

И.М. Гунько ⁽¹⁾, аспирант

С.А. Сидоренко ⁽²⁾, зав. лабораторией

С.Г. Егоров ⁽¹⁾, доцент, к.т.н.

И.Ф. Червоный ⁽¹⁾, зав. кафедрой, д.т.н., профессор

АНАЛИЗ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕРОДИСТЫХ КЕКОВ

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия,

⁽²⁾ Государственный научно-исследовательский и проектный Институт титана, г. Запорожье

Проанализовано принципиальную схему одержания ванадиевого продукта с углеродистых отходов очистки тетрахлорида титана битумом и концентрированными смесями трихлорида ванадила с тетрахлоридом титана. Выявлены основные технологические параметры гидрометаллургической переработки углеродистых кеков, которые обеспечивают одержание ванадиевой продукции товарного назначения.

Анализируется принципиальная схема получения ванадиевого продукта из углеродистых отходов очистки тетрахлорида титана битумом и концентрированными смесями трихлорида ванадила с тетрахлоридом титана. Определены основные технологические параметры гидрометаллургической переработки углеродистых кеков, обеспечивающих получение ванадиевой продукции товарного назначения.

Введение. При производстве титана на титано-магниевого предприятия возникает проблема переработки хлоридных отходов. Технология их переработки включает процессы получения концентрированных смесей трихлорида ванадила ($VOCl_3$) с тетрахлоридом титана ($TiCl_4$) путем хлорирования ванадиевых пульп, а товарным продуктом после гидрометаллургической переработки хлоридов является пентаоксид ванадия [1,2]. С целью выполнения норм экологического законодательства, которые ограничивают накопление хлоридных отходов на территории промышленных предприятий, Институтом титана предложены две технологии очистки тетрахлорида титана – битумная и каскадно-ректификационная, которые обеспечивают получение исходного ванадийсодержащего сырья для дальнейшей гидрометаллургической переработки и получения соответствующей продукции. Согласно битумной технологии, восстановленный ванадий отводят с кубовыми пульпами на выпаривание в печи ПВП и концентрируют в составе сухих углеродистых кеков. По каскадно-ректификационной технологии попутный ванадий из тетрахлорида титана отгоняют в состав первичного дистиллята, а затем с помощью дополнительных колонн концентрируют в промпродукте, который состоит из $VOCl_3$ с примесными компонентами, либо выделяют $VOCl_3$ как самостоятельный продукт [1]. Практический опыт работы титано-магниевого предприятия показывает рациональность производства попутной ванадиевой продукции в оксидной форме, поэтому битумная технология является предпочтительной.

Постановка задачи. Задачей данных исследований является изучение схемы получения ванадиевого продукта из углеродистых отходов битумной очистки тетрахлорида титана и определение оптимальных технологических параметров проведения процессов.

Основная часть исследований. Исследования проводили с использованием углеродистых кеков, полученных при опытно-промышленных испытаниях битумной очистки тетрахлорида титана [1]. В табл. 1 приведены результаты химического анализа углеродистых кеков на содержание основных элементов.

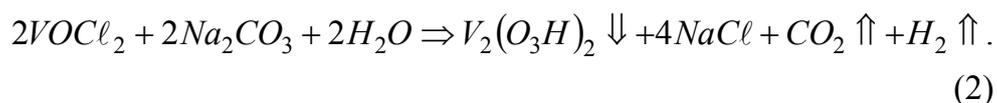
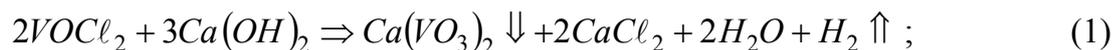
Таблица 1 – Химический состав углеродистых кеков

Номер образца	Массовое содержание элементов, %						
	<i>V</i>	<i>Ti</i>	<i>Al</i>	<i>Fe</i>	<i>Ca</i>	<i>C</i>	<i>Cl</i>
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

Образец № 1 представляет собой углеродистый кек, который подвергли известкованию перед выгрузкой из ПВП, поэтому содержание кальция в его составе высокое – 2,12 %. В следующих двух процессах переработки пульпы в ПВП кек не известковали, а только подвергали сушке. Образец № 2 получали из кубовой пульпы после обработки водой, а образец № 3 водой не обрабатывали. Относительно низкое содержание хлора в образце № 3 можно объяснить его удалением в процессе сушки в ПВП. Во всех образцах содержится большое количество алюминия. Это объясняется тем, что промышленная баковая аппаратура во время проведения битумной очистки была плохо освобождена от трихлорида алюминия и низших хлоридов титана, характерных для состава кубовой жидкости при работе передела очистки технического тетраоксида титана с применением алюминиевой пудры.

