

УДК 669.054.8:669.292.5

И.М. Гунько, аспирант

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА ИЗВЕСТКОВАННОГО КЕКА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ

Запорожская государственная инженерная академия

Подано результати термодинамічних розрахунків випалювання вапнованого кеку, що утворюється під час нейтралізації алюмованадієвого кеку вапном. З урахуванням розрахованої енергії Гіббса визначено можливі реакції, які протікають під час випалювання, та встановлено сполуки, що переходять у кінцеві продукти. Як результат розрахунків рівноважного стану, визначено, що у продуктах випалювання формується сполука $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_6$, яка сприяє зниженню міри витягування пентаоксиду ванадію до кінцевої продукції.

Ключові слова: вапнований кек, окислювальне випалювання, термодинамічний аналіз, пентаоксид ванадію, міра витягування

Представлены результаты термодинамических расчетов обжига известкованного кека, образующегося при нейтрализации алюмованадиевого кека известью. С учетом рассчитанной энергии Гиббса определены возможные реакции, протекающие при обжиге, и установлены соединения, переходящие в конечные продукты. В результате расчета равновесного состояния определено, что в продуктах обжига формируется соединение $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_6$, которое способствует снижению степени извлечения пентаоксида ванадия в конечную продукцию.

Ключевые слова: известкованный кек, окислительный обжиг, термодинамический анализ, пентаоксид ванадия, степень извлечения

Results of thermodynamic calculations for burning of the limed cake which is form at neutralization of an alumina-vanadium cake by lime are presented. Taking into account the calculate Gibbs energy the possible reactions proceed which are defined at burning, and the compounds pass finished products are fixed. In result of calculation for an equilibrium state it is defined that in calcined products compound of $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_6$ who promote decrease of degree for extraction of a vanadium pentoxide to end production is formed.

Key words: limed cake, oxidizing furnacing, thermodynamic analysis, vanadium pentaoxide, degree of extraction

Введение. На казенном предприятии «Запорожский титано-магний комбинат» технический тетрахлорид титана очищают от примесей (VOCl_3 , SiCl_4 и др.) химико-ректификационным методом, который заключается в следующем: смешанную соль ($n\text{TiCl}_4 \cdot m\text{AlCl}_3$) в виде пульпы низших хлоридов титана вводят в технический тетрахлорид титана на этапе предварительной дистилляции в кубе колонн ректификации [1]. В результате химико-ректификационной очистки примесный окситрихлорид ванадия восстанавливается до оксидхлорида ванадия (VOCl_2), который переходит в пульпу кубовых остатков колонн ректификации. Далее кубовые остатки утилизируют путем выпаривания пульпы с извлечением тетрахлорида титана и выводом твердых составляющих в виде сыпучего алюмованадиевого кека, который характеризуется II классом токсичности и из-за своих специфических физико-химических свойств не находит полезного применения [2]. К тому же экологическим законодательством Укра-

ины категорически запрещено складировать подобные отходы на промышленных полигонах, а также ограничено их количество, допускаемое к хранению на территории предприятия.

Для решения данной проблемы предприятием «Государственный научно-исследовательский и проектный институт титана» были предложены следующие методы: очистка технического тетрахлорида титана углеводородными восстановителями [1,3] и известкование алюмованадиевого кека [2]. В первом методе в качестве восстановителя вместо $nTiCl_4 \cdot mAlCl_3$ предложено использовать углеводородный восстановитель, обеспечивающий заданную степень очистки от ванадия. При этом образуется отход – углеванадиевый кек, который необходимо утилизировать. Согласно второму методу, образующийся алюмованадиевый кек нейтрализуют известью в печах выпарки пульпы с образованием на выходе известкованного кека, который относят к отходам III-го класса опасности (умеренно-опасные отходы). Это позволяет складировать нейтрализованный кек для дальнейшей переработки на полигоне твердых отходов и решать проблему вывода твердых отходов тетрахлорида титана [2]. Схема переработки известкованного кека с целью получения технического пентаоксида ванадия представлена на рис. 1 [4,5].

