

И.М. Гунько ⁽¹⁾, аспирант

С.Г. Егоров ⁽¹⁾, доцент, к.т.н.

С.А. Сидоренко ⁽²⁾, зав. лабораторией

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

О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНАДИЯ ИЗ ПРОДУКТОВ КАСКАДНО-РЕКТИФИКАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия,

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

У роботі проаналізовано принципову схему одержання ванадієвого продукту з концентрованих сумішей $VOCl_3$ з $TiCl_4$, що утворюються під час переробки кубових залишків за каскадно-ректифікаційною технологією. Визначено умови та ступінь переходу ванадію з ванадієвого дистилляту до оксидної суміш при одержанні продукту товарного призначення.

В работе проанализирована принципиальная схема получения ванадиевого продукта из концентрированных смесей $VOCl_3$ с $TiCl_4$, образующихся при переработке кубовых остатков по каскадно-ректификационной технологии. Определены условия и степень перехода ванадия из ванадиевого дистиллята в оксидную смесь при получении продукта товарного назначения.

Введение. В производстве титана перед ректификационной очисткой тетрахлорида титана ($TiCl_4$) применяется химическая очистка от окситрихлорида ванадия ($VOCl_3$). В отечественной промышленности очистку осуществляют с использованием пульпы низших хлоридов (смесь $TiCl_4$, $TiCl_3$ и $AlCl_3$), которая обеспечивает высокую степень очистки от ванадия и не загрязняет тетрахлорид титана примесными элементами. Трихлорид титана взаимодействует с оксихлоридом ванадия с образованием нерастворимого оксидхлорида ванадия ($VOCl_2$). Как правило, очистку от ванадия проводят перед ректификацией в кубах колонн ректификации [1-3]. Все образовавшиеся нерастворимые соединения остаются в кубе колонн и выводятся из процесса с кубовыми остатками. Далее кубовые остатки могут подвергаться выпариванию в ретортных печах выпарки пульп с целью перевода твердых составляющих в алюмованадиевый кек (АВК). Для извлечения ванадия из данного продукта Институтом титана было предложено несколько способов: нейтрализация АВК известью с дальнейшей переработкой известкованного кека [4], концентрирование ванадия в сухих углеродистых кеках по битумной схеме [5]. Другим направлением извлечения ванадия из технического тетрахлорида титана является каскадно-ректификационная технология, согласно которой ванадий отгоняют в состав первичного дистиллята, а затем с помощью дополнительных колонн выделяют в смесь $VOCl_3$ с $TiCl_4$ или самостоятельный продукт $VOCl_3$ с дальнейшим извлечением пентаоксида ванадия (V_2O_5).

Постановка задачи. Целью данной работы является изучение схемы получения ванадиевого продукта из окситрихлорида ванадия, полученного по каскадно-ректификационной схеме, и определение оптимальных технологических параметров проведения процессов.

Основная часть. По каскадно-ректификационной схеме (рис. 1) очистку от ванадия при помощи алюминиевой пудры совмещают с процессом ректификации технического тетрахлорида титана ($TiCl_4$) от твердых веществ. Ванадий концентрируется в кубовых остатках II ректификации.

