

На правах рукописи

Горбунова Елизавета Михайловна

**ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ С УЧАСТИЕМ ОКСИДОВ
НАТРИЯ, КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ И НИКЕЛЯ**

Специальность 02.00.21 - химия твердого тела



АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск - 2004

Работа выполнена в ЗЛО Челябинском научно-внедренческом центре
"Металлургия"

Научные руководители - заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук
Слободин Борис Владимирович
кандидат химических наук
Красненко Татьяна Илларионовна

Официальные оппоненты - доктор химических наук, профессор
Тюменцев Василий Александрович
доктор химических наук, профессор
Голота Анатолий Федорович
Ведущая организация - Пермский государственный университет

Защита состоится 16 июня 2004 г. в 14 часов на заседании
диссертационного совета К212.295.02 при Челябинском государственном
педагогическом университете по адресу: 454080, г. Челябинск, проспект
Ленина, 69, *зул.* 116.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале библиотеки
Челябинского государственного педагогического университета.

Автореферат разослан 4 июня 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

к.ф.-м.н., доцент



Свирская Л.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Растущие, потребности науки, техники и технологии в новых материалах ставят задачу, систематизированного подхода к изучению многокомпонентных оксидных систем, выявлению и обобщению закономерностей изменения свойств от состава и структуры..

Особый интерес представляют оксидные ванадийсодержащие системы, которые широко используются в качестве катализаторов, являются основой процесса пирометаллургического извлечения ванадия из промышленного сырья, а также перспективными материалами для получения люминофоров, матриц для оптических квантовых генераторов, датчиков ионизирующего излучения, сегнетоэлектриков и т.д.

Работа выполнялась в соответствии с планами научных исследований ЗАО Челябинский научно-внедренческий центр "Металлургия" и лаборатории оксидных систем Института химии твердого тела УрО РАН, Г. Екатеринбург.

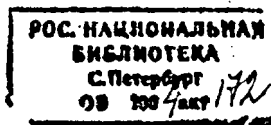
Цель работы. Изучение на модельных химических системах термически активированного поведения смесей оксидов и ванадатов натрия, кальция, магния и никеля.

Основные задачи исследований:

- изучение пути формирования и фазового состава системы $\text{NaVO}_3\text{-Ca}(\text{VO}_3)_2$;
- изучение фазового состава системы $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{-Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в еуболидусной области;
- исследование образования оксидных ванадиевых бронз (ОВБ) натрия и ванадатов одно- и двухвалентных металлов в системах $\text{Na}_2\text{O-CaO-MgO-V}_2\text{O}_5$ и $\text{Na}_2\text{O-CaO-NiO-V}_2\text{O}_5$ и построение соответствующих фазовых диаграмм;
- выяснение возможности использования кальцийсодержащих отходов теплоэлектростанций (ТЭС) при извлечении ванадия из промышленного сырья

Научная новизна: -

- Построена фазовая диаграмма системы $\text{NaVO}_3\text{-Ca}(\text{VO}_3)_2$ в координатах "концентрация-температура", на которой зафиксировано образование



ограниченных твердых растворов на основе NaVO_3 (до 5 мол.% $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$) и на основе $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ (до 17 мол.% NaVO_3) и двойного метаванадата $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$.

- Изучены последовательность образования продуктов реакции при термообработке смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + 2\text{V}_2\text{O}_5$ и диффузионные потоки по методу 'Тубанта', что позволило установить, что фазообразование в рассматриваемой системе идет за счет преимущественного массопереноса ионов Натрия и последующей кристаллохимической перестройки структуры.

- С помощью высокотемпературного рентгенофазового анализа -системы $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{-Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ показано, что фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ происходит с уменьшением объема элементарной ячейки на 2,25% и что равновесными продуктами взаимодействия пированадатов являются твердые растворы на основе пированадата никеля и двух модификаций пированадата магния

- Установлено, что с ростом концентрации никеля в твердом растворе на основе пированадата магния $\text{Mg}_{2(1-x)}\text{Ni}_x\text{V}_2\text{O}_7$, где $0 \leq x \leq 0,03$, температура фазового перехода повышается от 760 до 820 °C, а твердый раствор на основе пированадата никеля $\text{Ni}_{2(1-x)}\text{Mg}_x\text{V}_2\text{O}_7$, где $0 \leq x \leq 0,93$, термически устойчив до 800 °C

- Построены равновесные фазовые диаграммы (p=0,1 кПа, абсолютные температуры) четырехкомпонентных систем $\text{Na}_2\text{O-CaO-MgO-V}_2\text{O}_5$ и $\text{Na}_2\text{O-CaO-NiO-V}_2\text{O}_5$ в областях $\text{NaVO}_3\text{-Ca}(\text{VO}_3)_2\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{-V}_2\text{O}_5$ и $\text{NaVO}_3\text{-Ca}(\text{VO}_3)_2\text{-Ni}_2(\text{VO}_4)_2\text{-V}_2\text{O}_5$ соответственно. Показано, что образующиеся в системах ОВБ натрия находятся в термодинамическом равновесии со всеми ванадатами никеля, с мета- и пированадатом магния и метаванадатом кальция и не сосуществуют с $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$.

Практическая ценность:

- Полученные в работе диаграммы фазовых соотношений можно использовать в качестве справочных данных для разработки и получения различных материалов с необходимыми свойствами

III Фазовые диаграммы, свидетельствующие о концентрационных и температурных условиях образования растворимых и нерастворимых соединений ванадия (соответственно, ванадатов и ОВБ), являются физико-

химическим обоснованием технологических параметров, способствующих максимальному извлечению ванадия из многокомпонентного сырья.

ш Впервые предложено использование шламов химической водоочистки ХВО (вместо применяемого в настоящее время на ОАО "Ванадий-Тула" карбоната кальция CaCO_3) в качестве кальцийсодержащей добавки при пирометаллургическом извлечении ванадия из другого отхода электростанций - пылей, шлаков и шламов, образующихся при сжигании ванадийсодержащих нефтепродуктов.