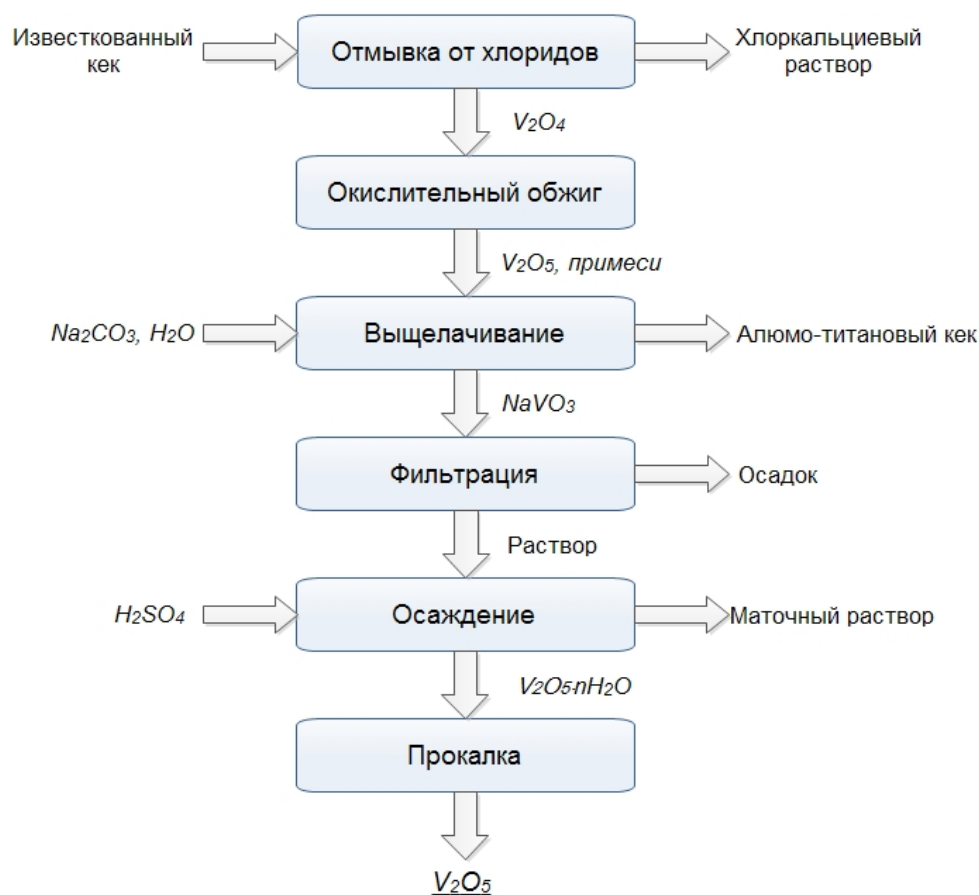


Рисунок 1 – Схема получения пентаоксида ванадия из известкованного кека

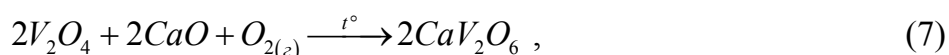
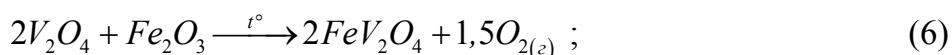
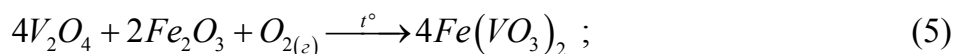
На первой стадии осуществляют подготовку кека к окислительному обжигу: проводят отмывку от ионов хлора и основной части кальция, которые переходят в раствор [4]. Полученный кек является материалом, легкоосквашиваемым при окислительном обжиге. При обжиге ванадий из труднорастворимого соединения тетрахлорида ванадия (V_2O_4) переходит в легкоосквашиваемое соединение – пентаоксид ванадия (V_2O_5). Обожженный кек подвергают выщелачиванию содой с целью перевода пентаоксида

ванадия в растворимое соединение $NaVO_3$ и отделения его от примесей, остающихся в нерастворимом осадке. После отделения раствора от осадка фильтрацией осуществляют осаждение соединения $V_2O_5 \cdot nH_2O$ серной кислотой. Полученный осадок прокачивают с целью удаления влаги и на выходе получают пентаоксид ванадия технической чистоты [4].

Цель работы. Выполнить термодинамический анализ окислительного обжига, определить основные реакции и равновесное содержание образующихся продуктов, установить возможные причины потерь пентаоксида ванадия.

Основная часть исследований. Известкованный кек имеет следующий усредненный химический состав, %: 35,40 Al_2O_3 ; 18,20 CaO ; 13,40 V_2O_4 ; 11,50 TiO_2 ; 0,50 Fe_2O_3 и 21,0 Cl . После отмывки от хлоридов, фильтрации пульпы и промывки на фильтре просушенный шлак содержит 4,2 % остатков кальция и 7,7 % хлор-иона [4]. Таким образом, химический состав известкованого кека после отмывки следующий, %: 50,73 Al_2O_3 ; 21,47 V_2O_4 ; 18,43 TiO_2 ; 2,57 CaO ; 0,80 Fe_2O_3 и прочие. При анализе предполагается, что эти компоненты взаимодействуют с кислородом воздуха и между собой с образованием устойчивых соединений. Расчет энергии Гиббса реакций осуществляли по энтропийному методу в температурном интервале 600...1200 °С.

