

УДК 66.091.1

ТЕРМОДИНАМИКА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ТИТАНОМАГNETИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Шарифова У.Н., Мамедов А.Н., Гасимова А.М., Самедзаде Г.М.

*Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана, Баку,
e-mail: asif.mammadov.47@mail.ru*

Определены равновесные и неравновесные термодинамические условия прямого восстановления магнетита до свободного железа и окисления оксида ванадия (3) до оксида ванадия (4) и оксида ванадия (5) в гранулах офлюсованных содой ванадистых титаномагнетитовых концентратов с участием природного газа. Для определения температурных зависимостей свободной энергии Гиббса окислительно-восстановительных реакций использовано уравнение Улиха, модифицированное с учетом свободной энергии образования Гиббса твердых растворов замещения на основе магнетита и значения давления пара компонентов в проточной системе, когда непрерывно подается метан и удаляются газообразные продукты реакции. Выявлено, что реакции с отсутствием соды, несмотря на высокую термодинамическую вероятность протекания, имеют невысокую продуктивность. Это объясняется тем, что сода существенно уменьшает энергию активности и выступает в роли катализатора в окислительно-восстановительных реакциях. Проведено 3D моделирование разности свободной энергии Гиббса реакций, протекающих в равновесных и неравновесных условиях. На основе свободной энергии отклонения системы от равновесного состояния выявлено, что наибольший эффект уменьшения температуры окислительно-восстановительных реакций наблюдается в области малых значений давления продуктов реакции. В результате проведенного термодинамического анализа был выбран температурный интервал 1070–1170 К для осуществления реакции получения монооксида железа и оксида ванадия (4), температурный интервал 1170–1270 К для осуществления реакции получения железа и ванадата натрия в проточном режиме.

Ключевые слова: термодинамика, равновесные и неравновесные реакции, титаномагнетит, железо, ванадий, метан

THERMODYNAMICS OF OXIDATIVE-RECOVERY REACTIONS OF VANADIUM CONTAINING TITANOMAGNETITE CONCENTRATES WHEN USING NATURAL GAS

Sharifova U.N., Mamedov A.N., Gasymova A.M., Samedzade G.M.

*M. Nagiev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of ANAS, Baku,
e-mail: asif.mammadov.47@mail.ru*

The equilibrium and nonequilibrium thermodynamic conditions for the direct reduction of magnetite to free iron and the oxidation of vanadium oxide (3) to vanadium oxide (4) and vanadium oxide (5) in granules of vanadium titanium-magnetite concentrates, fluxed with sodium carbonate, with the participation of natural gas are determined. To determine the temperature dependences of the Gibbs free energy of oxidation-reduction reactions, the Ullich equation was used, modified to take into account the free energy of Gibbs formation of solid substitution solutions based on magnetite and the vapor pressure of the components in the flow system when methane is continuously fed and the gaseous reaction products are removed. It was found that reactions with the absence of soda, despite the high thermodynamic probability of percolation, have low productivity. This is explained by the fact that soda significantly reduces the energy of activity and acts as a catalyst in oxidation-reduction reactions. 3D modeling of the Gibbs free energy difference of the reactions taking place in equilibrium and nonequilibrium conditions is carried out. On the basis of the free energy of the deviation of the system from the equilibrium state, it was revealed that the greatest effect of reducing the temperature of redox reactions is observed in the region of low pressures of reaction products. On the basis of the thermodynamic analysis, a temperature range of 1070-1170 K was chosen to carry out the reaction for the production of iron monoxide and vanadium oxide (4), the temperature range 1170-1270 K was chosen for the reaction of obtaining iron and sodium vanadate in the flow mode.

Keywords: thermodynamics, equilibrium and nonequilibrium reactions, titanomagnetite, iron, vanadium, methane

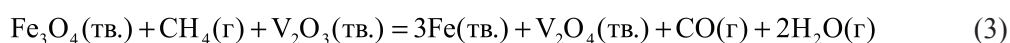
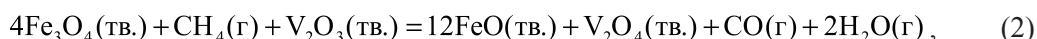
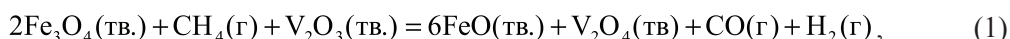
В связи с истощением запасов богатых магнетитовых руд развиваются исследования по технологии переработки титаномагнетитовых руд для получения железа, титана, хрома и ванадия [1, 2]. Присутствие в титаномагнетитовых рудах V_2O_3 и V_2O_5 сделало их главным источником в мировой промышленности для получения ванадия.