На защиту выносятся:

- 1) Результаты изучения фазовых соотношений, закономерностей и последовательностей фазообразования в окисно-солевых системах.
- 2) Результаты исследования и интерпретации данных рентгенографии и дифференциально-термического анализа.
- 3) Результаты перевода в растворимую форму соединений ванадия из термообработанной смеси, состоящей из ванадийсодержащих отходов ТЭС и ХВО отходов.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены ИК Всероссийской научной молодежной конференции "Под знаком "Сигма" (г.Омск, 2003 г.): Международном симпозиуме "Фазовые превращения » твердых растворах и сплавов ОМА-2003" (г.Сочи, Лазоревское. 2003г); Международном симпозиуме "Порядок, беспорядок и свойства оксидов ОДРО-2003" (г.Сочи, Лазоревское, 2003г.); XV Международном совещании по рентгенографии и кристаллохимии минералов (г.Санкт-Петербург, 2003г.): XXII! российской школе по проблемам науки и технологии (г.Миасс, 2003г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 работ, в том числе 5 статей в российских журналах и сборниках трудов, а также 3 тезисов докладов на российских конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения. 6 глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 104 страницах текста и содержит 5 таблиц и 25 рисунков; список литературы включает 84 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность поставленной проблемы, сформулированы, цель и конкретные задачи исследования, приведена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также сведения по апробации, объему и структуре работы.

В первой главе проведен анализ литературных данных относительно нахождения в промышленном ванадийсодержащем сырье (титаномагнетиты, металлургические шлаки и др.) наряду с другими элементами также химических композиций, включающих ванадий, кальций, никель и магний. Показано, что оксидные соединения натрия, кальция, магния и никеля, проходя вместе с ванадийсодержащим сырьем весь путь пиро- и гидрометаллургических трансформаций и входя в состав тех или иных соединений, оказывают определенное воздействие на параметры извлечения ванадия.

В главе приведены литературные сведения о модельных системах с участием оксидов ванадия, натрия, кальция, магния и никеля. Особое внимание уделено природе образующихся соединений, их химическому и термическому поведению. В частности, отмечено, что в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5$ образуются две группы разных по природе и по свойствам соединений - ванадаты натрия NaVO_3 , $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{10}$, $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$, Na_7VO_4 , но стехиометрии соответствующие целочисленным сочетаниям исходных оксидов, и оксидные ванадиевые бронзы (ОВБ) натрия $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ типа β и $\text{Na}_{2+2x}\text{V}_6\text{O}_{16-x}$ типа α , образующиеся за счет частично восстановленного ванадия. Показано, что ОВБ - они не переходят в раствор в тех средах (вода, кислота), в коюрых принято растворять в производственных условиях ва на даты натрия и кальция. Рассмотрены также двух- и трехкомпонентные системы на основе указанных оксидов и образующиеся в них соединения. Оксид ванадия V_2O_5 , взаимодействуя с оксидами МО образует соответствующие ванадаты, введение в эти системы оксида натрия сопровождается формированием ОВБ натрия.

В главе конкретизированы цели и задачи исследования.

Во второй главе описаны условия получения объектов исследования, а также излагаются методические приемы изучения модельных химических систем и инструментальные методы анализа.

Основной метод - рентгенофазовый анализ, который выполняли на дифрактометре ДРОН-3,0, **Cu-K_α**-излучение. Скорость съемки составила 1 град/мин. Интервал углов $10^\circ < 2\theta < 75^\circ$. Высокотемпературное рентгенографирование проводили в атмосфере воздуха при помощи камеры УРБТ-2000. Рентгеновский анализ позволил в зависимости от природы образца фиксировать примесные фазы в количестве 3-5 мол%. Идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки Powder Diffraction JCPDS-ICDD PDF2, а также по данным, опубликованным в оригинальных статьях.

В работе использованы также дифференциально-термический термогравиметрический, электрофизические и химические методы анализа, а также метод Тубанта.

При построении и обсуждении фазовых диаграмм использованы представления и методология физико-химического анализа..

Третья глава посвящена исследованию модельной системы. **NaVO₃-Ca(VO₃)₂**. Для построения фазовой диаграммы системы готовили образцы отжигом при 400 °С тщательно перетертых смесей **NaVO₃** и **Ca(VO₃)₂** с шагом 10 мол. %. В области твердых растворов и индивидуального соединения синтезировали образцы через каждые 2 мол. %.

В построенной равновесной диаграмме системы **NaVO₃-Ca(VO₃)₂** (рис 1) установлено образование твердых растворов на основе метаванадата натрия протяженностью 0 - 5 мол. % **Ca(VO₃)₂** и на основе метаванадата кальция ограниченного 17 мол. % **NaVO₃**. Образование структуры твердых раствором на основе метаванадата кальция происходит двумя путями - внедрением межузельных ионов натрия (до 7 мол. % **NaVO₃**, образование ячейки **Ca_{1-x}Na_{2x}(V₂O₆)**) и замещением-вычитанием (от 12 до 17 мол. % **NaVO₃**, образование ячейки **Ca_{1-2x}Na_{2x}(V₂O₆)_{1-x}**). При значительных концентрациях легирующего натрия в структуре **Ca(VO₃)₂** присутствуют межузельные ионы натрия, вакансии в ванадиевой и кислородной подрешетках. При соотношении **NaVO₃ Ca(VO₃)₂ = 2 : 1** образуется двойной метаванадат натрия и кальция состава **Na₂Ca(VO₃)₄**, плавящийся при 570 °С. Судя по изменению хода температурной зависимости

электропроводности и диэлектрической проницаемости чистого соединения, предположено наличие в нем сегнетоэлектрического перехода при 510 °С.

Полученные сведения о фазовой диаграмме системы $\text{NaVO}_3\text{-Ca}(\text{VO}_3)_2$ и информация, имеющаяся в литературе о бинарных системах $\text{Na}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ и $\text{CaO-V}_2\text{O}_5$; позволили исследовать последовательность физико-химических превращений в смесях реагентов, соответствующих по стехиометрии соединению $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$. Термообработка смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + 2\text{V}_2\text{O}_5$ проводилась двумя методами - в изотермическом режиме и в режиме повышающейся юнперллры

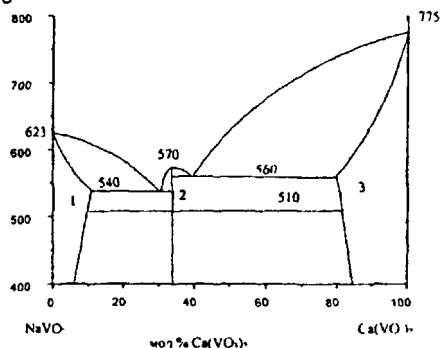
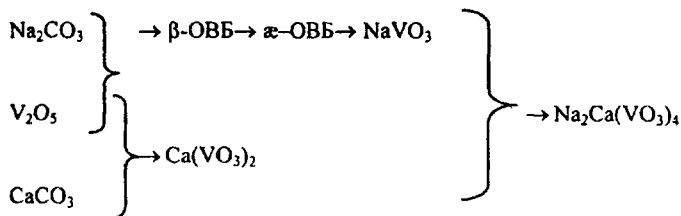


Рис 1 Диаграмма фазовых соотношений в системе NaVO_3
1 – твердый раствор на основе NaVO_3 ; 2 – $\text{Na-Ca(VO}_3)_2$
3 – твердый раствор на основе $\text{Ca(VO}_3)_2$.

