,7% хлор-иона. Вторичные отходы после промывки (хлоркальциевые растворы) содержат до $40 \text{ г/дм}^3 \text{ CaCl}_2$ и $0,001 \dots 0,010 \text{ г/дм}^3$ ванадия. Перевод ванадия, содержащегося в обесхлоренном шламе, в соединения с валентностью V^{+5} , которые извлекаются в раствор при последующем выщелачивании, достигается окислительным обжигом.

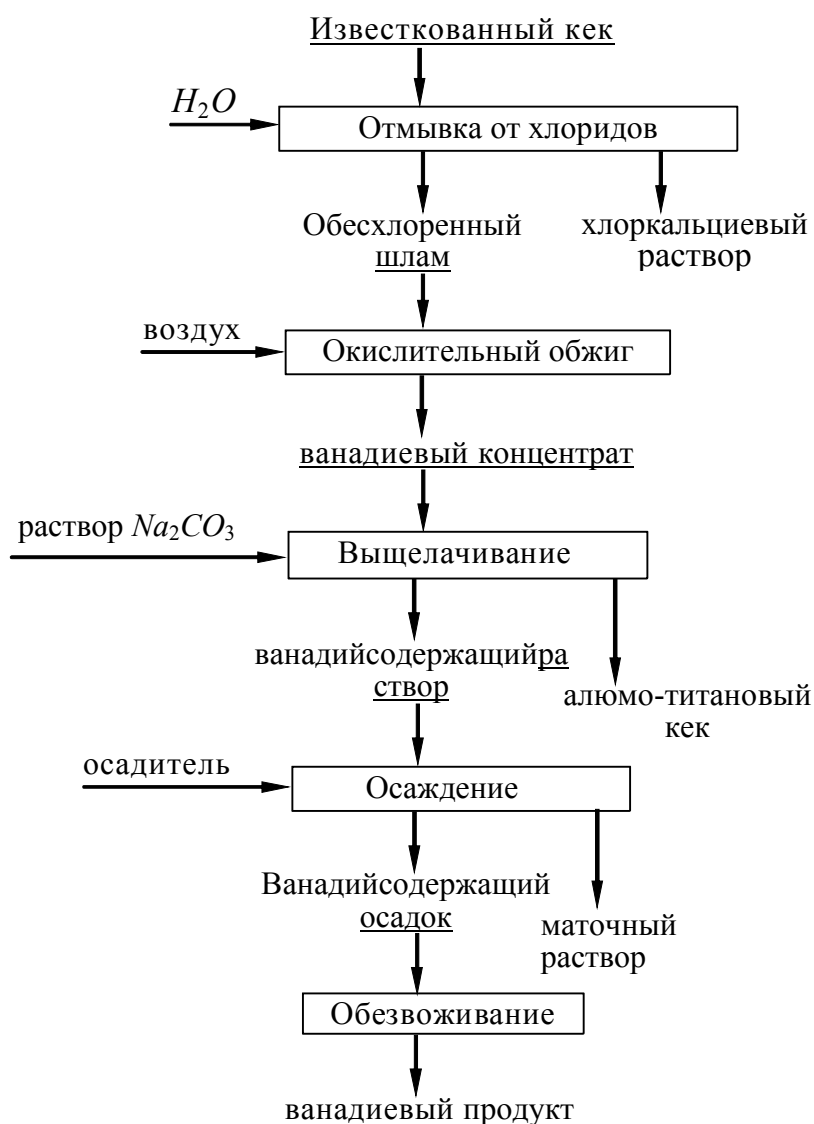


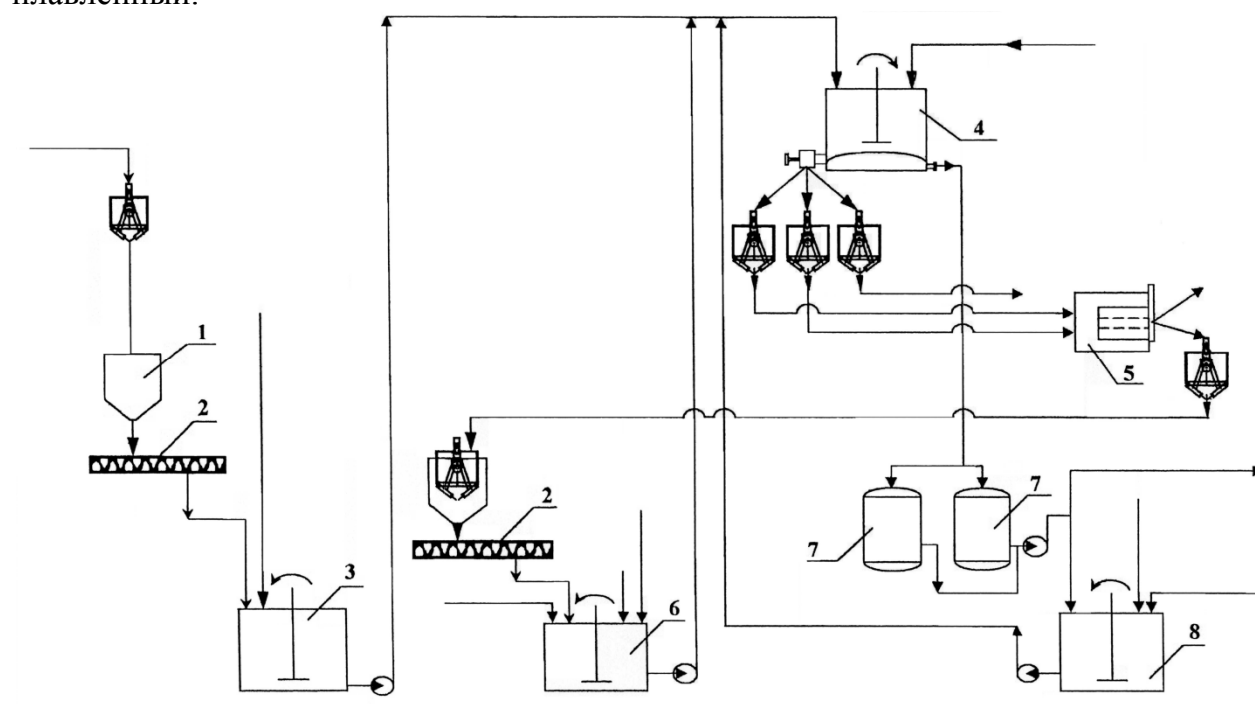
Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема переработки известкованного кека в ванадиевый продукт

Обесхлоренный шлам является лучше вскрываемым материалом по сравнению с ванадийсодержащими металлургическими шлаками, поэтому возможно проведение окислительного обжига без использования специальных добавок. Ванадиевый концентрат, полученный после обжига шлама в муфельной

электропечи при температурах 500...850 °С, по данным рентгено-спектрального анализа, содержит, %: 21,6 V_2O_5 ; 46,6 Al_2O_3 ; 9,7 TiO_2 ; 17,5 CaO , 4,2 SiO_2 ; 0,4 Cr_2O_3 . В отличие от металлургических (бессемеровских и мартеновских) шлаков концентрат практически не содержит примесей Fe_2O_3 , MnO , Cr_2O_3 , при небольшом количестве SiO_2 и содержании V_2O_5 в 1,5...2 раза большем. Довольно высокое содержание CaO в концентрате можно объяснить образованием соединений между оксидами кальция и ванадия при известковании.

Извлечение ванадия в водный раствор зависит от достигнутой полноты окисления ванадия при обжиге и проводится водой, раствором кислоты (щелочи) или последовательно водой и разбавленной серной кислотой. Для выщелачивания V_2O_5 из ванадиевого концентрата, образующегося после обжига, в качестве эффективного и доступного реагента выбрана сода, не оказывающая коррозионного воздействия на материалы оборудования. Теоретический расход соды составляет около 150...200 кг на 1 т ИК. В состав алюмо-титановых кеков (АТК), образующихся после выщелачивания, перейдут Al_2O_3 , CaO , TiO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 и некоторое количество ванадия. Теоретический выход АТК в пересчете на сухую массу составляет около 0,5 т на 1 т ИК. Такой вторичный отход – АТК – после просушивания целесообразно направить на хлорирование вместе с титановыми шлаками для доизвлечения титана и ванадия.

Выбор метода осаждения ванадия из растворов, полученных после выщелачивания шлаков, определяется концентрацией ванадия в растворе. Из более концентрированных растворов (более 20 г/дм³ V_2O_5) целесообразно осаждать ванадий в виде гидратированного пентаоксида ванадия, из разбавленных растворов (меньше 10 г/дм³ V_2O_5) – в виде ванадатов кальция или железа. Ванадиевый концентрат является подготовленным материалом для получения $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Гидратированный пентаоксид ванадия может быть выделен из ванадийсодержащих растворов путем их нейтрализации до pH = 2...3 [6,7]. После нейтрализации содового раствора серной кислотой получен маточный раствор с солевой составляющей Na_2SO_4 , содержащий до 0,1 г/дм³ остаточного ванадия, в количестве 3...5 м³ на 1 т ИК. Теоретический расход кислоты составляет около 100...200 кг 100%-ной H_2SO_4 на 1 т ИК. После обезвоживания производственного ванадиевого осадка можно получать пентаоксид ванадия в виде порошка или плавленый.



- 1 - бункер; 2 - питатели; 3 - бак для отмывки; 4 - пресс-фильтр;
5 - муфельная электропечь; 6 - выщелачиватель; 7 - сборники;
8 - бак-осадитель

Рисунок 2 – Аппаратурно-технологическая схема переработки известкованного кека в технический пентаоксид ванадия

Учитывая ограниченное количество ИК, имеющегося на полигоне, вместе с ожидаемым его количеством при росте объемов основного производства, переработку кека необязательно проводить в непрерывном режиме. При разработке аппаратурно-технологической схемы с целью ее упрощения и снижения затрат на оборудование предложено использовать для обжига шлама муфельную электропечь вместо барабанной печи, применяемой при обжиге шлама, а также использовать одно и то же оборудование для нескольких операций. Аппаратурная схема (рис.2) переработки известкованного кека в технический пентаоксид ванадия предусматривает применение муфельной электропечи последовательно для обжига шлама и для обезвоживания осадка пентаоксида ванадия.

В соответствии с разработанной технологией изготовлено три образца технического пентаоксида ванадия из проб ИК разного времени образования на КП «ЗТМК». Сквозное извлечение ванадия в конечный продукт из ИК составляет около 90%. Полученный V_2O_5 проанализирован полуколичественным спектральным анализом, содержание фосфора определено химическим анализом. В товарном продукте содержание V_2O_5 составляет более 90%, по фосфору и металлическим элементам образцы чистые (табл.1). Наличие натрия не ухудшает качество продукта, который соответствует ТУ 14–5–92–90.

Таблица 1 – Результаты спектрального и химического анализа образцов V_2O_5

Номер образца	Содержание элемента, %								
	<i>Ca</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Al</i>	<i>Ti</i>	<i>Na</i>	<i>P</i>
1	дес*	0,05	0,008	0,03	0,005	сот**	сот**	1...3	0,029
2	дес*	0,10	0,010	0,02	0,008	дес*	сот**	1...3	0,028
3	дес*	0,05	0,008	0,02	0,005	сот**	сот**	1...3	0,028

Примечание: * - десятые доли процента; ** - сотые доли процента

Выводы. Эффективное вскрытие ванадийсодержащих хлоридных отходов титанового производства и извлечение ванадия в конечный продукт на уровне 90%, достигнутое в лабораторных условиях, является достаточным для дальнейшей разработки предлагаемой технологии.

Предлагаемая технология пригодна для получения ценной ванадиевой продукции без образования больших объемов отходов. При промышленной реализации предлагаемой технологии прекратится накопление ванадийсодержащих отходов на полигоне и, следовательно, будет устранено серьезное препятствие для перспективы увеличения объемов производства титана на титано-магниевом комбинате.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поляков А.Ю. Основы металлургии ванадия. - М.: Металлургиздат, 1959. - 139 с.
2. Зеликман А.Н., Коришунов Б.Г. Металлургия редких металлов. - М.: Металлургия, 1991. - С.124-151.

3. *Байбеков М.К., Попов В.Д., Чепрасов И.М.* Производство четыреххлористого титана. - М.: Металлургия, 1987. - 128 с.
4. *Кузина Л.К., Семенова И.Г., Сидоренко С.А. и др.* Обезвреживание отходов химикоректификационной очистки тетрахлорида титана // Вісник Запорізького державного університету. - 2001. - № 1. - С.172-176.
5. *Тарасов А.В.* Металлургия титана. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. - 328 с.
6. Справочник химика / Под ред. *Б.П.Никольского*. - Т.III. - М.: - Л.: Химия, 1964. - 1006 с.
7. *Иванкин А.А., Фотиева А.А.* Химия пентавалентного ванадия в водных растворах. - Свердловск: Изд-во АН СССР, 1971. - 200 с.

Стаття надійшла до редакції 26.11.2008 р.

Рецензент, проф. Г.О.Колобов