В работе [3] термодинамическими расчетами и экспериментально показана принципиальная возможность одностадийной переработки ильменитового концентрата в искусственный рутил товарного качества.

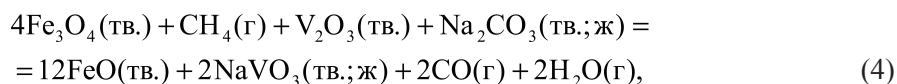
Метод основан на селективной хлоридовозгонке железа и примесей магния, хрома, марганца, серы, ванадия хлором без использования восстановителя. Установлено, что основная масса железа и ванадия извлекается из титановых концентратов за 10 мин при температуре 1373 К и атмосферном давлении. В работе [4] представлены результаты исследований по оценке влияния минерального состава титаномагнетитовой руды Северной залежи Гусевогорского месторождения, содержащие диоксид титана (TiO_2) и пентаоксид ванадия (V_2O_5). Вы-

явлено, что на распределение ильменита по магнитным фракциям в основном влияет форма нахождения данного минерала в руде – в виде зерен или ламелей. При выбранной схеме магнитной сепарации руды ильменит в виде зерен попадает главным образом в слабомагнитные фракции (хвосты), большая же часть ильменита в ламелях сосредотачивается в ферромагнитной фракции, т.е. концентрате, что приводит к повышенному содержанию в последнем TiO_2 (2–2,5%) и V_2O_5 (0,8–1%). В обзорной статье [5] проанализированы технологии для обработки титаномагнетитов, содержащих ванадий. Каждый процесс разработан на основе относительных количеств титана, ванадия и железа. Для руд с малым содержанием титана и ванадия сталеплавильное производство является основной целью, за которой следует вторичное извлечение ванадия. Для руд с относительно высоким содержанием титана и ванадия TiO_2 (2–3%) и V_2O_5 (1–1,5%) основным продуктом является ванадий. Работа [6] посвящена экстракции пентаоксида ванадия из титаномагнетитового шлака, содержащего менее 1% V_2O_5 . В частности, в [6] сообщается, что при добавке 15% Na_2CO_3 к титаномагнетитовому шлаку, содержащему около 0,9% V_2O_5 , при обжиге шлака в 1100 °С в течение 60 минут из него извлекается 27% V_2O_5 . В работе [7] была проведена комплексная переработка труднообогатимых титансодержащих руд методами карбохлорирования и гидрометаллургии. Сопоставление результатов комплексной переработки трех минералов (ильменита, сфена и рутила) показало, при использовании карбохлорирования (800 °С, время 60 мин) степень извлечения титана составляет 99%, железа – 98%, в то же время при использовании гидрометаллургического метода степень извлечения этих металлов не превышает 47%. Высокая эффективность метода карбохлорирования показывает, что этот метод может быть использован для извлечения ванадия. В работах [8, 9] при обработке офлюсованных содой титаномагнетитовых концентратов

без участия соды:



и с участием соды:



в качестве восстановителя был использован природный газ. В работе [10] объектами исследования явились концентраты ванадистых титаномагнетитов юго-западного побережья Каспия в Азербайджане, содержащих наряду с V_2O_5 оксид V_2O_3 .

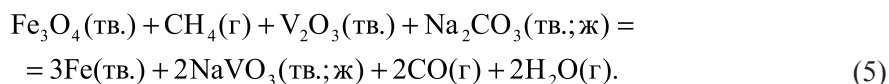
В этой работе объектами исследования являются Аджинаурские песчаники Азербайджана, которые содержат: $Fe_{обш}$ – в пределах 6–12%, иногда до 22–38,5%; TiO_2 – в пределах 0,7–1,7%, иногда до 3,2–5,9%; Mn – до 0,5–0,7%; V – до 0,3–0,5%; Cr – 0,01–0,1%; Al_2O_3 – 10–18%; SiO_2 – 23–60%; CaO – 5–10%; MgO – 4–6%; P_2O_5 – 0,1–0,3%; SO_3 – 0,07–0,2%; CoO – 0,005–0,01%. Обогащением Аджинаурских песчаников Азербайджана получают титаномагнетитовые концентраты, в которых содержание целевых компонентов железа $Fe_{обш}$ – 51–54 мас.%, TiO_2 – мас. 5–7% и 1–1,5 мас% V_2O_5 и V_2O_3 . Для полного вскрытия и перехода ванадия в ванадатный раствор в первую очередь необходимо определить термодинамические условия окисления V^{3+} до V^{5+} .

