

ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 669.054.В

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНАДИЯ ИЗ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ СЖИГАНИЯ

Гринь С.А., Питак И.В., Бередух М.В., Цалина Д.С.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

В работе рассмотрена термодинамика основных реакций взаимодействия зольного шлака с гидроксидом кальция, которые отражают конверсию ванадатов из соединений ванадия с железом в ванадаты кальция и аналогичные реакции марганец- и магний- содержащих соединений.

Ключевые слова: шлак, ванадаты, энергия Гиббса, термодинамический анализ, переработка отходов.

Постановка проблемы. В настоящее время основным сырьевым материалом для производства пентаоксид ванадия служат титаномагнетитовые, урановые и полиметаллические (уран-ванадиевые, свинцово-цинковые) руды, основные запасы которых сосредоточены в ЮАР, России, КНР и США [1]. Однако, в связи с растущей стоимостью минеральных и энергетических ресурсов, ужесточением экологических требований, необходимостью повышения степени извлечения ванадия из исходного сырья и высоким содержанием ванадия в отходах топливно-энергетического комплекса серьезный интерес представляют техногенные ванадийсодержащие отходы – золы ТЭС и их производные, шламы и осадки нейтрализации сливных вод собственного производства пентаоксида ванадия (V_2O_5), отходы производства феррованадия, отработанные катализаторы серноокислотного производства, шламы титанового и глиноземного производства. Переработка перечисленных промышленных отходов актуальна с точки зрения экологии, так как растворимые формы ванадия, содержащиеся в отходах и промежуточных продуктах ванадиевого и ряда других производств, представляют серьезную опасность для окружающей среды и человека. Некоторые его оксиды являются токсичными и способствуют развитию заболеваний кровеносной и нервной системы, органов дыхания и др. [2].

Золы ТЭС и продукты их переработки сравнительно дешевые и содержат от 1...2 до 50...60% V_2O_5 . Однако золы отечественных ТЭС до сих пор не нашли широкого промышленного применения, так как они не только бедны ванадием, но и не подготовлены к переработке – разнородны по составу, отличаются повышенной влажностью и значительным количеством посторонних примесей.

Анализ последних достижений и публикаций. В странах СНГ доля ТЭС, сжигающих ванадийсодержащий мазут, в общем производстве электроэнергии составляет около 75% [3]. Поскольку, по мнению специалистов, подобная тенденция сохранится на ближайшие десятилетия, необходимость разработки способа промышленного использования отходов ТЭС для получения пентаоксида ванадия становится экономически актуальной и экологически обоснованной задачей. Ванадийсодержащие отходы ТЭС (по

содержанию V_2O_5 до 10% – бедные и выше 10% – богатые) бывают следующих разновидностей, согласно работе [3]:

- Зола – зольная часть сжигаемого мазута;
- Отложения – сложные оксидные соединения, формирующиеся на поверхностях нагрева и тесно связанные с ними;
- Шламы – осадок, выделяемый из промывочных вод при нейтрализации последних с помощью $NaOH$, $Ca(OH)_2$ и др.

Выделение нерешенных ранее частей общей проблемы. Отходы собственного ванадиевого производства и производства феррованадия весьма привлекательны для переработки: в шламах и осадках нейтрализации сливной воды содержится от 1,5 до 6% V_2O_5 . Отходами известково-серноокислотной технологии являются отвалы, образующиеся после кислотного выщелачивания кеков, и сливная вода после гидролиза ванадийсодержащих слабокислотных растворов, при нейтрализации которой известковым молоком образуется осадок. Использование отходов собственного передела в известково-серноокислотной технологии должно позволить увеличить сквозное извлечение ценного компонента и благоприятно сказаться на экологической обстановке в промышленной зоне.

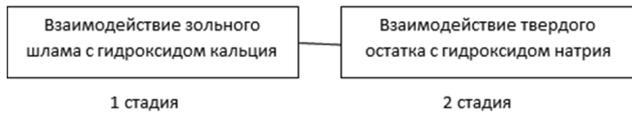
В настоящее время известково-серноокислотная технология является наиболее перспективной. Подготовка шлака к обжигу включает дробление и мокрый помол смеси шлака с известняком для уменьшения пылеобразования до крупности не более 0,1 мм. Смешивания шлака с известняком позволяет исключить загрязнение водного бассейна. Для улучшения условий труда, в печь подается влажная шихта вместо сухой.