Изотермическая обработка осуществлена при температурах 480 и 510 °С. расположенных на диаграмме $\text{NaVO}_3\text{-Ca}(\text{VO}_3)_2$ ниже температуры СМОП низкотемпературной эвтектики. Через 1 ч отжига при 480 °С обнаружено присутствие ОБИ нагретия $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_5$ и следы второй бронзы $\text{Na}_{2-2x}\text{V}_6\text{O}_{16-x}$. Увеличение продолжительности термообработки приводит к увеличению количества ОБИ бронз. При выдержке более 20 ч наряду с присутствием бронз наблюдается появление следов метаванадатов натрия и кальция, а также конечного продукта - двойного метаванадата $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$. Дальнейшая термообработка приводит к накоплению NaVO_3 и $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ и увеличению количества $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$ до полной исчезновения метаванадатов натрия и кальция. Та же последовательность, но с большей скоростью наблюдалась и при 510 °С.

Таким образом, в изотермическом режиме термообработки выявлена следующая последовательность превращений: образование натриевых β - и α -ОВБ, образование метаванадатов натрия и кальция, образование двойного метаванадата натрия и кальция:



Химический процесс идет в твердофазном режиме.

Исследование той же смеси компонентов в условиях повышающейся температуры вели методом высокотемпературной рентгенографии. Взаимодействие между твердыми компонентами, фиксируемое по уменьшению количества V_2O_5 , начинается при температурах, лежащих в интервале 200-300 °С (рис. 2). Одновременно фиксируются натриевые β -ОВБ и α -ОВБ. Количество β -ОВБ увеличивается быстрее, чем α -ОВБ вплоть до 450 °, затем количество α -ОВБ продолжает расти до 520 °. Выше 500 ° появляются следы метаванадатов натрия и кальция и протекания и взаимодействия $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$. Дальнейшее повышение температуры (540-565 °С) приводит к полному исчезновению α -ОВБ и метаванадатов кальция и натрия. Реакция образования двойного метаванадата заканчивается при 565 °, т.е. непосредственно перед его плавлением. Наиболее интенсивно реакция протекает в температурном

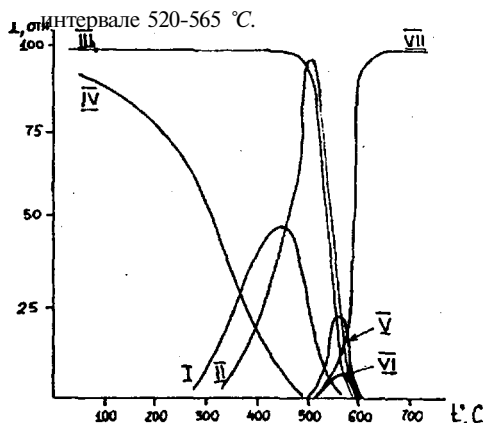


Рис.2 Изменение количественных соотношений фазовых составляющих при политермической обработке примеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + 2\text{V}_2\text{O}_5$. I - β -ОВБ, II - α -ОВБ, III - CaCO_3 , IV - V_2O_5 , V - $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$, VI - NaVO_3 , VII - $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$.

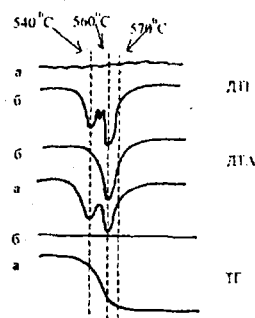


Рис.3 Кривые ДТГ, ДТА и ТГ нагревания (10 град/мин) смесей $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + 2\text{V}_2\text{O}_5$ (а) и $2\text{NaVO}_3 + \text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ (б)

Совмещенные кривые ДТА, ТГ, ДТГ нагревания 10 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + 2\text{V}_2\text{O}_5$ (рис.3а) подтверждают интерпретацию описанных выше процессов, протекающих при образовании $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$. Первое фиксируемое изменение кривых (начало эндозффекта на кривой ДТА и начало "ступеньки" на кривой ТГ) отмечено при 530 °, что связано с образованием эвтектического расплава в смеси α -ОВБ и NaVO_3 , резко ускоряющего взаимодействие. При температуре 540 ° на кривой ДТА замечен эндотермический эффект, а на кривой ДТГ- соответствующий ему "всплеск". Эти эффекты обусловлены плавлением эвтектической смеси NaVO_3 и $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$. Эндозффект при 560 °С и соответствующая ему "ступенька " на кривой ТГ ("всплеск" на ДТГ) связаны с появлением эвтектического расплава- смеси $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ и $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$. При температуре 570 °С на кривой ДТА наблюдается максимальный по величине эндозффект плавления двойного метаванадата. Поскольку его образование заканчивается при предплавивших температурах, изменение массы при плавлении не наблюдается.

Следовательно, в смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + 2\text{V}_2\text{O}_5$, обрабатываемой с постоянной скоростью нагрева, взаимодействие начинается в твердой фазе. При более высоких температурах происходит последовательное появление нескольких локальных эвтектических расплавов, что стимулирует химическое взаимодействие между компонентами смеси.

13 аналогичных условиях исследовано термическое поведение смеси $2\text{NaVO}_3 + \text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ (рис.3б). На кривой ДТА в температурном интервале 530-570 °С наблюдается растянутый суммарный эндотермический эффект, соответствующий • но температурам эвтектикам $\text{NaVO}_3 - \text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$ (540 °), $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$ (560 °) и плавлению соединения $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$ (570 °). Рентгенограмма, снятая с образца, прошедшего полную термообработку, свидетельствует о том, что кроме конечного продукта в нем присутствуют следы метаванадатов натрия и кальция, которые исчезают при более длительном отжиге.