Для производства ванадиевой продукции из данного вида сырья разработана схема переработки (рис. 1), согласно которой из углеродистого кека получали ванадиевый продукт в виде ванадата кальция или черного пентаоксида ванадия. Сущность технологии заключается в том, что ванадий в форме дихлорида ванадила $VOCl_2$ извлекают из кеков выщелачиванием в солянокислый раствор. При этом для образца углеродистого кека с изначально высоким содержанием хлор-иона (28,9 %) соляную кислоту можно не добавлять. Для этого образца проводили водное выщелачивание так, чтобы от гидролизного разложения хлоридов водная среда приобрела нужную кислотность. Затем раствор, содержащий ванадий, отфильтровывали от нерастворимых остатков углерода и гидроксида титана. Полученный влажный углетитановый кек просушивали и совместно с шихтой направляют на хлорирование в солевой хлоратор.

Товарный раствор нейтрализовали до pH = 7...9 известковым молоком или содой и осаждали ванадий в форме кальциевого соединения или гидроксидной массы, соответственно, по реакциям:



С термодинамической точки зрения протекание реакций (1) и (2) возможно (рис. 2). Константы равновесия для реакции (1) составляют $7,00 \cdot 10^{33}$ при температуре 0 °С и $1,03 \cdot 10^{27}$ при температуре 100 °С; для реакции (2) – $8,13 \cdot 10^{24}$ и $5,50 \cdot 10^{22}$ соответственно. По величинам констант равновесия можно сделать вывод

о том, что обе реакции протекают слева направо с достаточно высокой скоростью и образованием указанных продуктов реакции.