Формулирование цели статьи. Целью работы является подробное рассмотрение технологии извлечения ванадия из твердых продуктов сжигания, предполагающее окисление дисперсного железа, разрушение соединений со структурой шпинеля и образование простых и сложных ванадатов, расчет вероятностей протекания реакций в рамках цикла получения ванадия.

Содержащийся в зольных шлаках FeV_2O_4 сначала будет окисляться до $Fe(VO_3)_2$, термодинамическая вероятность которой не вызывает сомнения [4].

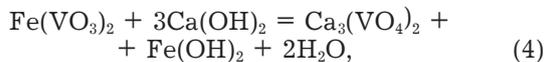
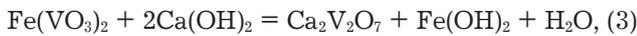


Для полного термодинамического анализа была предложена схема:

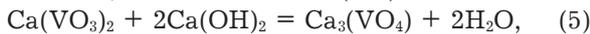


Таким образом, обработка твердых продуктов сжигания сводится до взаимодействия зольного шлама с гидроксидом кальция и взаимодействие твердого остатка с гидроксидом натрия, термодинамику реакций двух стадий необходимо изучить для выяснения вероятности образования ванадатов.

Изложение основного материала. Расчет термодинамики реакций 1-й стадии, которые отражают процесс взаимодействия ванадата $Fe(VO_3)_2$, образовавшегося по реакции (1), с гидроксидом кальция:



а также последующего взаимодействия ванадатов кальция с избытком $Ca(OH)_2$:



Изменение энергии Гиббса этих взаимодействий в зависимости от температуры представлено в таблице 1.

Как видно из представленных данных, кроме реакции (2) все остальные из рассмотренных взаимодействий являются термодинамически возможными в интересующем интервале температур. Реакцией (2), протекающей только при низких температурах, можно пренебречь при последующих расчетах равновесного состава (константа равновесия указанного взаимодействия при 400 К крайне мала $\ln K_p = 0,63$) [5].

Таблица 1

Зависимость изменения энергии Гиббса взаимодействий (2-4) от температуры

Реакция	Значение ΔG^0_r (кДж) при температуре взаимодействия (К)				
	400	500	600	700	800
(2)	-2,11	+0,26	+2,35	+4,06	+5,32
(3)	-71,25	-82,82	-94,13	-105,28	-116,35
(4)	-85,62	-112,24	-138,03	-163,10	-187,53
(5)	-83,51	-112,50	-140,38	-167,16	-192,86
(6)	-14,37	-29,42	-43,90	-57,82	-71,19

Однако для получения максимально корректного результата (особенно при низких температурах обработки, когда термодинамическая вероятность этого взаимодействия достаточно высока) реакция (2) была исключена из числа рассматриваемых.

Прежде чем приступить непосредственно к расчету равновесного состава реакционной смеси, необходимо было рассчитать термодинамические характеристики высокотемпературного поведения гидроксида кальция, железа (2+) и ванадатов кальция, а также взаимодействия

между последними. Без этого корректный расчет равновесного состава невозможен.

Характеристики высокотемпературного разложения:



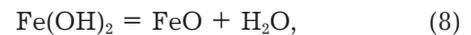
представлены в таблице (2). Из приведенных в ней данных следует, что высокотемпературным разложением $Ca(OH)_2$, так как оно становится возможным только при максимальной из интересующих нас температур [6].

Таблица 2

Зависимость изменения энергии Гиббса взаимодействия (7) от температуры

Значение ΔG^0_r (кДж) при температуре взаимодействия (К)				
400	500	600	700	800
+51,38	+32,62	+24,22	+11,18	-1,54

Что же касается $Fe(OH)_2$, то есть разложение при высоких температурах и последующем окислении железа (2+) в Fe_2O_3 :



возможно во всем исследуемом интервале температур.