Исследование направления диффузионных, потоков при образовании двойного мставаиадата осуществлено методом Тубанта. В контакт приводили три таблетки по схеме $\text{NaVO}_3 \text{ -- } \text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4 \text{ -- } \text{Ca}(\text{VO}_3)_2$. Предварительно порошкообразные образцы метаванадатов натрия и кальция и двойного

метаванадата таблетировали в специальной матрице под давлением 200 кг/см² и спекали соответственно при температурах 500, 700, 500 °С в течение 50 ч. Пакет таблеток зажимали в специальной ячейке и отжигали при 510 ° в течение 7 ч.

До прокали.масса таблеток (взвешивание проводили на весах ВЛРТ-200, 'точность измерения 0,3мг) составляла: **Ca(VO₃)₂ – 0,6092г, NaVO₃ – 0,6000г. Na₂Ca(VO₃)₄ – 0,5623г**. После отжига она изменилась соответственно до 0.6110. 0,5982 и 0,5620г. Масса таблетки **Ca(VO₃)₂** увеличилась, таблетки **NaVO₃**; уменьшилась, а таблетки **Na₂Ca(VO₃)₄**, практически не изменилась. На поверхности таблетки **Ca(VO₃)₂**, контактирующей с **Na₂Ca(VO₃)₄**, визуальнo наблюдался налет бурого цвета. Рентгенографирование этой поверхности показало, что наряду с пиками **Ca(VO₃)₂** имеются рефлексы **Na₂Ca(VO₃)₄**. Рентгенограммы обеих сторон таблеток **Na₂Ca(VO₃)₄** и **NaVO₃** не выявили присутствия посторонних фаз.

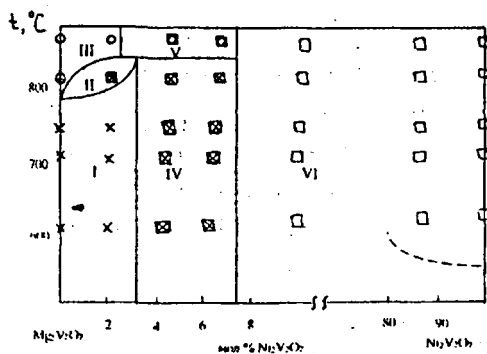
Результаты эксперимента по методу Тубанта свидетельствуют о том, что массоперенос обусловлен диффузией катионов натрия через слой прод\кта реакции к зоне реакции, что находится в соответствии с представленными выше результатами исследования последовательности фазообразования. и о (члмием подвижности в ванадийсодержащих оксидных системах ионов натрия в сравнении с ионами кальция, что и обуславливает рассмотренный выше ход химического взаимодействия в системе **Na₂O-CaO-V₂O₅**.

Четвертая глава посвящена исследованию системы **Mg₂V₂O₇ – Ni₂V₂O₇** в субсолнкусной области

Первоначально были синтезированы равновесные образцы с шагом 10 мол. %. Установлено, что образцы, содержащие 10 мол. % **Ni₂V₂O₇** и больше, принадлежат твердому раствору на основе пированадата никеля. Методом ВРФА к области температур от комнатной до 850 °С новые фазы не обнаружены. На кривых ДТА нагрева **Ni₂V₂O₇** зафиксирован незначительный, порядка нескольких кДж/моль, эндотермический эффект при (550±10) °С. Наличие этого эффекта и неизменность рентгеновской дифракционной картины выше этой температуры позволило предположить наличие фазового перехода без изменения симметрии. Наблюдаемый эндоэффект смещается в сторону более высоких температур.

убывает по величине и сходят на нет в области твердых растворов $Ni_{2(1-x)}Mg_{2x}V_2O_7$ с увеличением концентрации магния до 20 мол. % $Mg_2V_2O_7$.

Для выяснения существования и протяженности твердого раствора на основе пированадата магния дополнительно в области 0.- 10 мол. % $Ni_2V_2O_7$ синтезировано четыре образца через каждые 2 мол. %. Установлено, что проанализированный при комнатной температуре образец, содержащий 2 мол. % $Ni_2V_2O_7$, кристаллизуется в структуре $\alpha-Mg_2V_2O_7$, а образцы с 4 и 6 мол. % $Ni_2V_2O_7$ содержали смесь фаз со структурой $\alpha-Mg_2V_2O_7$ и $Ni_2V_2O_7$. Образец, содержащий 8 мол. % $Ni_2V_2O_7$, кристаллизовался в структуре пированадата никеля.



Твердый раствор на основе: X – $\alpha-Mg_2V_2O_7$,
O – $\beta-Mg_2V_2O_7$, □ – $Ni_2V_2O_7$

Рис. 4. Диаграмма состояния системы $Mg_2V_2O_7 - Ni_2V_2O_7$:

I – твердый раствор на основе $\alpha-Mg_2V_2O_7$; II – твердый раствор на основе $\alpha-Mg_2V_2O_7$ + твердый раствор на основе $\beta-Mg_2V_2O_7$; III – твердый раствор на основе $\beta-Mg_2V_2O_7$; IV – твердый раствор на основе $\alpha-Mg_2V_2O_7$ + твердый раствор на основе $Ni_2V_2O_7$; V – твердый раствор на основе $\beta-Mg_2V_2O_7$ + твердый раствор на основе $Ni_2V_2O_7$; VI – твердый раствор на основе $Ni_2V_2O_7$.

Рентгенофазовый анализ $Mg_{1,96}Ni_{0,04}V_2O_7$ показал, что вплоть до 750 °С он принадлежит области твердого раствора на основе $\alpha-Mg_2V_2O_7$. При 800 °С этот образец содержал фазы α - и $\beta-Mg_2V_2O_7$. При последующем нагреве в нем обнаружена только β -фаза. На кривой ДТА $Mg_{1,96}Ni_{0,04}V_2O_7$ зафиксирован эндоэффект порядка 10 кДж/моль при (780 ± 5) °С, фиксирующий смену модификаций. Дифрактограммы образцов, содержащих 4 и 6 мол. % $Ni_2V_2O_7$,

идентичны при всех температурах исследования, причем до 800 °С дифракционные максимумы могут быть отнесены к структурам $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$, а при 850 °С – к $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$. На кривых ДТА нагревания этих образцов зафиксированы эндоэффекты при 820 °С. Образец, содержащий 8 мол. % $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$, имел структуру пированадата никеля при всех исследуемых температурах.

