

С.А. Сидоренко⁽¹⁾, зав. лабораторией
Т.Н. Нестеренко⁽²⁾, доцент, к.т.н.
Е.Н. Литвинова⁽¹⁾, мл. научный сотрудник

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ ИЗ ХЛОРИДНЫХ ОТХОДОВ ТИТАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

(Сообщение 2)

⁽¹⁾Государственный научно-исследовательский и проектный институт титана, г.Запорожье,

⁽²⁾Запорожская государственная инженерная академия

Розроблена технологія переробки хлоридних відходів титанового виробництва з одержанням технічного пентаоксиду ванадію або ванадатів кальцію та заліза. Відповідно до розроблюваної технології переробки хлоридних відходів КП «ЗТМК» проведено лабораторні випробування операцій вилугування ванадію у розчин та гідролітичного осадження у продуктивний гідратований пентаоксид ванадію $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Визначено оптимальні умови для здійснення процесів. Напрацьована партія кінцевого ванадієвого продукту, якість якого відповідає ТУ 14–5–92–90 для технічного пентаоксиду ванадію.

Разработана технология переработки хлоридных отходов титанового производства с получением технического пентаоксида ванадия или ванадатов кальция и железа. В соответствии с разрабатываемой технологией переработки хлоридных отходов КП «ЗТМК» проведены лабораторные испытания операций выщелачивания ванадия в раствор и гидролитического осаждения в продукционный гидратированный пентаоксид ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Определены оптимальные условия для осуществления процессов. Получена партия конечного ванадиевого продукта, качество которого соответствует ТУ 14–5–92–90 для технического пентаоксида ванадия.

Введение. Ванадий в титановом сырье является сопутствующей примесью, которая при хлорировании поступает в тетрахлорид титана. По существующей на КП «Запорожский титано-магниевый комбинат» технологии после очистки тетрахлорида титана образуется ванадийсодержащий отход – известкованный кек [1]. После обработки известью основные компоненты кека переходят в слаборастворимые в воде формы, что существенно ограничивает вредное влияние хлоридных отходов на окружающую среду. В соответствии с технологическим регламентом КП «ЗТМК» известкованный кек подлежит складированию на полигоне данного предприятия. С другой стороны, благодаря высокому содержанию ценного компонента (6...12% ванадия), обоснована хозяйственная целесообразность использования этого промышленного отхода.

По факту имеет место сбыт партий известкованного кека заказчикам. Однако решение проблемы с ванадием в титановом производстве остается актуальной задачей. Существует реальная необходимость технологического усовершенствования имеющегося производственного процесса путем извлечения ванадия из отходов и использования теряемого дохода от сбыта ценной попутной продукции.

Анализ литературных источников. Проведенные исследования являются продолжением работы по разработке технологии и выбору оборудования для переработки хлоридных отходов титанового производства с получением технического пентаоксида ванадия [2,3]. Предварительно на базе прототипа (технологии промышленного

извлечения ванадия из металлургических шлаков) был составлен проект технологической схемы переработки известкованного кека в ванадиевую продукцию: отмывка известкованного кека водой от хлоридов, окислительный обжиг обесхлоренного шлама, выщелачивание ванадиевого окисленного материала содой, осаждение из растворов гидратированного пентаоксида ванадия серной кислотой и обезвоживание для получения конечного продукта – технического пентаоксида ванадия. Теоретически рассчитаны расходы соды (150...200 кг) и кислоты (100...200 кг 100%-ной H_2SO_4) на переработку одной тонны известкованного кека. Сделан прогноз образования возможных вторичных отходов от предлагаемой технологии. По предварительной оценке, их удельное количество ожидается: 10...15 м³ хлоркальциевого раствора, до 0,5 т в сухой массе алюмо-титанового кека (АТК) и 3...5 м³ кислого маточника.

Установлено, что объемы имеющегося известкованного кека вместе с ожидаемым приростом производства не потребуют для переработки непрерывного процесса. Ориентировочно к реальному масштабу создана рациональная аппаратурно-технологическая схема извлечения ванадия из известкованного кека. Экспериментально доказана принципиальная пригодность предлагаемой технологии для получения ванадиевой продукции высоких сортов.

В соответствии с разрабатываемой схемой по основным операциям технологии проведены лабораторные исследования, изучены необходимые условия подготовки исходных отходов и влияние температуры обжига на образование легковскрываемых соединений ванадия. Установлена целесообразность удаления избыточного кальция от переизвесткования или слабой отмывки известкованного кека и соблюдения технологических показателей процесса – температуры (750...800 °С) и продолжительности обжига (1,0...1,5 ч). В результате происходит достаточно эффективное вскрытие хлоридных отходов титанового производства для содового извлечения ванадия. Извлечение ванадия на уровне 90% является основанием для дальнейшей разработки предлагаемой технологии.

