УДК 669.295.05.054.79

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ОТХОДОВ ХИМИКО-РЕКТИФИКАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

Кузина Л.К., м.н.с.,[*] Семенова И.Г., к.х.н., доцент, Сидоренко С.А., с.н.с.,
[**]Степанищева Д.Ф.,[**]Шкурин Б.Н.

Государственный научно-исследовательский и проектный Институт титана,
[*] Запорожский национальный технический университет,
[**]Запорожский титано-магниевый комбинат

Отечественная титановая промышленность в настоящее время и в перспективе ориентируется на использование ильменитовых концентраторов Малышевского месторождения в качестве исходного титансодержащего сырья. В расчете на одну тонну технического тетрахлорида титана с исходным сырьем поступает 0,5 – 0,7 кг ванадия. При вскрытии титанового сырья хлором попутно извлекается вместе с $TiCl_4$ близкий по летучести окситрихлорид ванадия. В ходе последующей химико-ректификационной очистки технического тетрахлорида титана (ТТТ) смешанной солью $nTiCl_4 \cdot mAlCl_3$ примесный $VOCl_3$ восстанавливается до оксидихлорида и вместе с другими нерастворимыми хлоридами формирует твердую фазу пульпы кубовых остатков колонн. Для утилизации пульп принята технология выпаривания. С целью повышения технологичности процесса перед выпаркой кубовые пульпы подвергают частичному гидролизу вмешиванием дозированного количества воды. Выпаривание проводят в ретортных печах выпарки пульп (ПВП) с перемешиванием якорной мешалкой, под разрежением до 40 кПа (300 мм рт. ст.). Жидкая основа кубовой пульпы – тетрахлорид титана отгоняется, а из твердых составляющих формируется алюмо-ванадиевый кек (АВК), который собирают в нижней части реторты, нагревают до ~500^{0}С и высушивают до сыпучего состояния. Как промышленный отход АВК характеризуется II-м классом токсичности. Специфические физико-химические свойства затрудняют обращение с АВК и являются причиной того, что это антропогенное ванадиевое сырье полезного применения не имеет.

Проблема АВК обострилась в настоящее время, когда экологическим законодательством категорически запрещено складировать токсичные отходы на полигонах, и ограничено их количество, допускаемое к хранению на территории предприятия.

В сложившейся ситуации предложено организовать переработку АВК таким образом, чтобы понизить класс токсичности отхода и получить возможность складировать его на полигонах.

Для решения поставленной задачи был разработан способ известкования в качестве средства воздействия на АВК. Из справочной литературы [1, 2] известно, что при взаимодействии извести с хлоридами V, Al, Ti, Fe идет процесс разложения с образованием гидроксида соответствующего металла и нетоксичной, негидролизующейся соли $CaCl_2$. Этот прием широко применяется для обезвреживания газов и стоков титано-магниевого производства. Известкование АВК на практике рационально вести прямо в реторте ПВП. В условиях повышенной температуры при нейтрализации хлоридов и оксихлоридов АВК известью вероятно протекание следующих реакций:

$$VOCl_2 + CaO \rightarrow VO_2 + CaCl_2 \qquad (1)$$

$H^0{}_{298} = -175{,}1$ кДж/моль; $G^0{}_{298} = -173{,}5$ кДж/моль

$$TiCl_3 + 1{,}5CaO \rightarrow 0{,}5TiO_2 + 1{,}5CaCl_2 \qquad (2)$$

$H^0{}_{298} = -266{,}0$ кДж/моль; $G^0{}_{298} = -271{,}6$ кДж/моль

$$TiOCl_2 + CaO \rightarrow TiO_2 + CaCl_2 \qquad (3)$$

$H^0{}_{298} = -517{,}1$ кДж/моль; $G^0{}_{298} = -528{,}6$ кДж/моль

$$AlOCl + 0{,}5CaO \rightarrow 0{,}5Al_2O_3 + 0{,}5CaCl_2 \quad (4)$$

$H^0{}_{298} = -119{,}5$ кДж/моль; $G^0{}_{298} = -120{,}2$ кДж/моль

$$FeCl_3 + 1{,}5CaO \rightarrow 0{,}5Fe_2O_3 + 1{,}5CaCl_2 \quad (5)$$

$H^0{}_{298} = -241{,}2$ кДж/моль; $G^0{}_{298} = -238{,}2$ кДж/моль

Продуктами взаимодействия являются нерастворимые оксиды V, Al, Ti, Fe и относительно безвредный хлорид кальция.