Полученные данные о фазовом составе образцов при различных температурах в совокупности с результатами ДТА позволили построить диаграмму состояния системы от комнатной температуры до 850 °С (рис.4). Проведенное исследование свидетельствует о том, что до 850 °С в системе $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ не образуется жидкая фаза, а образцы состоят из смесей фаз со структурой исходных пированадатов различной модификации.

Пятая глава посвящена изучению четырехкомпонентных систем $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MO} - \text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}$) в концентрационных областях $\text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{V}_2\text{O}_5$.

Для построения фазовых диаграмм этих систем (концентрационных тетраэдров) использованы приводимые в литературе и полученные нами сведения о трехкомпонентных системах (рис. 5), диаграммы которых ограняют тетраэдр, а также результаты фазового анализа термообработанных четырехкомпонентных образцов, позволивших выявить границы всех вторичных тетраэдров, входящих в состав обеих диаграмм.

Для выяснения возможности образования взаимных твердых растворов в системе $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Ni}(\text{VO}_3)_2$ нами изучен фазовый состав термообработанных (отжиг смесей $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ и $\text{Ni}(\text{VO}_3)_2$ при 550 °С. в течение 150ч) равновесных образцов. Показано, что до 20 мол.% $\text{Ni}(\text{VO}_3)_2$ дифракционная картина не меняется, наблюдается лишь перераспределение интенсивностей и сдвиг дифракционных максимумов в область больших углов отражения. Замещение ионов кальция на ионы никеля в твердом растворе $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x(\text{VO}_3)_2$, где $0 \leq x \leq 0,20$ приводит к уменьшению параметров a , b , c и объема элементарной ячейки V , одновременно с этим происходит увеличение угла моноклинности β . Метаванадат кальция в метаванадате никеля практически не растворяется.

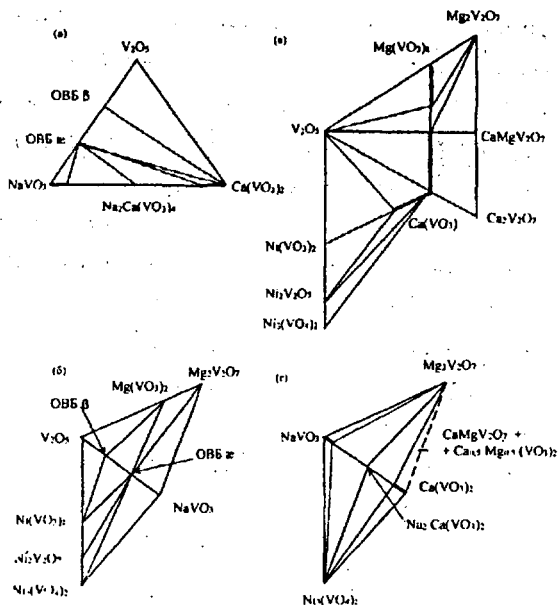


Рис.5. Фазовые диаграммы трехкомпонентных систем, ограничивающие концентрационные тетраэдры.

Исследована возможность двойного катионного замещения кальция в $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ щелочными + магнием, а также на натрий + никель. Наряду с подтверждением известного ранее замещения кальция только на натрий, на МАГНИЙ и на никель показано одновременное замещение кальция на натрий и магний и образование соответствующего твердого раствора (заштрихованная область рис 6а) и невозможность одновременного замещения кальция на натрий и никель. Термообработанная смесь метаванадатов $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$, NaVO_3 , $\text{Ni}(\text{VO}_3)_2$ при преимущественном содержании первого из них трансформируется в смесь ОВЕ типа α , $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ (рис 6б)

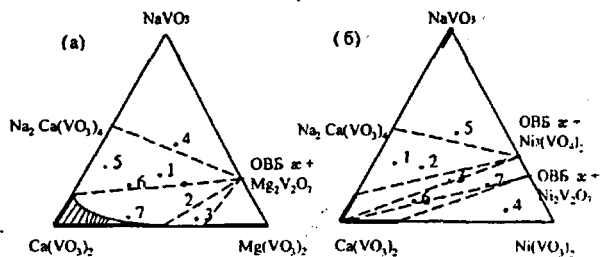


Рис. 6. Концентрационные треугольники $\text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{VO}_3)_2$ (а) и $\text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Ni}(\text{VO}_3)_2$ (б) с нанесенными номерами испытуемых образцов. Пунктирные линии – следы пересечения со сторонами элементарных тетраэдров.

Для установления концентрационных границ вторичных (элементарных) тетраэдров, на которые разбиваются четырехкомпонентные диаграммы $\text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, использован метод изованадатных сечений.

Для решения поставленной выше задачи, нами изучен (550 °С. 150ч) фазовой состав нескольких образцов, лежащих в концентрационных плоскостях $\text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{VO}_3)_2$ и $\text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Ni}(\text{VO}_3)_2$ (рис.6). Плоскости, пересекающие несколько внутренних элементарных тетраэдров в каждой четырехкомпонентной системе, дают информацию об их фазовом составе.

Фазовый анализ позволил сделать вывод об (мсуствии и четырехкомпонентных системах новых, не упомянутых выше соединений, а также о фазовом составе элементарных тетраэдров, рассекаемых метаванадатными плоскостями (пунктирные линии на рис. 6 - следы этих тетраэдров). Приведенные сведения стали основой для построения фазовых диаграмм (рис.7, 8) двух четырехкомпонентных систем $\text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{CaMgV}_2\text{O}_7 - \text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2 - \text{V}_2\text{O}_5$. С целью более наглядного представления фазовых равновесий в этих системах на этих же рисунках приведены все простейшие (элементарные) концентрационные тетраэдры, входящие в качестве составных частей в четырехкомпонентные фазовые диаграммы.