Что же касается факта термической устойчивости ванадатов кальция:



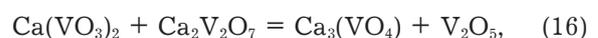
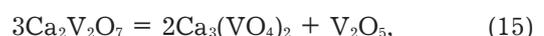
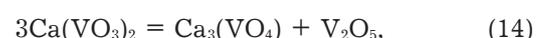
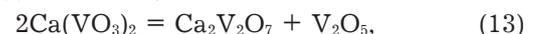
то его очевидность следует из данных таблицы 3.

Таблица 3

Зависимость энергии Гиббса взаимодействий (10-16) от температуры

Реакция	Значение ΔG^0_r (кДж) при температуре взаимодействия (К)				
	400	500	600	700	800
(8)	-8,23	-24,78	-41,18	-57,49	-75,75
(9)	-235,34	-221,34	-208,46	-195,32	-182,47
(10)	+146,01	+146,18	+145,95	+145,52	+145,02
(11)	+266,53	+266,88	+266,66	+266,03	+265,15
(12)	+322,29	+333,92	+334,79	+335,03	+334,80
(13)	+25,48	+25,49	+25,27	+25,01	+24,88
(14)	+105,73	+104,63	+103,10	+101,52	+100,07
(15)	+135,02	+132,80	+130,41	+128,03	+125,85
(16)	+80,25	+79,14	+77,84	+76,52	+75,37

Здесь же показана термодинамическая невозможность протекания реакции взаимной конверсии ванадатов кальция:



которые осуществляются только при наличии в реакционной смеси свободного оксида ванадия (5+), что невозможно из-за термической устойчивости образующихся ванадатов кальция.

Данные, представленные в таблицах (1-3), свидетельствуют о том, что представляется весьма корректным: выполнение расчетов по определению равновесного состава первой стадии, с учетом протекающих реакций (2-6), рассмотрение реакций (8-9) по нашему мнению необязательно. Данное положение аргументируем тем обстоятельством, что на степень конверсии ванадата реакции гидросидов железа (2+) влияния не оказывают.

Прежде всего было определено влияние мольного отношения между реагентами $[X - Ca(OH)_2 : Fe(VO_3)_2]$ на состав равновесной смеси (таблица 4).

Таблица 4

Влияние мольного отношения между реагентами (X) на массовый состав сухой равновесной смеси (температура – 400 К; давление – 0,1 МПа; массовая концентрация гидроксида кальция – 20%)

X	Массовый состав сухой равновесной смеси, %					
	$Ca(OH)_2$ *	$Fe(VO_3)_2$	$Ca(VO_3)_2$	$Ca_2V_2O_7$	$Ca_3(VO_4)_2$	$Fe(OH)_2$
1.0	-	46.0	2.5	3.0	21.5	27.0
2.0	-	13.7	1.8	12.1	29.2	43.2
2.5	-	3.6	-	15.0	33.2	48.2
2.6	-	1.7	-	15.3	33.9	-
2.7	0.5	-	-	15.4	34.4	49.8
2.8	0.8	-	-	10.7	38.9	49.6
2.9	1.5	-	-	6.4	42.8	49.3
3.0	3.2	-	-	3.2	45.3	48.4
3.5	20.3	-	-	0.4	39.5	39.9
4.0	33.4	-	-	0.2	33.1	33.4

*Для простоты расчетов растворимости гидроксида кальция в воде принята нулю.

Обязательность учета начальной концентрации суспензии гидроксида кальция (известкового молока) связана с тем, что содержащаяся в ней вода при испарении в автоклаве способна существенно влиять на равновесие реакций (5-6).

В практически точном соответствии с суммарной стехиометрией реакций (2-6) исчезновение ванадата железа из исходной смеси совпадает с появлением непрореагированного (избыточного) гидроксида кальция в продукционной равновесной смеси. Однако, наибольший интерес представляет интерпретация результатов таблицы 4, которые свидетельствуют: увеличение мольного отношения $Ca(OH)_2:Fe(VO_3)_2$ в исходной смеси сверх значения 2,7 моль/моль не влияет на степень конверсии ванадата железа в ванадаты кальция, но позволяет получить сухой остаток, практически нацело состоящий из $Ca_3(VO_4)_2$ (рисунок 1). Технологические последствия этого заключения предстоит оценить при термодинамическом обсчете последующих стадий автоклавной обработки ванадийсодержащего сырья.