Целью этой работы является определение равновесных и неравновесных термодинамических условий прямого восстановления магнетита до свободного железа и окисления V^{3+} до V^{4+} и V^{5+} в гранулах офлюсованных содой ванадистых титаномагнетитовых концентратов с участием природного газа.

Объектами исследования являются гранулы концентратов Аджинаурских титаномагнетитовых песчаников Азербайджана с флюсовыми добавками 25% мас. доли соды. На основе теории гранулирования в барабанном аппарате, по методике, описанной в [11], получены гранулы с флюсовыми добавками 25% соды с оптимальным диаметром, влажностью, прочностью и пористостью.

Термодинамические функции окислительно-восстановительных реакций

Суммарные реакции окисления оксида ванадия (3) и восстановления магнетита метаном без участия соды и с участием соды имеют следующий вид:



Диоксид титан TiO_2 , не участвующий в окислительно-восстановительном процессе [9], не включен в уравнения реакций (1–5).

Для определения температурных зависимостей свободной энергии Гиббса реакций (1–5) в интервале температур 500–1400 К использовано уравнение Улиха [12], модифицированное с учетом термодинамических функций образования твердых растворов и значений давления пара летучих компонентов:

$$\begin{aligned} \Delta G_T = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - \Delta C_{p,298}^0 T[\ln(T/298) + 298/T - 1] - \\ - nRT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + RT \sum v_i \ln P_i, \end{aligned} \quad (6)$$

$\Delta G_T, \Delta H_{298}^0, \Delta S_{298}^0$ – свободные энергии, стандартные энтальпии и энтропии реакций (1–5), $\Delta C_{p,298}^0$ – суммарное изменение теплоемкости веществ, участвующих в реакциях (1–5), v_i – стехиометрические коэффициенты, P_i – парциальные давления компонентов в неравновесном состоянии. Третье слагаемое в уравнении (6) представляет собой свободную энергию образования твердых растворов вследствие замещения ионов V^{3+} в кристаллической ячейке Fe_3O_4 ионов Fe^{3+} с образованием твердых растворов $x\text{Fe}_3\text{O}_4 + (1-x)\text{V}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_{3x}\text{V}_{2(1-x)}\text{O}_{3+x}$, n – общее число разноименных катионов в твердом растворе.

Первые четыре слагаемые в уравнении (6) относятся к состоянию равновесия химических реакций. Следовательно, нижеприведенное уравнение представляет собой температурную зависимость стандартной свободной энергии Гиббса:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - \Delta C_{p,298}^0 T[\ln(T/298) + 298/T - 1] - \\ - nRT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]. \end{aligned} \quad (7)$$