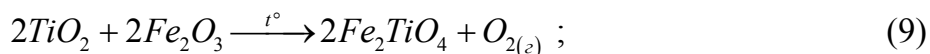
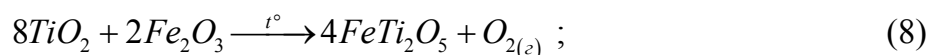
Анализ взаимодействия тетраоксида ванадия с кислородом воздуха и другими соединениями кека по приведенным ниже реакциям:

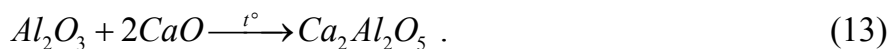
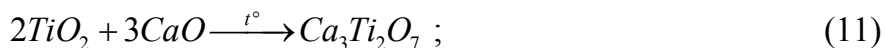


показывает (рис. 2), что с термодинамической точки зрения возможно протекание реакций (1), (4), (5) и (7), для которых энергия Гиббса $\Delta G < 0$.

Вероятность протекания реакции (4) с повышением температуры незначительно возрастает, так как величина энергии Гиббса ΔG уменьшается. Для реакций (1), (5) и (7) значение энергии Гиббса с ростом температуры уменьшается: по данным реакциям в продукты обжига переходят соединения V_2O_5 , $Fe(VO_3)_2$ и CaV_2O_6 .

Как показали результаты термодинамических расчетов, оксиды алюминия, титана, железа и кальция в рассмотренном диапазоне температур не взаимодействуют с кислородом воздуха и не диссоциируют с выделением кислорода. Однако возможно взаимодействие между данными оксидами.





Так, вероятно взаимодействие диоксида титана с оксидом железа (III) без участия кислорода и оксидом кальция (рис. 3,а) и взаимодействие оксида алюминия (III) с оксидом кальция (рис. 3,б). Отметим, что величина энергии Гиббса для реакций образования Fe_2TiO_5 и $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ в незначительной мере зависит от температуры, в то время как для реакции образования CaAl_2O_4 возрастает до 0 при температуре 1200 °С, а для реакции образования $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ уменьшается с повышением температуры.

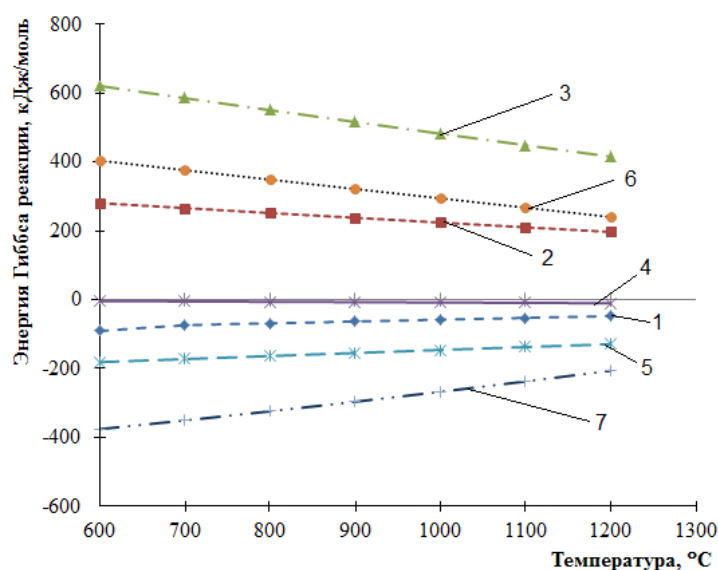


Рисунок 2 – Энергия Гиббса реакций (1)-(7) для тетраоксида ванадия

Таким образом, в продуктах окислительного обжига могут быть соединения V_2O_5 , $\text{Fe}(\text{VO}_3)_2$, CaV_2O_6 , Fe_2TiO_5 , $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, CaAl_2O_4 и $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$, а также исходные соединения, с которыми не происходят химические превращения. Все эти соединения находятся в равновесном состоянии между собой при определенной температуре. Для описания равновесного состояния соединений в продуктах окислительного обжига применяли прикладной пакет *HSC «Chemistry 5.11»*. При расчете равновесного состояния системы коэффициенты активности соединений были приняты равными единице, а исследуемый интервал температуры – 500...1500 °С.