Техническая возможность проведения процесса в ПВП и положительные теоретические предпосылки обосновали направление исследований на разработку технологии известкования АВК.

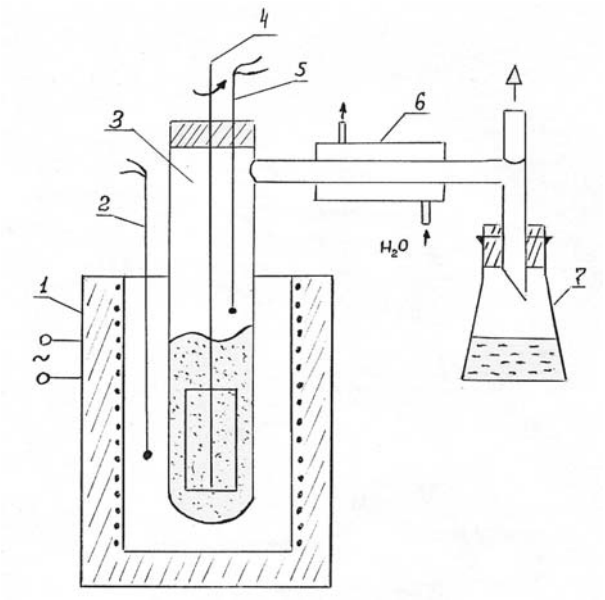
Выполнены лабораторные исследования по изучению процесса взаимодействия АВК с известью. В качестве исходных материалов были использованы кеки текущего производства, образцы измельченной негашеной извести и извести, гашеной малым количеством воды-«пушонки». Схематический вид установки, на которой проведена экспериментальная часть, показан на рис. 1.

В состав установки входит электропечь (1), реактор (3) и водоохлаждаемый холодильник (6) с приемником конденсата (7). Перемешивание материала в реакторе организовано механической рамной мешалкой (4), а для регулирования и контроля температуры установлены две термопары (2, 5).

Методика проведения опыта предусматривала: загрузку навески исходного АВК в реактор, разогрев материала с перемешиванием до заданной температуры, добавку навески нейтрализующей извести, временную выдержку реакционной массы с перемешиванием, охлаждение и выгрузку кека.

Глубина взаимодействия в процессе известкования определялась степенью перевода основных компонентов кека в маслорастворимые формы. Навеску нейтрализованного продукта выщелачивали десятикратным количеством воды в течение одного часа при постоянном перемешивании. Затем через фильтр на воронке Бюхнера, из пульпы выделяли водную вытяжку, в которой контролировали pH и растворимость ванадия (как наиболее токсичного элемента) для конкретного известкованного кека.

Изучено влияние температуры процесса взаимодействия АВК с известью на содержание ванадия в водной вытяжке. Контролировали внешний вид полученного продукта и содержание ванадия в водной вытяжке. Результаты представлены в табл. 1.