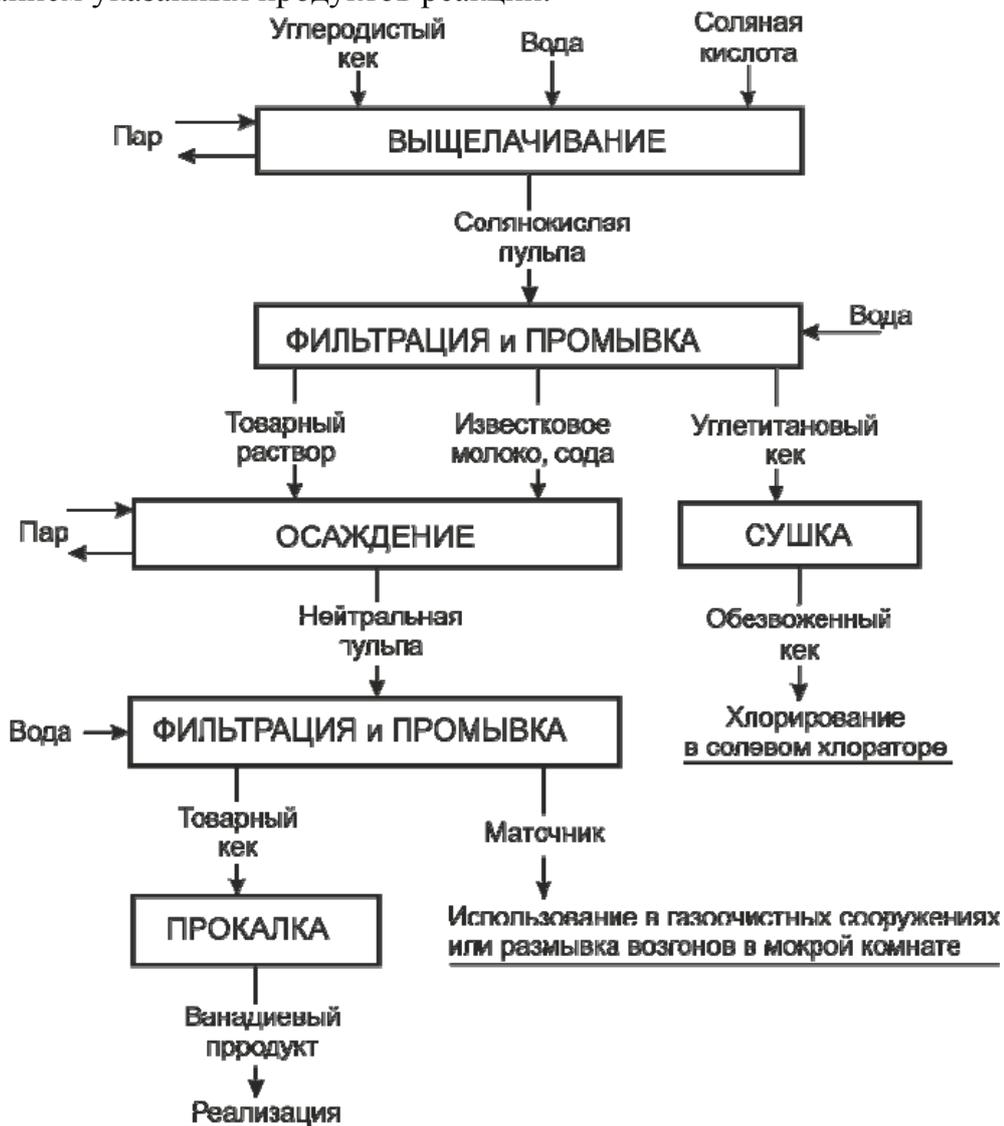


Рисунок 1 – Принципиальная схема получения ванадиевого продукта из углеродистых отходов [1]

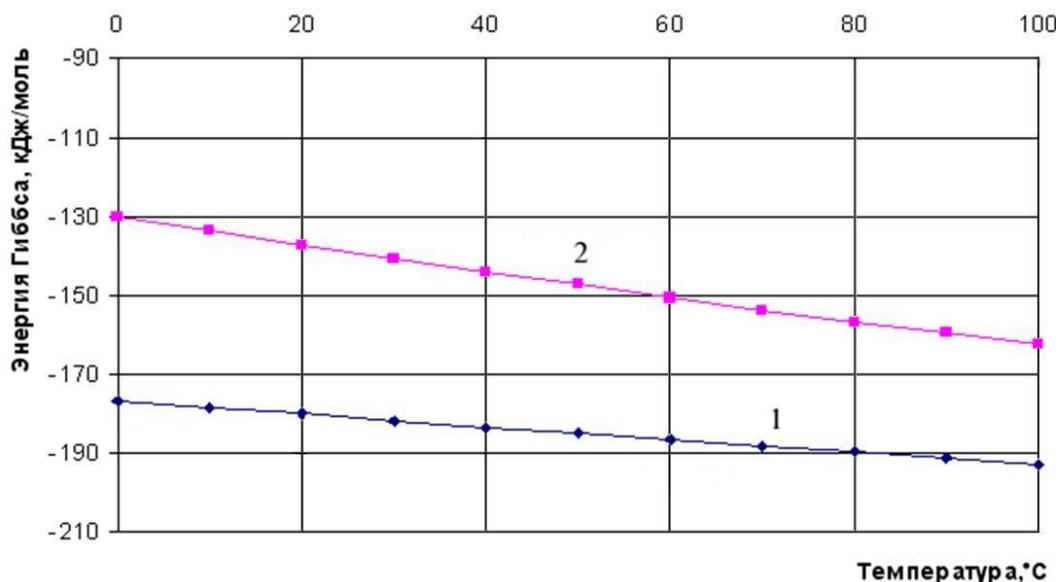


Рисунок 2 – Изменение энергии Гиббса для реакций (1) и (2)

Образованную пульпу фильтровали, влажный ванадиевый продукт обезвоживали и окисляли путем прокалики в воздушной атмосфере до оксида высшей валентности, а солесодержащий маточник передавали на вторичное использование в газоочистных сооружениях или при размывке хлоридных возгонов в мокрой комнате.

По описанной технологической схеме были проведены опытные процессы получения ванадиевого продукта из образцов углеродистого кека. Для опытов использовали постоянные навески кека массой 50 г, которые выщелачивали в 400 см³ воды при опробовании образца № 2, или в том же объеме соляной кислоты для образца № 3. Концентрацию соляной кислоты варьировали в пределах 3...21 % *HCl*. Соотношение между массой кека и массой воды (или солянокислого раствора) поддерживали на уровне Т : Ж = 1:8, так как при меньшем количестве жидкости отфильтрованный после выщелачивания продуктивный раствор на операции осаждения при нейтрализации известью или содой застывал в неподвижную массу. Процессы выщелачивания кеков проводили при нагреве пульпы до 60...80 °С и механическом перемешивании (без нагрева образовывались студенистые пульпы, сложные для фильтрации). Продолжительность выщелачивания кеков составляла от 1 до 4 ч. Фильтрацию пульпы осуществляли через бумажный фильтр на воронке Бюхнера под разрежением 0,06 МПа. Получали чистый от взвесей сине-зеленый раствор *VOCl₂*. Осаждение проводили при перемешивании и нагреве до температуры 60...80 °С. В раствор добавляли небольшие порции извести или кальцинированной соды для нейтрализации раствора и осаждения из него ванадия. Затем нейтральную пульпу фильтровали с промывкой товарного кека на фильтре водой. Влажный ванадиевый продукт подсушивали и прокаливали при температуре 550 °С в течение одного часа. В табл. 2 представлены условия и результаты опытных процессов переработки углеродистых кеков.