А вот влияние температуры и давления на степень конверсии ванадата железа в ванадаты кальция крайне незначительно (таблицы 5-6): для широкого интервала варьирования T и P этот показатель составляет практически 100%

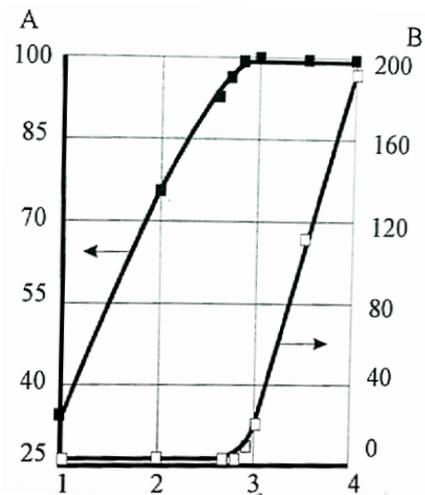


Рис. 1. Зависимость степени превращения ванадата железа в ванадаты кальция (A) весового отношения между $Ca_3(VO_4)_2$ и $Ca_2V_2O_7$ (B) от мольного соотношения $Ca(OH)_2:Fe(VO_3)_2$ в исходной смеси

Таблица 5

Влияние температуры на массовый состав сухой равновесной смеси (давление – 0,1 МПа; мольное отношение между реагентами (X) – 3:1; массовая концентрация гидроксида кальция – 20%)

Температура, К	Массовый состав сухой равновесной смеси, %					
	$Ca(OH)_2$	$Fe(VO_3)_2$	$Ca(VO_3)_2$	$Ca_2V_2O_7$	$Ca_3(VO_4)_2$	$Fe(OH)_2$
300	9,4	-	-	9,4	35,9	45,3
400	3,2	-	-	3,2	45,3	48,4
500	0,8	-	-	0,8	48,7	49,6
600	0,4	-	-	0,4	49,5	49,8
700	0,2	-	-	0,2	49,7	49,9
800	0,1	-	-	0,1	49,8	49,9

Таблица 6

Влияние давления на массовый состав сухой равновесной смеси (температура – 400К; мольное отношение между реагентами (X) – 3:1; массовая концентрация гидроксида кальция – 20%)

P, МПа	Массовый состав сухой равновесной смеси, %					
	$Ca(OH)_2$	$Fe(VO_3)_2$	$Ca(VO_3)_2$	$Ca_2V_2O_7$	$Ca_3(VO_4)_2$	$Fe(OH)_2$
0,1	3,2	-	-	3,2	45,3	48,4
0,2	4,4	-	-	4,4	43,5	47,8
0,5	6,5	-	-	6,5	40,2	46,7
1,0	8,7	-	-	8,7	36,9	45,6
2,0	9,5	-	-	9,5	35,9	45,3

Единственный показатель, на значение которого влияет температура и давление – это весовое отношение между $Ca_3(VO_4)_2$ и $Ca_2V_2O_7$ в равновесной сухой смеси (рисунок 2 и 3). Необходимо отметить, что влияние температуры значительно более сильно, чем давления.

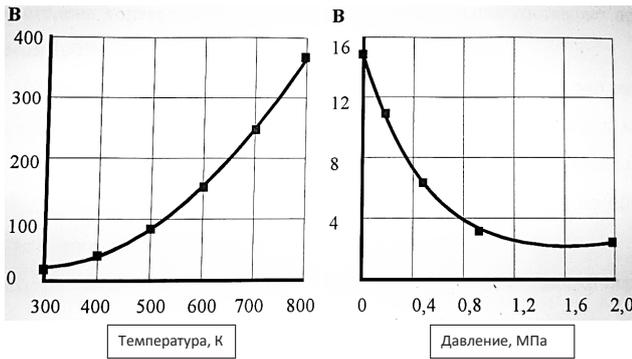


Рис. 2, 3. Влияние температуры и давления на весовое отношение между $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ и $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в равновесной сухой смеси (В)

Совместное влияние этих параметров представлено на рисунке 4.