1 – электропечь
2 – регулирующая термопара
3 – кварцевый реактор
4 – мешалка
5 – измерительная термопара
6 – холодильник
7 – приемник конденсата

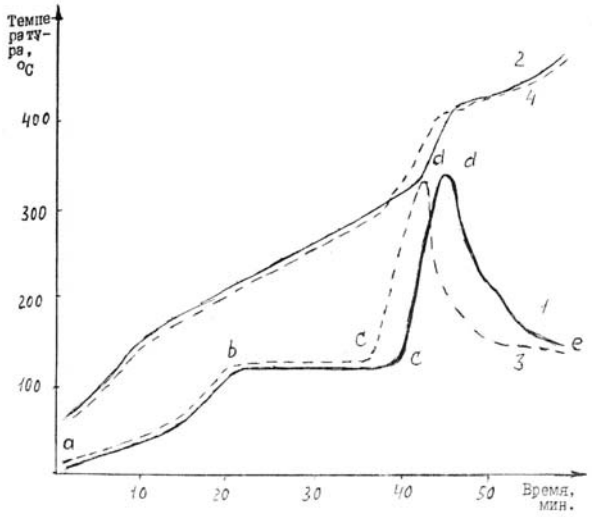
Рис. 1. Лабораторная установка для нейтрализации алюмо-ванадиевых кеков известью.

Таблица 1.- Влияние температуры процесса нейтрализации алюмо-ванадиевого кека известью на содержание ванадия в водной вытяжке из продукта реакции

№ опыта	Температура, ^{0}C	pH водной вытяжки	Содержание ванадия в водной вытяжке, мг/л	Примечание Внешний вид нейтрализованного кека
1	20	8,0	1,80	Газящий, гидролизирующийся на воздухе продукт
2	100	9,0	0,62	Серо-зелёный, не газит
3	150	9,0	0,44	То же
4	200	7…8	0,59	-»-
5	200	7,0	0,67	-»-
6	250	9,0	0,40	-»-
7	300	8,0	0,57	-»-
8	300	9,0	0,40	Коричневый оттенок
9	350	9,0	0,65	Красно-коричневый оттенок, склонный к окомкованию
10	400	10,0	0,64	При спекании образовывались комки
11	450	9,0	0,24	

При комнатной температуре, вероятно, АВК не вступает в химическую реакцию с известью, а при температуре от 100^{0}C до 350^{0}C известкованные продукты представляют собой негазящие порошки. Цвет их меняется от серого до коричнево-красного при повышении температуры. При температуре свыше 350^{0}C замечена склонность нейтрализованного кека к окомкованию, а содержание ванадия в водной вытяжке составляет доли миллиграмма и не зависит от температуры проведения процесса.

Кроме того, проведена запись термограмм нагревания гетерогенной системы АВК – известь. Учитывая, что массовая доля хлор-иона в АВК может составлять до 50%, для гарантированной нейтрализации известь на процесс давали из массового соотношения АВК : известь = 2:1. Точка измерения температуры термопарой (5) находилась в средней части реакционной массы. Вели одновременную запись температуры в печи и в зоне контактирования на диаграммную ленту. Термограммы процесса нейтрализации представлены на рис. 2. При нагревании смеси с негашеной CaO (кривая 1), при монотонном возрастании температуры в печи (кривая 2) температура в реакторе также растет (участок ab) до 130^{0}C. Затем на кривой наблюдается площадка на протяжении 20 мин. (участок bc) - испарение адсорбированного кеком $TiCl_4$, который конденсируется в холодильнике и поступает в приёмник. При достижении температуры в печи 310^{0}C наблюдали повышение давления в реакторе. На кривых 1 и 2 зафиксирован резкий подъем температуры (участок cd) до 350…380^{0}C в течение двух минут. После этого, при продолжающемся нагревании печи, температура снизилась (участок de) и далее аномально не изменялась. На кривой нагревания кека с «пушонкой» отмечены те же эффекты (кривая 3), но экзотермическая реакция началась при более низкой температуре 240^{0}C. Данные термического анализа показывают, что между компонентами кека и известью при температуре порядка 300^{0}C происходит экзотермическая химическая реакция, время прохождения которой несколько минут. Наличие воды в извести, не изменяя характера процесса, оказывает на него активизирующее действие, снижая температурный барьер начала реакции на 60…70^{0}C.