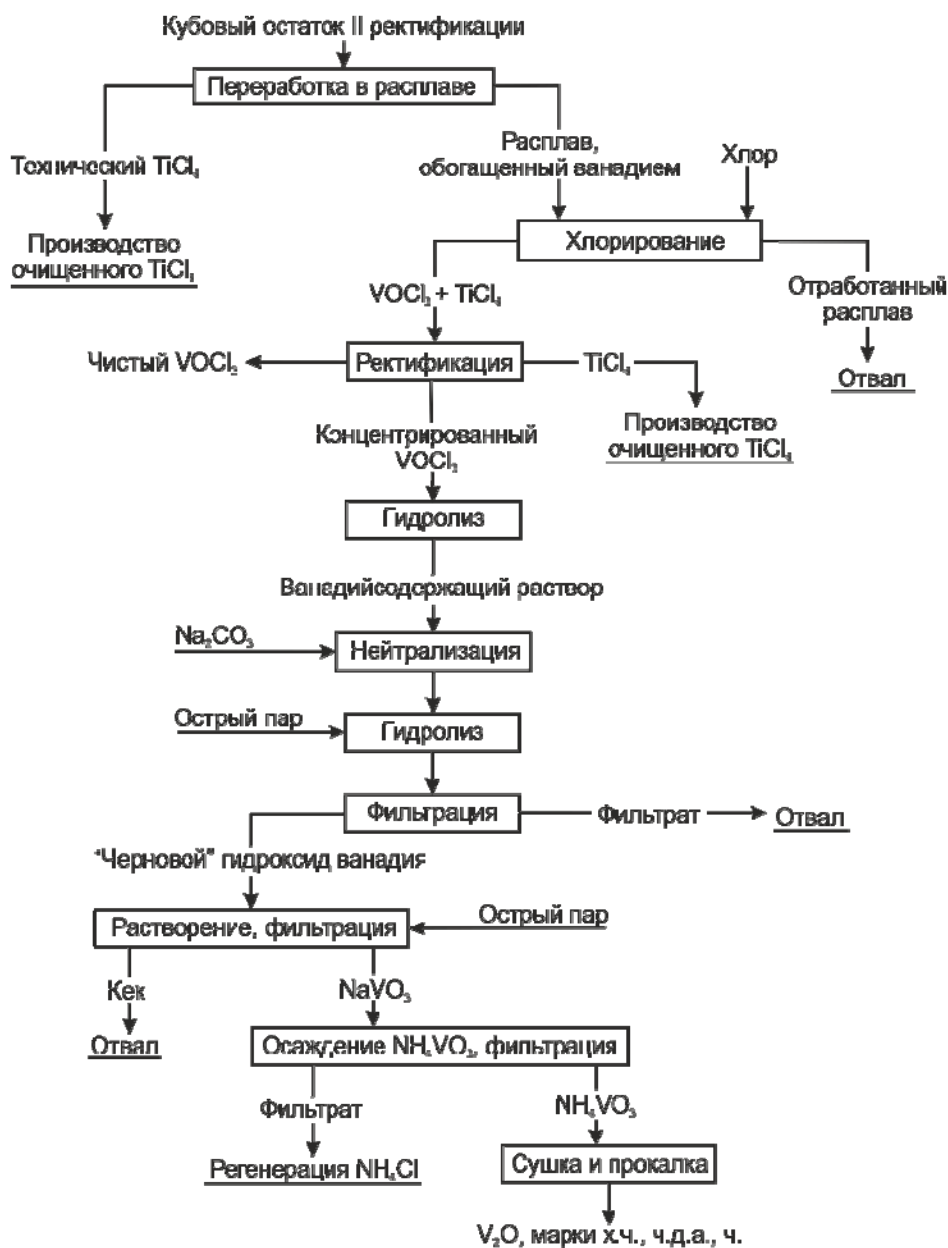
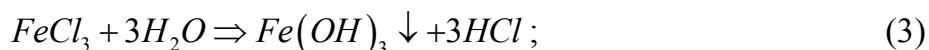
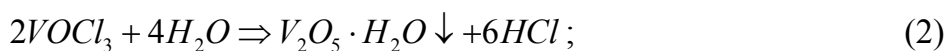


Рисунок 1 – Технологическая схема извлечения ванадия из технического тетрахлорида титана [6]