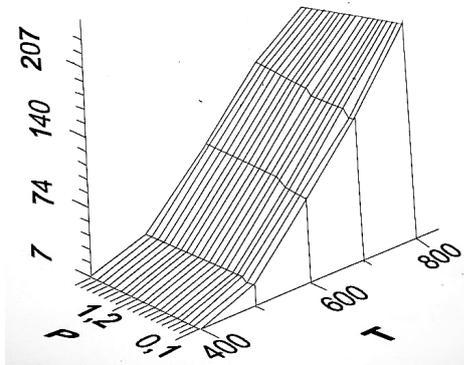


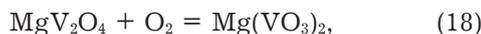
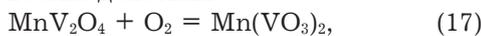
Рис. 4. Влияние одновременного изменения температуры и давления на весовое отношение между $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ и $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в равновесной сухой смеси (В)

Видно, что при низком давлении и высокой температуре возможно получение реакционной смеси, практически нацело состоящей из $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, при этом степень конверсии ванадата железа в ванадаты кальция составляет практически 100%.

Что же касается влияния концентрации извлекательного молока, то оно оказалось крайне незначительным. Это не удивительно, если учесть, что давление мало влияет на степень конверсии (рисунок 3), а ведь только тормозящим действием избыточной воды в суспензии гидроксида кальция и можно объяснить гипотетическое влияние этого показателя на $\alpha_{\text{извл.}}$.

Чтобы закончить рассмотрение термодинамики основных реакций первой стадии, которые отражают конверсию ванадатов из соединений ванадия с железом в ванадаты кальция, приведем данные, характеризующие аналогичные реакции марганец- и магнийсодержащих соединений. Однако, ответ на этот вопрос потребовал проведения специальных предварительных расчетов.

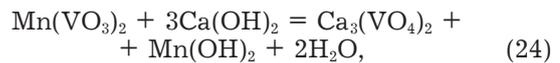
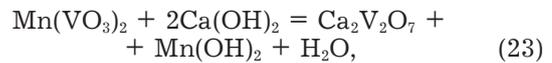
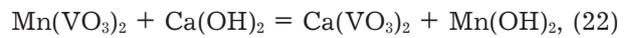
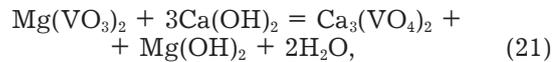
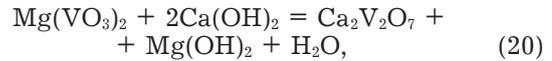
Прежде всего, исходили из этого предположения, что – аналогично реакции (1) – возможность протекания взаимодействий:



является несомненной. Далее была определена мольная теплоемкость $\text{Mn}(\text{VO}_3)_2$, которая для

последующих расчетов была принята равной 170 Дж/моль*град.

Изменение энергии Гиббса реакций:



показано в таблице 7.

Таблица 7
Зависимость энергии Гиббса взаимодействий (19-24) от температуры

Реакция	Значение ΔG^0_r (кДж) при температуре взаимодействия (К)		
	400	500	600
(19)	-66,75	-66,36	-66,22
(20)	-135,89	-149,44	-162,69
(21)	-150,26	-178,86	-206,60
(22)	+151,21	+149,63	+147,73
(23)	+82,07	+66,55	+51,26
(24)	+67,70	+37,12	+7,35

Сокращение температурного интервала расчетов связано с надежностью уравнения зависимости мольной теплоемкости ряда веществ, участвующих в реакциях (20-22) от температуры.

Данные таблицы 7 свидетельствуют о том, что извлечение ванадия из его соединений с магнием будет протекать полностью; что же касается аналогичных соединений с марганцем, то только одно взаимодействие – реакция (24) – при температурах более 600К позволяет конвертировать $\text{Mn}(\text{VO}_3)_2$ в $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$.