Термодинамические параметры соединений и простых веществ, участвующих в реакциях, заимствованы из [13]. В расчетах были использованы величины:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0(\text{V}_2\text{O}_3) = -1218,7 \pm 2,5 \text{ Дж/моль}; \Delta H_{298}^0(\text{V}_2\text{O}_4) = -1426,7 \pm 2,5; \\ \Delta H_{298}^0(\text{NaVO}_3) = -1148,6 \pm 2,5; \Delta H_{298}^0(\text{FeO}) = -264,8 \pm 0,6; \Delta H_{298}^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) = -1117,2 \pm 2,5; \\ \Delta H_{298}^0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = -1129,4 \pm 2,5; \Delta H_{298}^0(\text{CH}_4) = -74,8 \pm 0,5; \Delta H_{298}^0(\text{CO}) = -110,5 \pm 0,5; \\ \Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{O, газ}) = -241,8 \pm 0,5; S_{298}^0(\text{V}_2\text{O}_3) = 98,32 \pm 1,5 \text{ Дж/(моль, К)}; \\ S_{298}^0(\text{V}_2\text{O}_4) = 96,61 \pm 1,5; S_{298}^0(\text{NaVO}_3) = 99,98 \pm 1,5; S_{298}^0(\text{FeO}) = 60,82 \pm 1,2; \\ S_{298}^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 146,21 \pm 2,5; S_{298}^0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 134,97 \pm 2,5; S_{298}^0(\text{CH}_4) = 186,19 \pm 2,5; \\ S_{298}^0(\text{CO}) = 197,69 \pm 0,5; S_{298}^0(\text{H}_2\text{O, газ}) = 188,74 \pm 2,5; S_{298}^0(\text{H}_2) = 130,61 \pm 1,5; \\ S_{298}^0(\text{Fe}) = 27,15 \pm 0,5; C_{298}^0(\text{V}_2\text{O}_3) = 103,2 \pm 0,5 \text{ Дж/(моль, К)}; C_{298}^0(\text{V}_2\text{O}_4) = 114,6 \pm 0,5; \\ C_{298}^0(\text{NaVO}_3) = 97,6 \pm 0,5; C_{298}^0(\text{FeO}) = 49,9 \pm 0,5; C_{298}^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 150,8 \pm 1,0; \\ C_{298}^0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 112,3 \pm 1,5; C_{298}^0(\text{CH}_4) = 35,8 \pm 0,5; C_{298}^0(\text{CO}) = 29,2 \pm 0,5; \\ C_{298}^0(\text{H}_2\text{O, газ}) = 33,6 \pm 0,5; C_{298}^0(\text{H}_2) = 28,8 \pm 0,5; C_{298}^0(\text{Fe}) = 25,2 \pm 0,5. \end{aligned}$$

В рассматриваемом температурном интервале карбонат натрия и метаванадат натрия плавятся: $T^{\text{пл}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1137 \text{ К}$, $T^{\text{пл}}(\text{NaVO}_3) = 963 \text{ К}$. Поэтому при определении температурной зависимости свободных энергий Гиббса реакций (4, 5) по уравнению (6, 7) использовали энтальпию и энтропию плавления этих соединений:

$$\begin{aligned} \Delta H^{\text{пл}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 28080 \text{ Дж/моль}, \\ \Delta H^{\text{пл}}(\text{NaVO}_3) = 28310 \text{ Дж/моль}, \\ \Delta S^{\text{пл}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 24,77 \text{ Дж/(моль, К)}, \\ \Delta S^{\text{пл}}(\text{NaVO}_3) = 31,38 \text{ Дж/(моль, К)}. \end{aligned}$$

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены результаты расчетов по уравнениям (6 и 7).

Реакция 1 во всем температурном интервале (рис. 1) имеет положительные значения свободной энергии Гиббса. Это объясняется тем, что полученный водород стимулирует восстановление иона железа Fe^{+3} в магнетите до Fe^{+2} с получением молекул воды и окисление иона ванадия V^{+3} до V^{+4} . Следовательно, реакция (2) протекает в большей степени. Начиная примерно с 1280 К имеет отрицательные значения

свободной энергии Гиббса (рис. 1). Свободная энергия реакции (3) с получением металлического железа также приобретает отрицательные значения начиная примерно с 1280 К. Более эффективно проходят окислительно-восстановительные реакции 4, 5 с участием соды (рис. 1, зависимости 4 а, b, c и 5 а, b, c). Отрицательные значения стандартной свободной энергии Гиббса этих реакций наблюдаются, начиная, примерно с 1160 К. Учет энтальпии и энтропии плавления карбоната и ванадата натрия мало влияет на ход зависимости стандартной свободной энергии Гиббса от температуры (рис. 1, зависимости 4 а, b, c и 5 а, b, c). Это объясняется тем, что эти величины в виде разности их значений входят в уравнениях (6 и 7), при этом сода является исходным веществом, а ванадат натрия продуктом реакций 4 и 5.

На основе наших экспериментальных данных выявлено, что реакции (1–3) с отсутствием соды, несмотря на высокую термодинамическую вероятность протекания, имеют невысокую продуктивность. Это объясняется тем, что сода существенно уменьшает энергию активности и выступает в роли катализатора в реакциях (4, 5). На рис. 2 приведены зависимости свободных энергий Гиббса реакций (4 и 5) от темпе-

ратуры как для равновесного состояния (линии 4', 5', расчет по уравнению (6)), так и неравновесного состояния (линии 4'', 5'', расчет по уравнению (7)). Рассматривается температурный интервал с $\Delta G_T \leq 0$. При проточной системе, когда непрерывно подается метан и удаляются газообразные продукты реакции, равновесие не достигается:

$$\Delta G_T^* / RT = (\Delta G_T - \Delta G_T^0) / RT = \sum_i^n \ln P_i^{v_i}. \quad (8)$$