Целью работы является разработка эффективной технологии и выбор условий для наиболее полного извлечения ванадия из ванадиевого концентрата в технологические растворы и обратного осаждения гидратированного пентаоксида ванадия с получением экспериментальной партии ванадиевой продукции.

Основная часть исследований. Для исследований процесса выщелачивания использовали навески смеси известкованного кека, полученной путем усреднения трех партий одинакового количества, массой по 45 г, которые отмывали водой. Обесхлоренный шлам обжигали в муфельной печи при температуре 750 °С в течение 1 ч. Полученный ванадиевый концентрат охлаждали на воздухе и далее выщелачивали содовым раствором при температуре 60...70 °С при перемешивании пульпы в течение заданного времени. По окончании опыта охлажденную пульпу фильтровали. Кек на фильтре промывали водой и высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы. АТК (вторичный отход) взвешивали и анализировали на содержание ванадия. Из продуктового фильтрата выделяли пентаоксид ванадия. По измерению массы осадка и расчету количества пентаоксида ванадия, потерянного в составе АТК, оценивали влияние технологических условий на эффективность процесса извлечения ванадия в содовый раствор.

Поскольку на эффективность процессов выщелачивания наибольшее влияние оказывают вскрываемость сырья, расход реагента, температура и продолжительность процесса, то остальные технологические параметры можно отнести ко второстепенным и исследовать при необходимости.

Опытный ванадиевый концентрат представляет собой рыхлую массу, состоящую из мелких частиц, которую перед выщелачиванием измельчать не требуется. Предварительными исследованиями выщелачивания пентаоксида ванадия марки «х.ч.» содой установлено, что скорость растворения оксида при температуре ниже 60 °С неудовлетворительно мала, а при температуре 60...70 °С процесс протекает интенсивно. Повышение температуры свыше 70 °С может ускорить процесс растворения, но признано нецелесообразным из-за увеличения энергозатрат, повышения количества испаряемой воды и увеличения потерь времени на последующее охлаждение пульпы. Кроме того, установлено, что в течение одного часа содой растворяется основное количество ванадия, и увеличение продолжительности выщелачивания существенно не улучшает результаты. Поэтому выщелачивание проводили в интервале 1...4 ч.

Кристаллическую соду в рабочий раствор задавали с некоторым избытком, учитывая стехиометрический расход соды на выщелачивание, содержание пентаоксида ванадия в составе исследуемой навески и попутные потери. Поскольку осаждать гидратированный пентаоксид ванадия ($V_2O_5 \cdot n H_2O$) из разбавленных растворов (меньше 10 г/дм³ V_2O_5) невыгодно вследствие собственной растворимости V_2O_5 , количество воды на выщелачивание задавали из расчета на вероятное содержание 30...50 г/дм³ V_2O_5 в растворе после выщелачивания. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Влияние условий выщелачивания на извлечение пентаоксида ванадия в конечный продукт

Номер опыта	Концентрация соды в растворе, г/дм ³	Объем воды, дм ³	Продолжительность выщелачивания, ч	Содержание ванадия в АТК, %	Степень извлечения V_2O_5 в конечный продукт, %
1	33	0,15	1,0	2,55	87,69
2	50	0,15	1,0	2,20	89,74
3	100	0,15	1,0	1,19	93,55
4	30	0,25	1,0	3,40	83,08
5	50	0,15	2,0	1,46	93,55
6	50	0,15	4,0	0,51	96,97
7	50*	0,15	1,0	1,94	89,66

Примечание: * – кальцинированная сода заменена на $NaHCO_3$

Установлено, что процесс выщелачивания лучше идет в более плотных пульпах. При повышении концентрации содового раствора с 33 до 100 г/дм³ (опыты № 1-3) извлечение ванадия в раствор и, соответственно, в конечный продукт увеличивается. Концентрация содового раствора 50 г/дм³ является оптимальной, поскольку при увеличении концентрации соды с 33 до 50 г/дм³, то есть наполовину, извлечение увеличилось на 2,1%, а следующие 3,8% извлечения пентаоксида ванадия в конечный продукт получены при увеличении концентрации содового раствора в три раза.

С увеличением продолжительности выщелачивания степень извлечения V_2O_5 в конечный продукт (и, соответственно, ванадия в раствор) возрастает (опыты № 2, 5 и 6), достигая за 1, 2 и 4 ч соответственно 89,74; 93,55 и 96,97% (табл. 1).