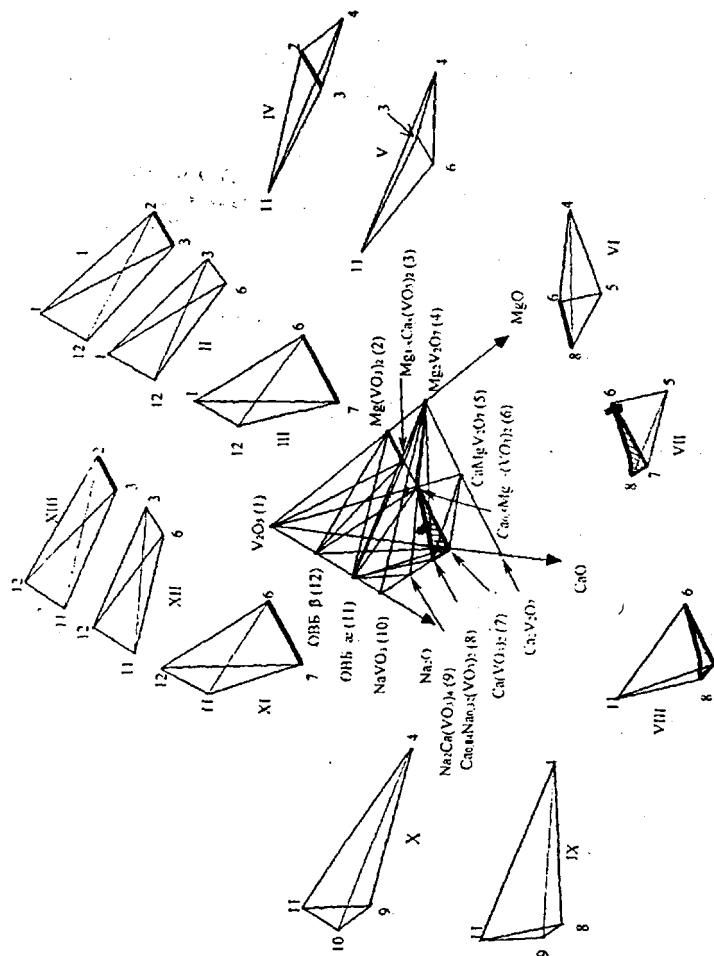


Рис. 7. Разбиение на вторичные тетраэдры диаграммы системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_5$ в изучаемой концентрационной области.

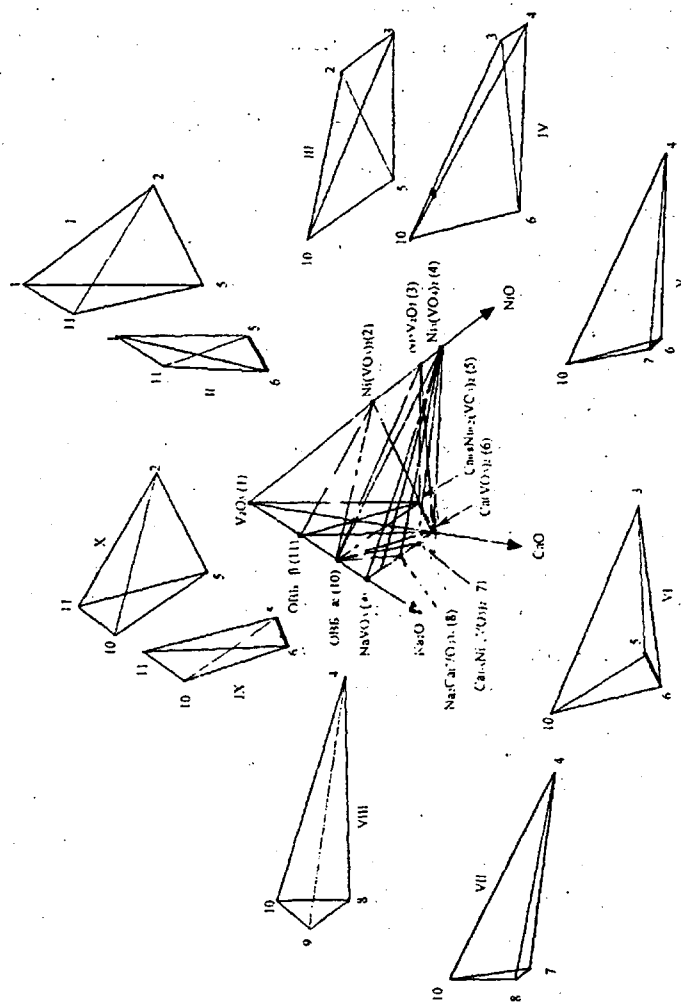


Рис. 8. Разбиение на вторичные тетраэдры диаграммы системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{NiO}-\text{V}_2\text{O}_5$ в изучаемой концентрационной области.

Особенностью фазового состава представленных равновесных систем является, прежде всего, образование при $pO_2=0,21$ атм двух групп разных по природе и по свойствам химических соединений на основе VJOJ - ванадатов и ОВБ с частично восстановленным ванадием.

Другой особенностью следует считать возможность сосуществования ОВБ со всеми ванадатами никеля, с мета- и пированадатами магния и с метаванадатом кальция. Однако $Ca_2V_2O_7$ даже в присутствии $Ca(VO_3)_2$ не может находиться в равновесие с ОВБ. С другой стороны, известно, что в смеси V_2O_5 с натрийсодержащим компонентом первичными продуктами термоактивированного взаимодействия независимо от соотношения исходных компонентов являются ОВБ. Поэтому в далеких от равновесия системах с участием оксидов ванадия, натрия, кальция, магния и никеля совместное присутствие ОВБ и всех образующихся ванадатов возможно при любых соотношениях Na/V.

Дальнейшая термообработка и приближение системы к равновесию приводят к тому, что при достаточно высоком содержании кальция, соотношении $Na:V \sim 1$ в отсутствие (или малом содержании) магния и никеля образуются $Ca_2V_2O_7$ и $Ca(VO_3)_2$, а весь натрий связывается в $NaVO_3$ или в более сложные ванабаты натрия. Однако наличие в системе значительных количеств оксидов магния и никеля изменяет подобное распределение ванадия и натрия по образующимся фазам. Все ванадаты никеля, пиро- и ортованадаты магния даже в состоянии термодинамического равновесия сосуществуют с ОВБ, которые им *при* таких условиях (при сохранении заданного соотношения Na/V) не трансформируются в ванадаты натрия. В частности, в рассмотренной области равновесной системы $Na_2O - CaO - MgO - V_2O_5$ (рис.7) ОВБ натрия присутствуют в восьми из тринадцати элементарных систем, а в никельсодержащей системе (рис.8) они присутствуют во всех системах.