Термодинамический анализ равновесного состояния продуктов обжига показал, что содержание соединений Al_2O_3 и TiO_2 не изменяется вплоть до температуры 1200 °С, а затем наблюдается незначительное (не более 1 %) их уменьшение. Это объясняется их взаимодействием с CaO , Fe_2O_3 и образованием соединений Fe_2TiO_5 , $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, CaAl_2O_4 , $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$, мольное содержание которых с увеличением температуры от 1200 до 1500 °С возрастает: Fe_2TiO_5 – до 0,11 %; $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ – до 0,88 %; CaAl_2O_4 – до 0,15 %; $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ – до 0,01 %. Пентаоксид ванадия V_2O_5 находится в равновесии с $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_6$, так как мольное содержание $\text{Fe}(\text{VO}_3)_2$ при температуре 500 °С составляет $2,2 \cdot 10^{-11}$ % и с ростом температуры снижается до нуля. Соединение $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_6$ образуется при температуре 500 °С и его концентрация не изменяется до те-

температуры 1100 °С, что аналогично поведению соединения V_2O_5 (рис. 4,а). Но при более высокой температуре содержание $Ca_2V_2O_6$ снижается, а содержание V_2O_5 – возрастает. Очевидно содержание указанных соединений в продуктах окислительного обжига взаимосвязано.

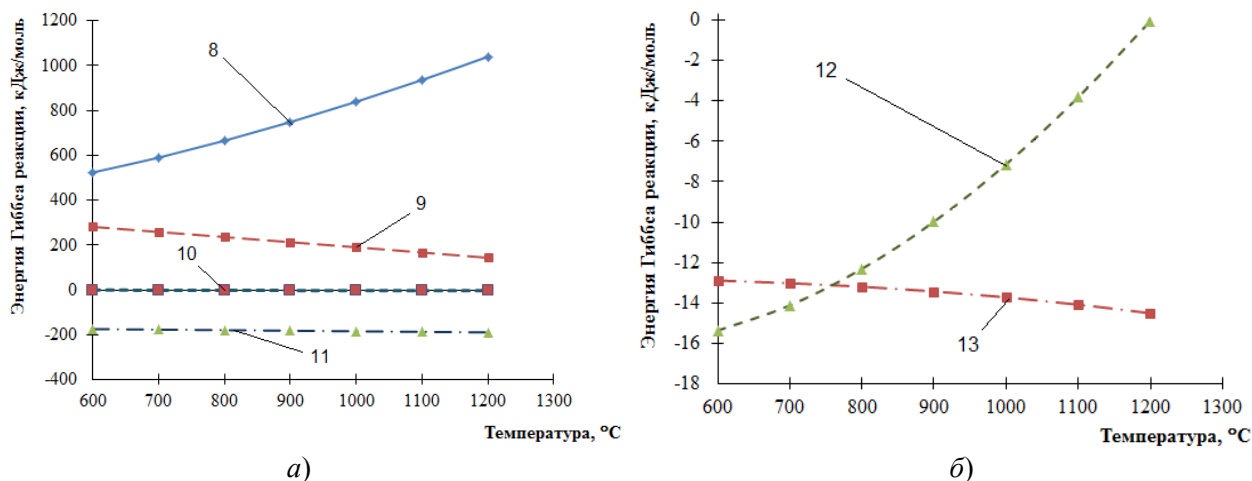


Рисунок 3 – Энергия Гиббса реакций (8)-(11) для TiO_2 (а) и Al_2O_3 (б)

В результате анализа (рис. 4,а) рассчитаны теоретические потери V_2O_5 с $Ca_2V_2O_6$. В равновесном состоянии находится 4,5 % (моль) или 1,07 кг $Ca_2V_2O_6$. В этом количестве соединение $Ca_2V_2O_6$ связывает 0,82 кг V_2O_5 . Таким образом, потери V_2O_5 в результате взаимодействия с 2,57 кг CaO составляют 3,4 %.

Такую связь подтверждают результаты проведенного расчета влияния мольного содержания CaO на содержание V_2O_5 (рис. 4,б). Видно, что чем больше мольное содержание CaO , тем больше содержится $Ca_2V_2O_6$ и меньше – V_2O_5 , то есть связь между содержанием $Ca_2V_2O_6$ и V_2O_5 является обратно пропорциональной. Содержание $Ca_2V_2O_6$ в продуктах обжига может достичь 10 %, если в исходном сырье имеет место значительное количество CaO . Увеличение доли $Ca_2V_2O_6$ сопровождается уменьшением содержания V_2O_5 , что является отрицательным явлением для процесса окислительного обжига известкованного кека.