Кубовой остаток, содержащий $TiCl_4$, $VOCl_2$ и другие твердые хлориды, нагревают в солевом хлораторе, где на первом этапе отгоняют основную часть $TiCl_4$. Затем в хлоратор подают хлор для перевода $VOCl_2$ в $VOCl_3$, при этом большая часть твердых хлоридов остается в солевом расплаве. Смесь $VOCl_3$ с $TiCl_4$ разделяют ректификацией. В случае необходимости получения V_2O_5 из $VOCl_3$ ректификацию ведут до получения не чистого, а концентрированного по $VOCl_3$ продукта, который растворяют в растворе HCl , получая раствор, содержащий 60 г/л ванадия и 140...200 г/л HCl [6]. Далее раствор нейтрализуют содой до pH 2...3 и при подогреве острым паром гидролизуют. «Черновой» гидроксид ванадия,

содержащий титан, растворяют в растворе $NaOH$ при подогреве. На этой стадии происходит растворение соединений ванадия с образованием $NaVO_3$ и очистка от титана. Из раствора $NaVO_3$ с помощью NH_4Cl выделяют NH_4VO_3 , который сушат и прокаливают при температуре 500...550 °С, получая V_2O_5 . По этой технологии возможно получение реактивного оксида ванадия (V) марки «хч», содержащего (ТУ 6-09-4093-75) – не менее 98 % V_2O_5 .

Для переработки ванадиевого дистиллята, который представляет собой поликомпонентную смесь на основе $TiCl_4$ со средним содержанием $VOCl_3$ около 14 %, Институтом титана была разработана схема (рис. 2), включающая в себя операции растворения, дистилляции, фильтрации и прокалики. Согласно схеме, предварительно сконцентрированная в колоннах смесь $VOCl_3$ с $TiCl_4$ направляется на растворение водой (или раствором соляной кислоты) при температуре 20...30 °С. Происходит гидролиз основных и примесных соединений поликомпонентной смеси:



Протекание данных реакций в заданном температурном интервале возможно (рис. 3), однако наиболее вероятно протекание реакций (1) и (2). В результате гидролиза в жидкой фазе концентрируются гидроксиды титана и кремния, а в твердой фазе – гидроксиды ванадия и железа. Константа равновесия при температуре 30 °С для реакции (1) составляет $9,51 \cdot 10^{23}$, для реакции (2) – $4,60 \cdot 10^{22}$, для реакции (3) – $8,33 \cdot 10^7$ и реакции (4) – $3,29 \cdot 10^5$. Реакции протекают слева направо с достаточно высокой скоростью и образованием указанных продуктов реакции.

Образующийся раствор направляют на дистилляцию с целью вывода из процесса газовой фазы соляной кислоты и воды, которая может быть использована на газоочистных сооружениях. Далее пульпу промывают при температуре 45...50 °С водой (отношение пульпа : вода составляет 5:3) и фильтруют. Обратный фильтрат направляют в начало процесса – на операцию растворения, а осадок, оставшийся на фильтре, подвергают сушке при температуре 120...150 °С и прокалке при температуре 500...550 °С. Полученный продукт представляет собой пентаоксид ванадия.

По описанной технологической схеме были проведены опытные процессы получения ванадиевого продукта из ванадийсодержащего дистиллята. Лабораторные эксперименты заключались в том, что дистиллят растворяли в 10 %-ном водном растворе соляной кислоты, а затем полученный раствор подвергали дистилляции. Получаемый попутный продукт – конденсат соляной кислоты – имел плотность 1,075 г/см³ (концентрация 15 % HCl). Образованную гидрооксидную пульпу фильтровали и промывали. Плотность фильтрата составила 1,15...1,25 г/см³. Затем влажный кек сушили и прокаливали при температуре 550 °С. Отфильтрованный маточник направляли в оборот на растворение новой порции исходного хлоридного сырья.