Представленные диаграммы свидетельствуют о том, что в сложных оксидных системах, в том числе в производственном сырье, благоприятное сочетание соотношений компонентов и условий термообработки их смеси (температура, продолжительность термообработки, состав газовой атмосферы и др), приближающих систему к равновесному состоянию, могут обеспечить

образование максимального количества водорастворимых ванадатов натрия и кислоторастворимых ванадатов кальция и минимального образования труднорастворимых ОВБ. В то же время диаграммы подтверждают неизбежность сосуществования ОВБ натрия с ванадатами магния и никеля, образующимися в указанных системах. Избежать их образования возможно только за счет увеличения соотношения Na/V .

Шестая глава, посвящена обсуждению возможности использования кальцийсодержащих промышленных отходов для извлечения ванадия.

Современная - тенденция существующих технологий - более полное и комплексное использование вовлекаемого в производство сырья, привлечение новых источников сырья, в том числе, являющихся отходами других производств. Как известно, в настоящее время при производстве ванадия в пирометаллургический передел добавляется известняк (карбонат кальция). **принимавший участие** в образовании ванадатов кальция.

В настоящей работе изучена возможность использования при извлечении ванадия кальцийсодержащих шламов, образующихся при химической водоочистке на электростанциях (шламы ХВО), вместо известняка в качестве кальцийсодержащей добавки к другим отходам теплоэлектростанций - к ишл. шлакам и ииамам, образующимся при сжигании ванадийсодержащих нефтепродуктов. Совместное использование двух отходов ТЭС (кальций- и ванадийсодержащих) преследует (помимо вовлечения в производство нового сырья) несколько целей:

1. Комплексное использование главных отходов теплоэлектростанций
2. Ликвидация шламохранилищ, в которых складываются эти отходы, и улучшение за счет этого экологической обстановки в районе ТЭС.
3. Снижение себестоимости конечной продукции (соединений ванадия), поскольку сырье и добавка к нему являются отходами.

Для установления фазового состава ХВО проведен комплекс исследований. Установлено, что материал представлен одной кристаллической фазой - карбонатом кальция CaCO_3 . После обжига при температуре 1000°C в течение одного часа в образце фиксируются две кристаллические составляющие - оксид

кальция CaO и феррит кальция $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$. Согласно рентгенографической оценке, содержание феррита кальция относительно оксида кальция не превышает 5 мол. %.

Эффективность использования шлама ХВО в качестве кальцийсодержащего компонента для извлечения ванадия из отходов ТЭС подтверждена нами в лабораторных исследованиях. В частности, изучен переход ванадия из термообработанной смеси "среднестатистическая зола ТЭС + шлам ХВО" (обжиг при 850°C в течение 1ч) в сернокислый раствор ($\text{pH} = 2,6 - 4,2$, температура 20°C , продолжительность выщелачивания 30 мин).

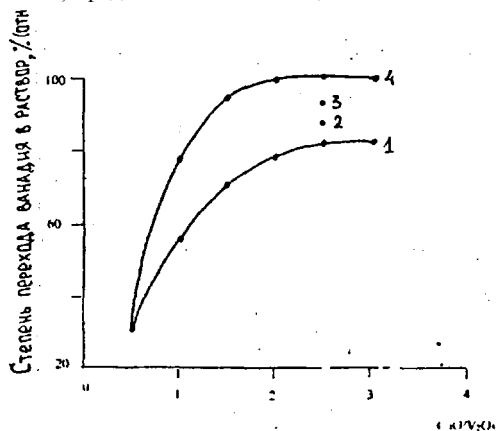


Рис. 9. Зависимость степени извлечения ванадия из смеси "ванадийсодержащие отходы + шлам ХВО" (кривая 1, точки 2, 3) и из модельной смеси $(0,9 \text{ CaCO}_3 + 0,1 \text{ MgO})/\text{V}_2\text{O}_5$ (кривая 4) от соотношения $\text{CaO}/\text{V}_2\text{O}_5$.

В указанном режиме степень извлечения ванадия при $\text{CaO}/\text{V}_2\text{O}_5 = 2,5$ составила 82% (рис. 9, кривая 1). Добавка к исходному шламу ХВО карбоната натрия из расчета $\text{CaO}:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 9:1$ (по массе) и увеличение продолжительности обжига до двух часов предполагали частичный перевод нерастворенного - ванадия в растворимые ванадаты натрия и оптимизацию кинетики формирования ванадатов. Эти меры привели к повышению извлечения до 90% (рис. 9, точка 2). Повторная обработка отожженного образца более концентрированной кислотой ($\text{pH}=0,5$) позволила повысить общее извлечение до 93% (рис. 9, точка 3). Для сравнения на том же графике (кривая 4) приведена кривая перехода ванадия в раствор серной кислоты из модельной обожженной смеси $(0,9\text{CaCO}_3 + 0,1\text{MgO})/\text{V}_2\text{O}_5$, в тех же

методических условиях. При значении указанного соотношения, соответствующего образованию пированадата, степень извлечения ванадия в раствор серной кислоты составил 98%.

Таким образом, подтверждена принципиальная возможность использования отходов ТЭС - ванадийсодержащих продуктов сгорания мазута и кальцийсодержащих шламов водоочистки, для промышленного извлечения ванадия.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что ванадаты натрия, кальция, никеля- и магния играют существенную роль в пирометаллургических процессах, происходящих при извлечении ванадия из промышленного сырья, и что физико-химическое изучение модельных систем из указанных ванадатов лежит в основе подбора оптимальных технологических параметров этих процессов.
2. Построена фазовая диаграмма системы $\text{NaVO}_3\text{-Ca(VO}_3)_2$ в координатах "концентрация-температура", на которой зафиксировано образование ограниченных твердых растворов на основе NaVO_3 (до 5 мол % $\text{Ca(VO}_3)_2$) и на основе $\text{Ca(VO}_3)_2$ (до 17 мол.% NaVO_3) и двойного метаванадата $\text{Na}_2\text{Ca(VO}_3)_4$. Изучение последовательности образования продуктов реакции при термообработке смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + 2\text{V}_2\text{O}_5$, а также диффузионных потоков по методу Тубата позволило установить, что фазообразование в рассматриваемой системе идет за счет преимущественного массопереноса ионов натрия.
3. Методом высокотемпературного рентгенофазового анализа изучен фазовый состав равновесной системы $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{-Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в области температур от комнатной до 850 °С. Показано, что фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ происходит с уменьшением объема элементарной ячейки на 2,25%. Фазовых превращении в $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ не обнаружено. Установлено, что равновесными продуктами взаимодействия пированадатов являются твердые растворы на основе пированадата никеля и двух модификаций пированадата магния. Показано, что с ростом концентрации никеля в $\text{Mg}_{2(1-x)}\text{Ni}_x\text{V}_2\text{O}_7$, где $0 \leq x \leq 0,03$, температура фазового перехода повышается от 760 до 820 °С. Твердый раствор на основе

пированадата никеля $\text{Ni}_{2(1-x)}\text{Mg}_x\text{V}_2\text{O}_7$, где $0 \leq x \leq 0,93$, термически устойчив во всем температурном интервале.