ΔG_T^* в (8) является мерой отклонения системы от равновесного состояния. В равновесном состоянии суммарное давление пара $P_i^{v_i}$ равно единице – 1 атм. В неравновесном состоянии, когда удаляются газообразные продукты, эта величина уменьшается. В частности в реакции (5) в неравновесном состоянии величина $P_{CO}^2 P_{H_2O}^2 / P_{CH_4}$ меняется от величины 0,001 до 1 атм. (зависимость 5'' на рис. 2) до 1 атм. (зависимость 5' на рис. 2). Из рис. 2 следует, что реакция 5 в равновесном состоянии направляется в сторону продуктов начиная с 1150 К, а при суммарном давлении 0,001 атм – начиная с 1000 К. Реакция 4 в равновесном состоянии направляется в сторону продуктов при 1050 К, а при суммарном давлении 0,001 атм – начиная с 950 К.

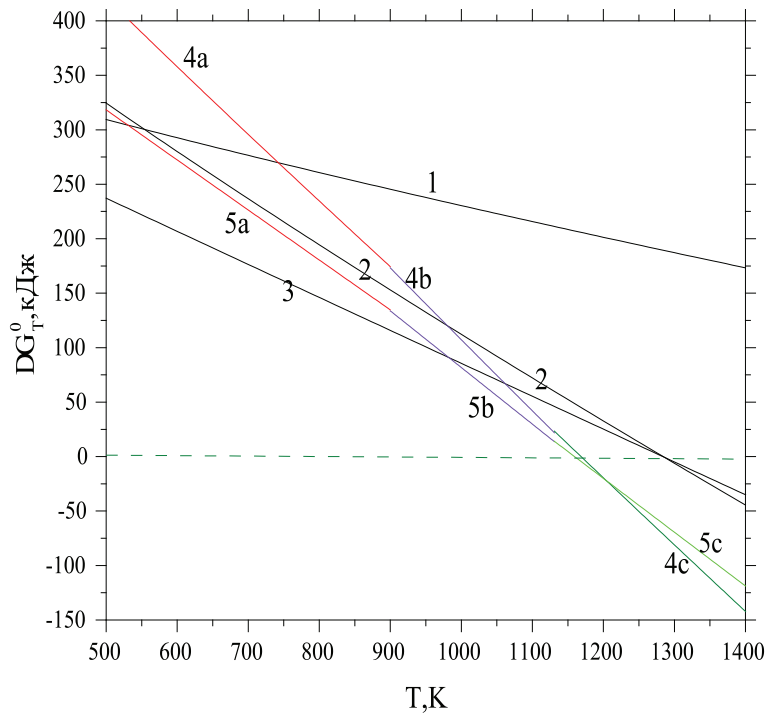


Рис. 1. Зависимости стандартных свободных энергий Гиббса реакций (1–5) от температуры (расчет по уравнению (6)). Зависимости 1–5 относятся к реакциям 1–5, при этом зависимости 4 а, 5а относятся к температурному интервалу от 500 К до $T^m(NaVO_3) = 963$ К, зависимости 4 b, 5 b – от 963 К до $T^m(Na_2CO_3) = 1137$ К, зависимости 4 с, 5 с – от 1137 К до 1400 К