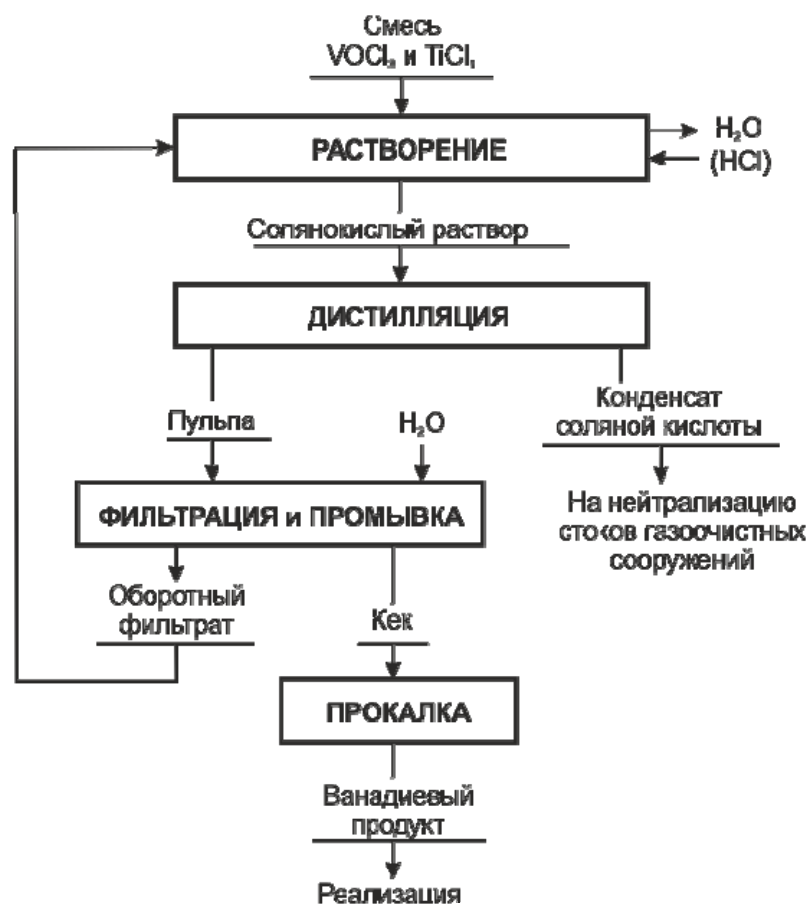


Рисунок 2 – Схема получения ванадиевого продукта из концентрированных смесей VOCl_3 с TiCl_4