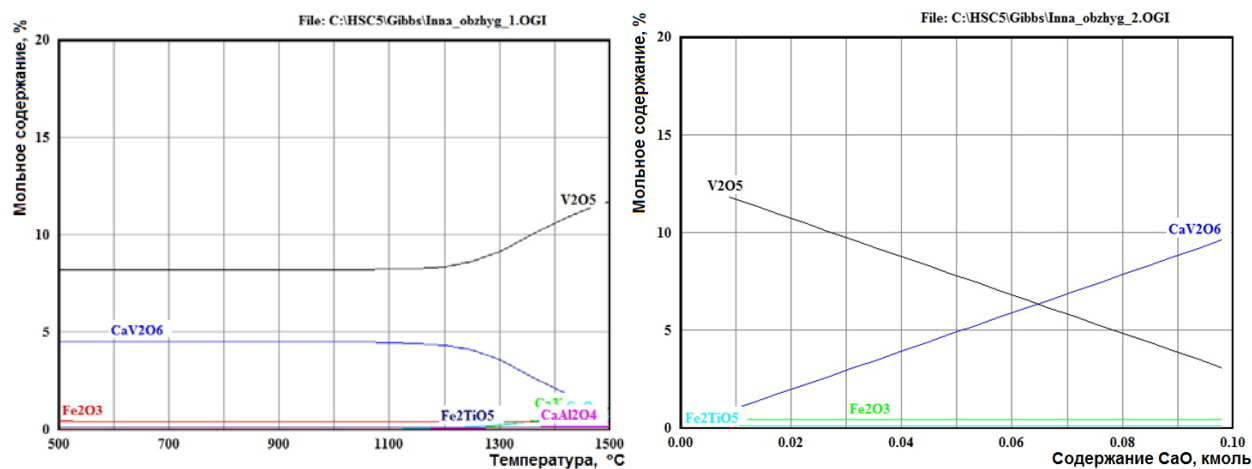


Рисунок 4 – Зависимость равновесного содержания соединений продуктов окислительного обжига от температуры (а) и содержания CaO в исходном сырье (б)

Выводы.

1. В результате термодинамического анализа окислительного обжига известкованного кека установлено, что при наличии в исходном сырье оксида кальция происходит образование $Ca_2V_2O_6$, которое способствует уменьшению содержания пентаоксида ванадия в обожженном известкованном кеке, и, как следствие, снижает степень его извлечения в товарную продукцию.

2. Для исследуемого химического состава известкованного кека рассчитано, что наличие 1,0 кг оксида кальция в составе известкованного кека приводит к потере около 1,35 % пентаоксида ванадия. Во избежание потерь при окислительном обжиге необходимо оптимизировать технологические операции известкования алюмованадиевого кека и отмычки известкованного кека от хлоридов с целью снижения содержания оксида кальция в известкованном кеке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Промышленные испытания нового реагента для химической очистки технического тетра-хлорида титана от ванадия с оценкой качества титана губчатого [Текст] / *И. Ю. Дорда, И. Е. Оверченко, Б. Н. Шкурин* [и др.] // Междунар. конф. «Тi – 2011 в СНГ» : сб. трудов, 25-28 апреля 2011 г., Львов. – Киев : ИМФ НАНУ, 2011. – С. 104-109.
2. 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. 48-53.
3. Альтернативная технология очистки технического тетрахлорида титана от оксотрихлорида ванадия углеводородными восстановителями [Текст] / *В. В. Тэлин, С. М. Матвеев, С. А. Сидоренко* [и др.] // Междунар. конф. «Тi – 2007 в СНГ» : сб. трудов, 15-18 апреля 2007 г., Ялта. – Киев : ИМФ НАНУ, 2007. – С. 120-125.
4. *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. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2009. – Вип. 19. – С. 38-42.
5. Условия извлечения пентаоксида ванадия из отходов хлорирования титановых шлаков [Текст] / *И. М. Гунько, Т. Н. Нестеренко, С. Г. Егоров* [и др.] // *Теория и практика металлургии*. – 2010. – № 5-6 (78-79). – С. 67-69.

Стаття надійшла до редакції 14.05.2013 р.

Рецензент, проф. Г.О. Колобов