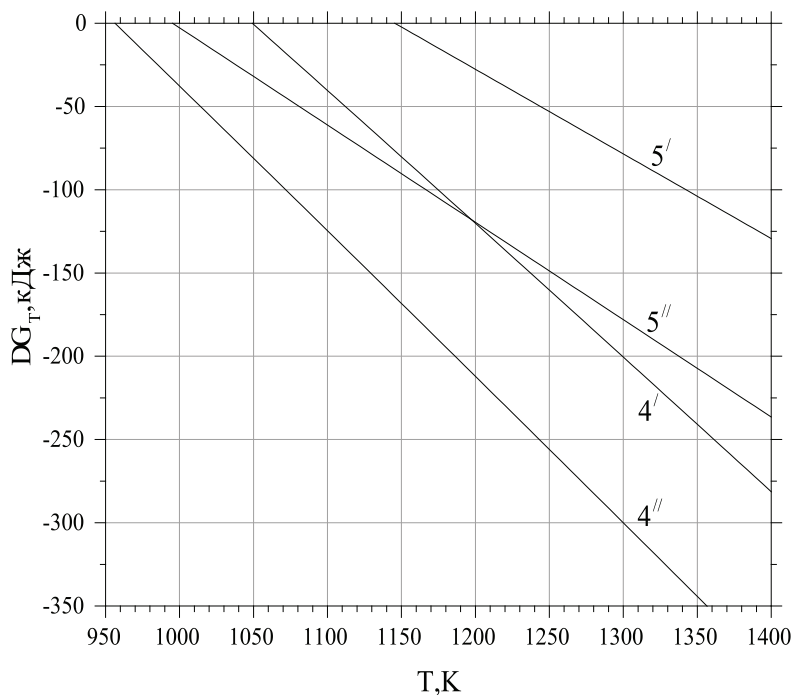


Рис. 2. Зависимости свободных энергий Гиббса реакций (4 и 5) от температуры в равновесном состоянии (линии $4'$, $5'$, расчет по уравнению (6)) и неравновесном состоянии (линии $4''$, $5''$, расчет по уравнению (7))

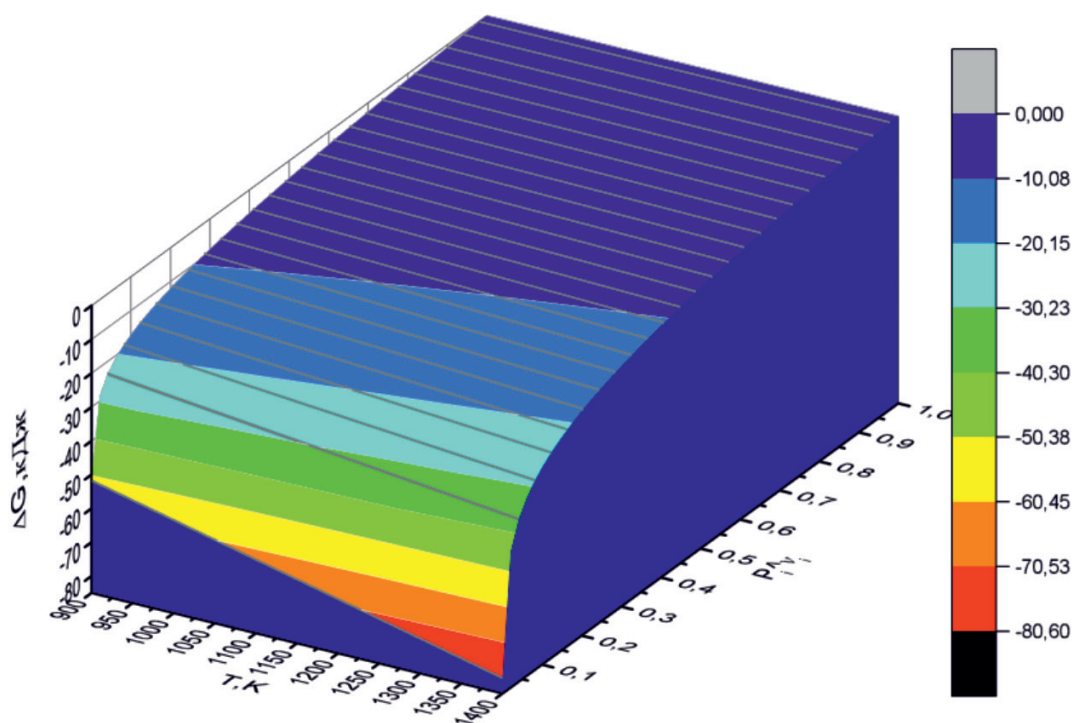


Рис. 3. 3D модель зависимости разности свободной энергии Гиббса реакций (4) и (5) от суммарного отношения парциальных давлений в проточном режиме метана при восстановлении железа и окислении ванадия

Для выявления характера зависимости отклонения от равновесного состояния проведено 3D моделирование зависимости величины ΔG_T^* для реакций (4 и 5) от суммарного отношения парциальных давлений в проточном режиме восстановления железа и ванадия метаном (рис. 3). Для 3D моделирования величины ΔG_T^* использован аналитический метод, апробированный в работе [14].