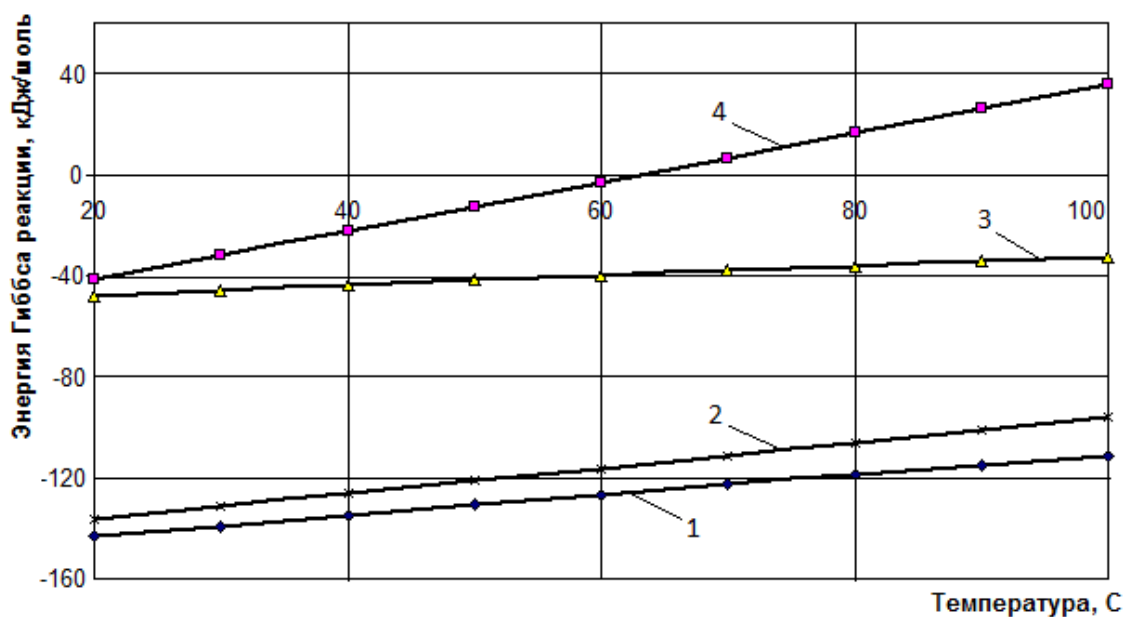


Рисунок 3 – Изменение энергии Гиббса для реакций гидролиза (1)-(4)

Последовательно, по режиму цикловой работы, было проведено шесть пробных процессов переработки ванадиевого дистиллята и получено шесть

образцов оксидной смеси. Каждый цикловой процесс проводили в одинаковых условиях: на растворение направляли по 25 см³ исходного дистиллята, 85 мл концентрированной соляной кислоты и 250 мл дистиллированной воды. На каждый процесс поступало 1,78 г ванадия в форме $VOCl_3$. Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Содержание ванадия в оксидной смеси

Номер циклового процесса	Масса оксидной смеси, г	Масса ванадия, г	Содержание ванадия, %	Степень перехода ванадия в оксидную смесь, %
1	15,03	0,35	2,3	20
2	15,46	0,78	5,1	44
3	15,82	1,14	7,2	64
4	16,19	1,51	9,3	85
5	16,36	1,68	10,3	94
6	16,32	1,64	10,0	92

Содержание ванадия в оксидной смеси после первого цикла составило 2,3 %. С каждым последующим циклом его содержание увеличивалось, достигнув максимального значения 10,3 % на пятом цикле. Дальнейшее увеличение циклов вело к снижению содержания ванадия в оксидной смеси. На пятом цикле прирост массы оксидной смеси составил 8,8 %, а содержание ванадия в ней выросло в 4,5 раза. Максимальная степень перехода ванадия из ванадиевого дистиллята в оксидную смесь наблюдается на пятом...шестом циклах и составляет 92...94 %.

Выводы. В лабораторных условиях опробованы принципиальные схемы получения ванадиевого продукта из смеси $VOCl_3$ с $TiCl_4$, практически показана осуществимость технологических операций, определены коэффициенты извлечения ванадия из исходного сырья, определены вероятные химические составы ванадиевых продуктов, вторичных кеков и маточников.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Титан [Текст] / В. А. Гармата, А. Н. Петрунько, Н. В. Галицкий и др. – М. : Металлургия. – 1983. – 550 с. – Библиогр. : с. 531-554.
2. Металлургия титана [Текст] / В. В. Сергеев, Н. В. Галицкий, В. П. Киселев, В. М. Козлов. – М. : Металлургия, 1971. – 320 с. – Библиография в конце разделов.
3. 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 Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2011. – Вип. 25. – С. 59-67.
4. Обезвреживание отходов химико-ректификационной очистки тетрахлорида титана [Текст] / Л. К. Кузина, И. Г. Семенова, С. А. Сидоренко и др. // Вісник Запорізького державного університету. Біологічні науки. – 2001. – № 1. – С. 46-50.
5. Анализ гидрометаллургической технологии переработки углеродистых кеков [Текст] / И. М. Гунько, С. А. Сидоренко, И. Ф. Червоный, С. Г. Егоров // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2012. – Вип. 1 (26). – С. 66-70.
6. Зеликман, А. Н. Металлургия редких металлов [Текст] : учеб. / А. Н. Зеликман, Б. Г. Коршунов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1991. – 432 с. – Библиогр. : с. 429-431. – ISBN 5-229-00743-5.

Стаття надійшла до редакції 22.03.2012

р.

Рецензент, проф. В.П. Грицай