1 – кривая нагревания АВК с негашеной известью CaO
2 – кривая нагревания печи в процессе с CaO
3 – кривая нагревания АВК с гашеной известью («пушонкой»)
4 – кривая нагревания печи в процессе с известью («пушонкой»)

Рис. 2. Термограммы процесса нейтрализации алюмо-ванадиевого кека известью

Для определения фазового состава известкованного кека проведен рентгенофазовый анализ (РФА) нейтрализованного образца (массовое соотношение АВК : известь = 2:1) и гашеной извести. РФА образцов выполнен на дифрактометре ДРОН-5 в $Cu - Ka$ излучении. Условия съемки: никелевый фильтр, напряжение на трубке U = 35 кВ, ток анода I = 8 мА.

РФА показано, что в образце гашеной извести основная фаза - гидроксид кальция $Ca(OH)_2 > 60\%$. Идентифицированы оксид и карбонат кальция с содержанием 3…6%.

В пробе нейтрализованного кека обнаружены линии гидратированных хлорида кальция $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ и хлорной извести $Ca(ClO)_2 \cdot 4H_2O$, что подтверждает связывание известью хлор-ионов АВК.

Образование хлорной извести объясняется тем, что процесс нейтрализации вели без аргонной защиты при контакте с воздухом.

Процесс известкования кеков протекает как реакция твердофазного синтеза, поэтому для более полного его прохождения должно быть обеспечено хорошее контактирование реагирующих веществ, чему способствует измельчение извести и перемешивание реакционной смеси. Установлена пригодность в качестве нейтрализатора извести с фракционным составом минус 0,16 мм.

Изучено влияние продолжительности процесса (от 15 минут до 4-х часов) и массового расхода извести (30%÷100% на 100% АВК) на содержание ванадия в водной вытяжке. По опытным результатам времени перемешивания известково-хлоридной смеси в течение 1 часа тихоходной механической мешалкой оказалось достаточно для прохождения нейтрализации хлоридов. Определяющим фактором нейтрализации является количество извести. Требуемое количество извести должно обеспечивать pH водной вытяжки > 7. Процессы с недостатком извести сопровождаются получением окрашенных водных вытяжек с pH $\leq$ 7,0 и содержанием ванадия $\geq$ 0,5 г/л. Недонейтрализованные остатки хлоридов во влажном воздухе гидролизуются с едкими газовыделениями HCl. При достаточном количестве извести хлор-ион в сухом кеке связывается в более прочный хлорид кальция и явных газовыделений из него или окраски водных вытяжек и повышенного содержания ванадия в них не наблюдается. С учетом колебания массовой доли хлор-иона в алюмо-ванадиевом отходе соотношение АВК : известь должно быть не менее 2:1.

Результаты исследований показали, что признаки реакции взаимодействия извести с компонентами алюмо-ванадиевого кека проявляются при относительно низких температурах – менее 100^0С, однако, с точки зрения более полного завершения процесса и удаления гидролизных газов предпочтительным интервалом рабочей температуры установлена область 200…250^0С. Повышение температуры не оказывает существенного влияния на остаточную растворимость компонентов известкованного кека в воде, но повышает вероятность окислительных процессов с участием атмосферного кислорода.

В работе комплексом методов физико-химического анализа установлено, что в ходе известкования:

- исходная валентная форма V^{+4} практически не изменяется;

- в составе нейтрализованного отхода основная фаза представлена солью $CaCl_2$;

- ванадий и алюминий входят в состав отхода в виде нерастворимых соединений.

Разработанный способ нейтрализации алюмо-ванадиевого кека обеспечил получение удобного в обращении твердого сыпучего материала, негазящего на воздухе, который на основании теоретического расчета класса опасности и токсико-гигиенического паспорта, выданного Запорожским Государственным медицинским университетом, был отнесен к отходам III класса опасности (умеренно-опасные отходы), что позволяет складировать нейтрализованный кек на полигоне твердых отходов без ограничений и решает проблему вывода твердых отходов очистки тетрахлорида титана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Некрасов Б.В. Курс общей химии. – М.: Химия, 1951. -680 с.
2. Справочник химика. – М.: Химия, 1951. -450 с.