Таблица 2 – Условия и результаты опытных процессов переработки кеков [1]

Номер образца	Содержание HCl в растворе, %	Время выщелачивания, ч	Содержание ванадия в углетитановом кеке, %	Реагенты на нейтрализацию, г		Масса ванадиевого продукта, г	Извлечение ванадия, %
				известь	кальцинированная сода		
2	0	1	1,74	17,5	-	17,10	92,7
2	0	4	0,68	-	24,9	17,55	95,8
3	2,8	1	5,50	17,0	-	18,55	73,9
3	10,8	1	1,80	57,0	-	41,00	89,1
3	20,6	1	0,65	-	28,7	19,50	96,3
3	20,6	1	4,44	-	35,0	17,50	80,0
3	10,8	4	1,85	49,5	-	37,60	89,1

Извлечение ванадия по данной технологии в зависимости от исходного сырья может достигать 93...96 %. Кроме того, во вторичном углетитановом кеке может содержаться от 0,65 до 1,80 % ванадия, следовательно, он является обратным продуктом, который подлежит хлорированию для дополнительного извлечения ванадия. Поэтому при практической реализации данной технологической схемы коэффициент извлечения ванадия будет несколько выше значений, полученных в опытных экспериментах.

Гидрометаллургическая переработка углеродистых кеков позволяет получить ванадиевый продукт, представляющий собой либо ванадат кальция, либо пентаоксид ванадия. Согласно имеющимся в производстве ванадия сведениям ванадат кальция должен содержать, %: 28...34 V_2O_5 ; 43...48 CaO ; 3...5 MgO ; 1,5...2,0 SiO_2 ; 2...3 SO_3 ; 2...3 $NaCl$. Технология производства ванадата кальция наиболее проста, поскольку связана с потреблением относительно дешевых и доступных реагентов: соляной кислоты и известкового молока, но потребительная ценность ванадата менее значима, и, следовательно, выгода от реализации этой продукции прогнозируется меньшей.

Другой вид продукции – пентаоксид ванадия – производится с привлечением более дорогих реагентов (сода), но является более ценным продуктом. Технические требования к качеству технического пентаоксида ванадия по ТУ 14-5-92-90 устанавливают норму содержания в продукте V_2O_5 не менее 72 % для второго сорта и не менее 90 % для первого сорта. Полученные опытные образцы пентаоксида ванадия по данной технологической схеме удовлетворительно подходят под требования ТУ. Следовательно, разработанная технология гидрометаллургической переработки углеродистых кеков принципиально обеспечивает получение ванадиевой продукции товарного назначения.

Заключение. Разработанная Институтом титана технологическая гидрометаллургическая переработка углеродистых кеков принципиально обеспечивает получение ванадиевой продукции товарного назначения. Данная технология позволяет перерабатывать отходы титано-магниевого предприятия, содержащих 13...15 % ванадия, и обеспечивает степень извлечения пентаоксида ванадия на уровне 93...95 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розробка технології і апаратури по переробці хлоридних відходів титано-магнієвого виробництва з вилученням ванадію на КП «Запорізький титано-магнієвий комбінат» [Текст]: звіт з НДР (пром.ж.) / Державний науково-дослідний та проектний Інститут титану; кер. С. О. Сидоренко. – Виконав. : Литвинова О. С., Милосердова Н. І., Алексеєнко Л. А., Кузіна Л. С., Степаніщева Д. Ю., Сокол Л. І. – № ДР 0104U005794. – Запоріжжя, 2004. – 38 с.
2. *Гунько, И. М.* Анализ техногенных источников и технологических схем производства пентаоксида ванадия [Текст] / И. М. Гунько, И. Ф. Червоный, С. Г. Егоров // *Металургія : Наукові праці ЗДІА.* – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2011. – Вип. 25. – С. 59-67.

Стаття надійшла до редакції 17.11.2011 р.

Рецензент, проф. Г.О. Колобов