Заключение

Для определения равновесных и неравновесных термодинамических условий прямого восстановления магнетита до свободного железа и окисления V^{3+} до V^{4+} и V^{5+} в гранулах офлюсованных содой ванадистых титаномагнетитовых концентратов с участием природного газа необходимо учитывать свободные энергии образования твердых растворов замещения на основе магнетита и значения давления пара компонентов в проточной системе, когда непрерывно подается метан и удаляются газообразные продукты реакции.

3D модель (рис. 3) свободной энергии отклонения системы от равновесного состояния в зависимости от суммарного отношения парциальных давлений в проточном режиме восстановления железа и окисления ванадия метаном показывает, что наибольший эффект уменьшения температуры окислительно-восстановительных реакций наблюдается в области малых значений давления пара продуктов реакции.

На основе проведенного термодинамического анализа был выбран температурный интервал 1070–1170 для осуществления реакции (4) и температурный интервал 1170–1270 для осуществления реакции (5) в проточном режиме, когда непрерывно подается метан и удаляются газообразные продукты реакции. Выбранный температурный режим позволил нам успешно решить задачу получения железа и ванадата натрия.

Работа выполнена при поддержке гранта Фонда развития науки Президента Азербайджана EIF/MQM/ Наука и образование-1-2016-1(26).

Список литературы

1. Jiann-Yang Hwang, Tao Jiang, Naiyang Ma, Xinping et al. Technology & Engineering. – Springer, Dec. 23, 2016. – 772 p.
2. Смирнов Л.А., Кушнарев А.В. Современное состояние и перспективы титаномагнетитового ванадийсодержащего сырья в России // Черная металлургия. – 2013. – № 5. – С. 3–21.
3. Михалев А.Л., Парфенов О.Г. Безотходная переработка ильменитовых и титаномагнетитовых концентратов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2008. – Т. 16, № 2. – С. 237–240.
4. Кантемиров В.Д., Титов П.С., Яковлев А.М. Оценка влияния минерального состава титаномагнетитовой руды на результаты магнитного обогащения // Обогащение руд. – 2017. – № 4. – С. 26–41. DOI: 10.17580/or.2017.04.07.
5. Taylor P.R., Shuey S.A., Vidal E.E. Extractive metallurgy of vanadium-containing titaniferous magnetite ores: A review // Minerals and Metallurgical Processing. – 2006. – № 23(2). – P. 80–86.
6. Lekobotja M., Mojapelo M., Goso X.C., Legendijk H. Recovery of vanadium from discard titaniferous magnetite slag using the soda ash roast-leach process // 3rd Young Professionals Conference Innovation Hub, Pretoria, 9–10 March 2017. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – P. 351–354.
7. Kustov A.D., Kenova T.A., Zakirov R.A., Parfenov O.G.. Integrated Processing of Difficultly Dressed Titanium-containing Ores // Russian J. of Appl. Chemistry. – 2017. – Vol. 90. – No. 8. – P. 1208–1213.
8. Мамедов А.Н., Самедзаде Г.М., Гасимова А.М., Гасымов В.А. Моделирование гранулирования порошков титаномагнетитового концентрата и их восстановление природным газом // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2017. – Т. 19, № 2. – С. 248–255.
9. Гасимова А.М., Самедзаде Г.М., Келбалиев Г.И., Мамедов А.Н., Шадлинская Г.Б. Восстановление титаномагнетитовых концентратов метаном для получения железного порошка и анатаза // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 9-1. – С. 36–41.
10. Ализаде З.И., Халилова Х.Х. Окисление ванадия в процессе восстановительного обжига титаномагнетитовых концентратов природным газом в присутствии карбоната натрия // Журнал прикладной химии. – 1995. – Т. 68, Вып. 6. – С. 898–903.
11. Kelbaliyev G.I., Mamedov A.N., Samedzade Q.M., Gasimova A.M. Modelling of granule formation process of Titan- Magnetite powdered materials by the method of rolling // Elixir International Journal. Materials Science. – 2016. – № 96. – P. 41434–41442.
12. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с.
13. База данных. Термические константы веществ / В.С. Иориш, В.С. Юнгман. – 2006. URL: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html> (дата обращения: 15.05.2018).
14. Yusibov Yu.A., Alverdiev I.Dzh., Ibragimova F.S., Mamedov A.N., Tagiev D.B., Babanly M.B. Study and 3D Modeling of the Phase Diagram of the Ag–Ge–Se System // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2017. – Vol. 62, No. 9. – P. 1223–1233.