Использование вместо кальцинированной соды эквивалентного по щелочи Na_2O количества $NaHCO_3$ (опыты № 1 и 7) обеспечивает высокую степень извлечения ванадия в раствор. Учитывая возможные колебания содержания ванадия в известкованном кеке (в основном, в сторону уменьшения), можно не расходовать избыточную

соду на выщелачивание, выдерживая необходимую концентрацию соды при повышении плотности пульпы.

Для более рационального использования соды была опробована схема двухстадийного противоточного выщелачивания (рис. 1). Концентрированный раствор соды сначала выщелачивает обедненный по ванадию кек, а далее в виде промежуточного ванадийсодержащего раствора поступает на выщелачивание ванадиевого концентрата. Предложенная схема опробована при выщелачивании ванадиевого концентрата в течение 1 ч раствором соды с концентрацией 50 г/дм³ при температуре 70 °С. Промежуточные кек и производственный ванадийсодержащий раствор отделяли фильтрацией. Среднее значение степени извлечения ванадия в четырех циклах выщелачивания составляет 92,85%. Сопоставлением полученных результатов двухстадийного выщелачивания с одностадийным выщелачиванием в течение 2 ч при одинаковых условиях (табл. 1, опыт № 5) установлено, что использование более сложной схемы для выщелачивания ванадиевого концентрата нецелесообразно.

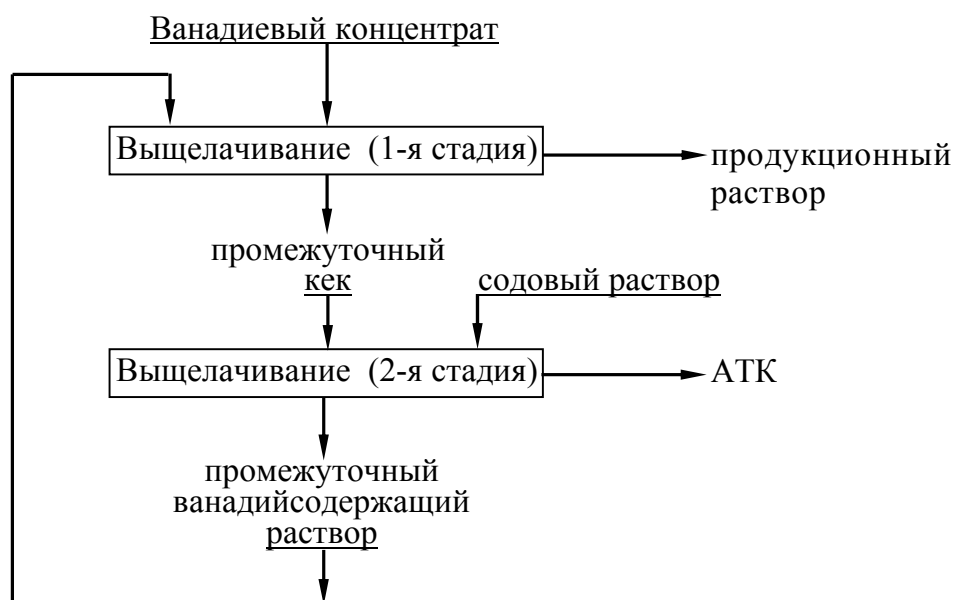


Рисунок 1 – Схема двухстадийного выщелачивания ванадиевого концентрата

Гидратированный пентаоксид ванадия осаждается из содовых растворов ванадатов при подкислении их концентрированной серной кислотой. Необходимая кислотность раствора определяется концентрацией ванадия и за пределами оптимальной кислотности из растворов ванадий выделяется неполностью, с повышением температуры скорость осаждения увеличивается.

Полнота осаждения ванадия, степень использования кислоты и состав осадков определяются степенью подкисления (H^+/VO_3^-) [4]. Показатель pH растворов является более косвенной характеристикой, так как зависит от степени подкисления и в процессе гидролиза изменяется. Химизм и механизм процессов гидролиза изучены недостаточно, и известные промышленные варианты практического его осуществления отработаны на основе эмпирического подхода.

Для исследования процесса осаждения ванадия из содовых растворов использовали навески смеси известкованного кека массой по 45 г, которые обрабатывали по схеме отмывка-обжиг-выщелачивание [2]. Полученные ванадийсодержащие растворы подкисляли серной кислотой, нагревали до температуры 95 °С и выдерживали при пе-

ремешивании в течение 3 ч. Охлажденную пульпу фильтровали. Продукционный осадок взвешивали во влажном состоянии и после прокалки (при температуре 550 °С в течение 1 ч). Измеряли объемы, плотности и *pH* исходного ванадийсодержащего раствора и кислого маточника. Содержание ванадия в маточнике анализировали выборочно.