Выполнение расчета по определению равновесного состава, образующегося в результате всех ванадийсодержащих соединений, присутствующих в зольном шламе, учитывая его чрезвычайно сложность (большое число параллельно-последовательных реакций), целесообразно выполнять при наличии конкретного состава исходного сырья. Это же относится и к реакциям с участием остальных компонентов сырья.

Таким образом, в результате выполненных расчетов определена термодинамическая вероятность протекания реакций, приводящих к превращению ванадийсодержащих соединений железа, марганца и магния в ванадаты кальция, и установлено влияние основных технологических параметров на степень превращения. Полученные результаты позволили приступить к расчетам стадии обработки ванадатов гидроксидом натрия, что будет следующим этапом наших научных исследований.

Выводы из данного исследования. 1. Выполнены исследования термодинамической вероятности реакций, протекающих при взаимодействии зольных ванадийсодержащих шламов с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и NaOH . Установлено, что до 400К возможно образование $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$, а в интервале 400-800К – $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. Показано, что

при взаємодії з шламами і золою во всем температурному інтервалі можливо утворення NaVO_3 , $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$, Na_3VO_4 .

2. Проведені термодинамічні дослідження дозволили конкретизувати і уточнити

дальніше експериментальне вивчення способів утилізації і переробки ванадійсодержащих компонентів, запропонувати оптимальні умови з метою досягнення високого вилучення ванадія з відходів.

Список літератури:

1. Черноусов П.И. Ванадий: производство, потребление, структура рынка / П.И. Черноусов, И.Н. Монахов // *Снабжение* – 2005. – № 11 (461). – С. 124-129.
2. Гринь Г.И., Жуковский Т.Ф., Гринь С.А. Влияние соединений ванадия на окружающую среду. *Вестник ХГПУ* – 1998. – Вып. 12. – С. 12-16.
3. Гринь С.А., Жуковский Т.Ф., Тошинская Т.В. Проблемы утилизации техногенных ванадийсодержащих отходов. *Сборник научных трудов ХГПУ*. – 1998. – Вып. 6, ч. 3 – С. 83-87.
4. Гринь С.А., Жуковский Т.Ф. Исследование способа подготовки твердых отходов энергетических установок для извлечения соединений ванадия. *Вестник НТУ «ХПИ»*. – 2003. – № 11, ч. 1 – С. 57-61.
5. Наумов Т.Б. и др. *Справочник термодинамических величин* // М.: Атомиздат, 1970. – 240 с.
6. Рябин В.А., Остроумов М.А. и др. *Термодинамические свойства веществ* / Л.: Химия, 1987, 392 с.

Гринь С.О., Пітак І.В., Бередух М.В., Цаліна Д.С.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

ТЕРМОДИНАМІЧНІ УМОВИ ПРОТІКАННЯ РЕАКЦІЙ ВИЛУЧЕННЯ ВАНАДІЮ З ТВЕРДИХ ПРОДУКТІВ ЗГОРЯННЯ

Анотація

В роботі розглянута термодинаміка основних реакцій взаємодії зольного шламу з гідроксидом кальцію, які відображають конверсію ванадатів зі сполук ванадію з залізом в ванадати кальцію і аналогічні реакції марганець- і магній- містких сполук.

Ключові слова: шламу, ванадати, енергія Гіббса, термодинамічний аналіз, переробка відходів.

Grin S.A., Pitak, I.V., Beredukh M.V., Tsalina D.S.

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

THERMODYNAMIC CONDITIONS OF REACTIONS OF VANADIUM EXTRACTION FROM SOLID PRODUCTS OF COMBUSTION

Summary

The paper considers the thermodynamics of the interaction of the main reactions of sludge ash with calcium hydroxide, which reflect the conversion of the vanadium from the compounds of vanadate iron in calcium vanadates and similar reactions magnesium- and manganese-containing compounds.

Keywords: slime, vanadates, Gibbs energy, thermodynamic analysis, waste recycling.