4. Построены равновесные фазовые диаграммы ($p=21$ кПа, субсолидусные температуры) четырехкомпонентных систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{NiO}-\text{V}_2\text{O}_5$ в областях $\text{NaVO}_3-\text{Ca}(\text{VO}_3)_2-\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7-\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{NaVO}_3-\text{Ca}(\text{VO}_3)_2-\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2-\text{V}_2\text{O}_5$ соответственно. Установлено, что образующиеся в системах ОБВ (оксидные ванадиевые бронзы) натрия находятся в термодинамическом равновесии со всеми ванадатами никеля (мета-, пиро- и орто-), с мета- и пированадатом магния и метаванадатом кальция и не сосуществуют с $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. Поэтому водо- и кислотонерастворимые ванадиевые бронзы в небольшом количестве всегда должны сопровождать ванадаты никеля, в некоторых случаях - ванадаты магния и кальция. Представленные фазовые диаграммы, отражающие реакцию способность сложных оксидных систем, включающих V_2O_5 и свидетельствующие о концентрационных и температурных условиях образования - растворимых и нерастворимых соединений ванадия, могут являться физико-химическим обоснованием оптимальных технологических параметров, способствующих максимальному извлечению ванадия из многокомпонентного сырья.

5. Впервые предложено использование шламов ХВО (вместо применяемого в настоящее время на ОАО "Ванадий-Тула" карбоната кальция CaCO_3) в качестве кальцийсодержащей добавки при пирометаллургическом извлечении ванадия из другого отхода электростанций - пылей, шлаков и шламов, образующихся при сжигании ванадийсодержащих нефтепродуктов. Эффективность использования шламов ХВО для извлечения ванадия из отходов ТЭС подтверждена нами в лабораторных исследованиях. Варьирование условий извлечения в сернокислые растворы (температура и продолжительность термообработки, добавка NH_4SCN и т.д.) Позволило при наличии в шихте соотношения $\text{CaO}/\text{V}_2\text{O}_5 = 2,5$ добиться извлечения ванадия порядка 82-90%. Таким образом, подтверждена принципиальная возможность использования отходов ТЭС- ванадийсодержащих продуктов сгорания мазута и кальцийсодержащих шламов водоочистки, для промышленного извлечения ванадия.

Основные результаты диссертация опубликованы в следующих работах:

1. Горбунова Е.М., Слободан Б.В., Красненко Т.И., Сирина Т.П. Возможность сосуществования оксидных ванадиевых бронз натрия с ванадатами натрия и двухвалентных металлов // Тезисы докладов XXIII Российской школы по проблемам науки и технологии.- г. Миасс: МСНТ, 2003.- С. 16
2. Горбунова Е.М., Слободан Б.В., Красненко Т.И., Сирина Т.П. Система метаванадат натрия - метаванадат кальция: фазовый состав, особенности формирования равновесного состава // Труды XXIII Российской школы по проблемам науки и технологии, г. Миасс/Москва.- 2003. -С. 175-181.
3. Ротермель М.В., Захаров Р.Г., Петрова С.А., Горбунова Е.М., Красненко Г.И. Андридеова Л.В. Твердые растворы замещения в двойной системе $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{-Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ //Международный симпозиум "Фазовые равновесия в твердых растворах и сплавах ОМА-2003"(Сочи, Лазаревское, 2003 г.). Сборник трудов. Ростов-на Дону: изд-во Ростовского госуниверситета, 2003.- С. 274-276
4. Красненко Т.И.» Сирина Т.П., Горбунова Е.М., Ротермель М.В. Физико-химические основы моделирования фазового состава побочных продуктов теплоэлектростанций //Международный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов СЮРО-2003"(Сочи, Лазаревское, 2003г.). Сборник трудов Ростов-на Дону: изд-во Ростовского госуниверситета. 2003.- С. 156-159
5. Горбунова Е.М.,Сирина Т.П., Красненко Т.И., Слободан Б.В.Шламы ХВС электростанций как промышленный кальцийсодержащий реагент при получении ванадатов кальция //Всероссийская научная молодежная конференция "Под знаком "Сигма" (Омск, 2003 .).Материалы Всероссийской научной молсоюзно-конференции "Под знаком "Сигма"-ОНЦ СО РАН Омск, Полиграфический центр КАП, 2003.- С.59
6. Красненко Т.Н., Горбунова Е.М., Васютинская Е.Ф., Ротермель М.В. Внутренний эффект Хедвала в системах, содержащих ванадаты двухвалентных металлов, XV Международное совещание по рентгенографии и кристаллохимии минералог (Санкт-Петербург, 2003 .). Материалы XV Международного совещания' Санкт-Петербург: изд-во СПбГУ, 2003.- С. 244
7. Горбунова Е.М., Слободан Б.В., Красненко Т.Н., Сирина Т.П. Фазовые соотношения и системе $\text{NaVO}_3\text{-Ca(VO}_3)_2$ // Журнал "Неорганические материалы".- 2004, том 43. - №4.-С.123-135
8. Слободин Б.В., Красненко Т.Н., Горбунова Е.М., Сирина Т.П. Химическое моделирование оксидных ванадийсодержащих систем - основа регулирования пирометаллургических процессов при извлечении ванадия из промышленного сырья.' Журнал "Металлург".- 2004.- № 2.-С. 45-61

Формат 60 x 90/16. Объем 40 уч.-изд. л.
Тираж 100 экз. Заказ № 430.

Бумага офсетная.

Отпечатано на ризографе в типографии ЧГПУ.
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69.

#-4288