Добавка серной кислоты рассчитана с учетом ее расхода для подкисления раствора и для разложения метаванадата натрия с образованием осадка гидратированного пентаоксида ванадия. Эффективность процесса гидролитического осаждения ванадия оценивали по массе осадка после прокалки (технического пентаоксида ванадия V_2O_5). Результаты исследований приведены на рис. 2.

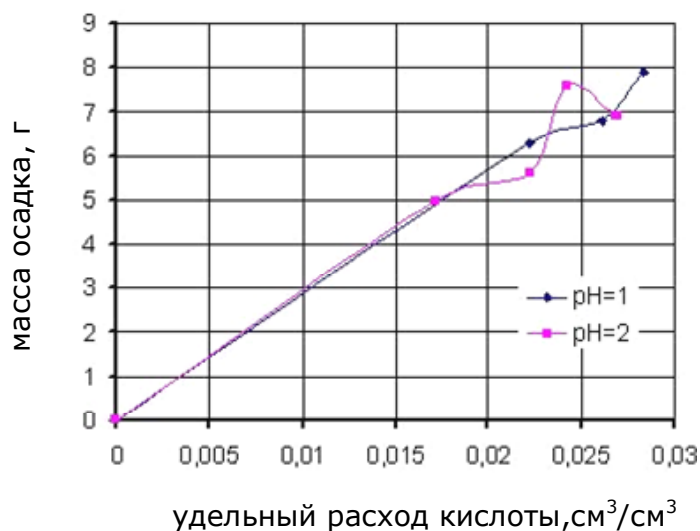


Рисунок 2 – Влияние условий осаждения на выход пентаоксида ванадия

Лучшие результаты по выходу продукта приходятся на узкие ограничения по расходу серной кислоты (рис. 2), что согласуется с положением о необходимости тщательного обеспечения степени подкисления ванадийсодержащих растворов. Выборочные анализы кислых маточников подтвердили наличие в их составе растворенного ванадия (около 0,16 г/дм³).

В результате проведенных исследований была получена экспериментальная партия порошка технического пентаоксида ванадия массой 96 г, позволяющая продемонстрировать практическую пригодность разрабатываемой технологии для получения ванадиевого продукта. Полуколичественным спектральным и химическим анализами установлен состав порошка V_2O_5 , %: 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 . Качественные показатели ванадиевой продукции соответствуют нормам, установленным для марок 1 и 2 технического пентаоксида ванадия по ТУ 14–5–92–90.

Выводы

Установлены оптимальные условия одностадийного выщелачивания ванадиевого концентрата: расход соды 110...170 кг на 1 т известкованного кека; соотношение Ж : Т = 6 : 1; температура выщелачивания не менее 70 °С; продолжительность выщелачивания 1...4 ч.

Известная технология гидролитического осаждения ванадия воспроизводится на исследуемых растворах. Расход серной кислоты для осаждения продукционного $V_2O_5 \cdot nH_2O$ необходимо оперативно корректировать для обеспечения условий опти-

мального подкислення робочей среды. Для осаждения продукционного пентаоксида ванадия расход кислоты составляет 135...172 кг 100%-ной H_2SO_4 на 1 т известкованного кека, при этом выход сбросного маточника (вторичного отхода) будет не более 3...4 м³ на 1 т известкованного кека.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. ТУ У 00194731.009–99. Кек вапнований ПВП. Технічні умови. – Запоріжжя: КП «ЗТМК», 2000. – 23 с.
2. Сидоренко С. А. Извлечение ванадия из хлоридных отходов титанового производства (Сообщение 1) / С. А. Сидоренко, Т. Н. Нестеренко, Е. Н. Литвинова // Металургія (Наукові праці ЗДІА). – Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2009. – Вип. 19. – С. 38-42.
3. Сидоренко С. А. О переработке хлоридных отходов титано-магниевого производства с извлечением ванадия / С. А. Сидоренко, Т. Н. Нестеренко, Е. Н. Литвинова // Сборник тезисов докладов междунар. научно-практ. конф. «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы» (16-18 февраля 2009 г., Москва). – М.: МИСиС, 2009. – С. 298-300.
4. Иванкин А. А. Химия пентавалентного ванадия в водных растворах / А. А. Иванкин, А. А. Фотиева. – Свердловск: Изд-во АН СССР, 1971. – 200 с.

Стаття надійшла до редакції 17.12.2009 р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов