

Гончаров Константин Васильевич

**ОДНОСТАДИЙНЫЙ ПРОЦЕСС ПРЯМОГО ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И
ТИТАНОВАНАДИЕВОГО ШЛАКА ИЗ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ
КОНЦЕНТРАТОВ И ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ
ВАНАДИЯ ИЗ ШЛАКА**

Специальность 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных
и редких металлов»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в лаборатории «Проблем металлургии комплексных руд им. И.П. Бардина» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Научный руководитель: **Садыхов Гусейнгулу Бахлул оглы**
доктор технических наук,
заведующий лабораторией

Официальные оппоненты: **Медведев Александр Сергеевич**
доктор технических наук, профессор,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Национальный
исследовательский технологический университет
«МИСиС»

Серегин Александр Николаевич
кандидат химических наук,
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Центральный научно-исследовательский институт
черной металлургии им. И.П.Бардина»,
директор Института ферросплавов и техногенного
сырья им. академика Н.П. Лякишева

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья имени И.В. Тананаева
(ИХТРЭМС) Кольского научного центра Российской
академии наук (КНЦ РАН)

Защита диссертации состоится «__» _____ 2015 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д.002.060.03 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 49, БКЗ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института (ИМЕТ РАН) и на сайте ИМЕТ РАН www.imet.ac.ru. Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН www.imet.ac.ru и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д.002.060.03
кандидат технических наук

Т.Н. Ветчинкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Ванадий является очень важным металлом в современной промышленности. Он применяется в качестве основного легирующего компонента в конструкционных, инструментальных и других видах сталей и сплавов, а также широко используется в химической, авиакосмической и атомной промышленности.

Главным сырьем для производства ванадия являются титаномагнетиты, содержащие 0,5-1,5% V_2O_5 , на долю которых приходится около 90% мировых запасов ванадия. В России находятся крупные месторождения титаномагнетитов в основном с высоким содержанием титана (6-14% TiO_2), за исключением Качканарского месторождения на Урале (2-4% TiO_2). По производству ванадия наша страна занимает третье место в мире после Китая и ЮАР.

Извлечение ванадия из титаномагнетитов осуществляется гидро- и пирометаллургическими способами. Гидрометаллургический способ считается эффективным при содержании в концентрате более 1% V_2O_5 и использовании титансодержащих остатков в качестве железорудного сырья в черной металлургии. Извлечение ванадия из титаномагнетитов пирометаллургическими способами в промышленности осуществляется в основном по двум схемам: по коксодоменной и бескоксовой (электроплавка). Обе схемы включают выплавку из титаномагнетитового концентрата ванадиевого чугуна, содержащего 0,3-1,0% V и выше, продувку ванадиевого чугуна в конвертерах или специальных встряхивающихся ковшах кислородом или воздухом с получением ванадиевого шлака, содержащего 10-25% и более V_2O_5 . Ванадиевый шлак направляется на гидрометаллургическое извлечение ванадия по схеме «окислительный обжиг – выщелачивание». В этих технологиях сквозное извлечение ванадия достаточно низкое и находится на уровне 50-65% (в зависимости от содержания ванадия в концентрате и применяемого способа), что связано со значительными потерями его (от 10 до 25%) на каждом переделе производства. Помимо этого, при использовании высокотитанистых титаномагнетитов для достижения максимальной степени перевода ванадия в чугун применение большого количества флюсующих добавок приводит к существенному увеличению выхода отвального титансодержащего шлака (до 700-800 кг/т чугуна) и, следовательно, к увеличению энергетических затрат.

Учитывая актуальность проблемы, в 90-е годы прошлого века в ИМЕТ РАН на титаномагнетитовых концентратах десяти месторождений России проводились многосторонние исследования, и был разработан новый технологический процесс комплексной переработки титаномагнетитов с прямым получением железа и концентрированием ванадия совместно с титаном в шлаке (титанованадиевый шлак) для последующей гидрометаллургической переработки с извлечением ванадия и титана. Разработанный процесс в сравнении со существующими позволяет значительно увеличить сквозное извлечение ванадия (в 1,5 раза), а также извлекать титан и исключает образование отвальных титансодержащих шлаков. Но из-за применения электроплавки в данном способе сохраняются большие энергетические затраты.

Учитывая отмеченные выше недостатки, в последние годы в ИМЕТ РАН по инициативе компании ООО «Петропавловск-Черная металлургия» (бывшая ООО «Ариком») проводились исследования по разработке нового одностадийного восстановительного процесса обжига титаномагнетитов с прямым получением железа и комплексного титанованадиевого шлака, пригодного для селективного гидрометаллургического извлечения ванадия и титана.

Успешное решение задачи гидрометаллургического извлечения ванадия из титанованадиевого шлака определяет высокую эффективность разрабатываемого процесса. Поэтому в исследованиях данному вопросу было уделено особое внимание.

Целью диссертационной работы является исследование и разработка нового высокоэффективного процесса комплексной переработки титаномагнетитовых концентратов, включающего высокотемпературный восстановительный обжиг концентрата с прямым получением железа и титанованадиевого шлака и гидрометаллургическое извлечение ванадия из шлака по схеме «окислительный обжиг – выщелачивание».

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

— изучение условий одностадийного восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата с флюсующими добавками с прямым получением гранулированного металлического железа и концентрированием ванадия в титановом шлаке;

— изучение влияния различных факторов (состава шихты, степени металлизации железа и др.) на распределение ванадия между металлической и шлаковой фазами в условиях восстановительного обжига;

— исследование фазового состава титанованадиевых шлаков и межфазового распределения ванадия, титана и других элементов в шлаке; влияние содержания CaO и FeO на формирование фазового состава шлаков;

— изучение общих закономерностей окислительного обжига титанованадиевых шлаков в области температур 800-1250°C с переводом ванадия в кислоторастворимые ванадаты кальция;

— изучение фазовых превращений при окислительном обжиге шлаков и влияние этих превращений на поведение ванадия;

— определение оптимальных параметров окислительного обжига шлаков, позволяющих достичь высокой степени селективного извлечения ванадия при слабокислотном выщелачивании продуктов обжига;

— отработка основных параметров восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата на угольной подложке для моделирования процесса при реализации в промышленных условиях в печи с вращающимся подом;

— разработка новой экологически чистой технологической схемы комплексной переработки титаномагнетитовых концентратов с прямым получением железа и извлечением ванадия в виде товарного продукта.

Научная новизна

1. Установлены условия концентрирования ванадия в шлаковой фазе при восстановительном обжиге титаномагнетитового концентрата углем с получением углеродистого металла (чугуна). Концентрирование ванадия в шлаковой фазе (около 80%) достигается понижением температуры плавления титанового шлака до 1380°C за счет введения небольших количеств флюсующих добавок CaCO₃ и MnO (3 и 2%, соответственно).

2. Определены общие закономерности формирования фазового состава титанованадиевых шлаков в условиях восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата в зависимости от содержания CaO и FeO. Установлено, что при содержании в шлаке до 10% CaO и $\geq 10\%$ FeO основными фазами в шлаках являются ванадийсодержащий аносовит, ванадийсодержащие шпинелиды алюминия и титана и железистое стекло, в котором ванадий отсутствует. С увеличением содержания CaO до $\geq 20\%$ и уменьшением содержания

FeO до 5% в шлаках из-за связывания TiO_2 с CaO формируются ванадийсодержащие титанаты кальция: перовскит и новая кристаллическая фаза сложного состава – алюмотитанат кальция с общей формулой $8CaO \cdot 5MgO \cdot 2FeO \cdot Cr_2O_3 \cdot 18Al_2O_3 \cdot 11TiO_2 \cdot 2V_2O_5 \cdot 3SiO_2$.

3. Определены температурные области, при которых происходит избирательное окисление и разрушение ванадийсодержащего аносовита (800-950°C) и шпинелидов (950-1100°C) с переходом ванадия в легкорастворимые ванадаты кальция. Установлено, что из-за незначительного содержания низковалентных элементов, в частности двухвалентного железа, окисление ванадия в алюмотитанате кальция начинается при температуре выше 1100°C, но даже при высоких температурах (1200-1250°C) не идет до конца. В этих условиях самой устойчивой фазой в шлаках является перовскит.

4. Установлено, что при восстановительном обжиге титаномагнетитового концентрата с флюсующими добавками 3% $CaCO_3$ и 2% MnO в области температур 1380-1425°C исключается образование в шлаке нежелательных ванадийсодержащих фаз – перовскита и алюмотитаната кальция, что позволяет достичь высокой степени извлечения ванадия из титанованадиевого шлака при оптимальных параметрах его окислительного обжига: температура 1100-1200°C, продолжительность 30-60 минут.

Практическая значимость

Разработан новый технологический процесс комплексной переработки титаномагнетитового концентрата с прямым получением гранулированного железа (чугуна) и гидрометаллургическим извлечением ванадия из титанованадиевого шлака в товарный продукт. Процесс получения чугуна и титанованадиевого шлака будет осуществляться в одну стадию в печи с вращающимся подом. В качестве восстановителя для металлизации железа могут быть использованы дешевые виды каменного угля и полукокс, полученный при пиролизе бурых углей. Совокупность этих факторов позволит существенно снизить энергетические затраты и повысить технико-экономические показатели комплексной переработки титаномагнетитов в целом.

Разработанный процесс позволяет достичь высокой степени сквозного извлечения ванадия из концентрата в товарный продукт (около 87%), что в 1,4-1,8 раза выше, чем в существующих способах. Помимо извлечения ванадия титансодержащий твердый остаток может быть переработан гидрометаллургическим способом для получения высокотитановых продуктов, пригодных для производства металлического титана и пигментного TiO_2 .

На основе полученных результатов Компанией «Петропавловск-Черная металлургия» предусматривается проведение оценки экономической эффективности создания на Дальнем Востоке производства по переработке ванадийсодержащих титаномагнетитов с прямым получением железа и ванадиевой продукции на базе ильменит-титаномагнетитовых руд Куранахского месторождения и месторождения Большой Сейим.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Одностадийный восстановительный процесс титаномагнетитовых концентратов с флюсующими добавками на угольной подложке, позволяющий при получении углеродистого железа (чугуна) концентрировать большую часть ванадия совместно с титаном в шлаковой фазе. Закономерности процессов, протекающих при восстановительном обжиге титаномагнетитового концентрата с флюсующими добавками в области температур 1380-1550°C, и их влияние на распределение ванадия между металлической и шлаковой фазами.

2. Изменение фазового состава титанованадиевых шлаков в зависимости от содержания CaO и FeO в условиях восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата и распределение ванадия и других элементов между фазами шлака.

3. Закономерности процессов, протекающих при окислительном обжиге титанованадиевых шлаков в области температур 800-1250°C, и влияние этих процессов на поведение ванадия в исследуемой температурной области.

4. Химизм процессов последовательного селективного разрушения ванадийсодержащих фаз с образованием легкорастворимых ванадатов кальция при окислительном обжиге титанованадиевых шлаков; влияние CaO и FeO в шлаке на полноту перехода ванадия в растворимые соединения.

5. Оптимальные условия окислительного обжига титанованадиевых шлаков и последующего кислотного выщелачивания, позволяющие достичь высокой степени (82-92%) извлечения ванадия.

6. Новая принципиальная технологическая схема эффективной комплексной переработки титаномагнетитового концентрата с прямым получением гранулированного чугуна и гидрометаллургическим извлечением ванадия из шлака.

Достоверность

Научные положения и выводы, представленные в диссертационной работе, базируются на научно обоснованном новом фундаментальном подходе к проблеме комплексного использования титаномагнетитов и большом объеме экспериментальных исследований как по восстановительному обжигу концентрата, так и по селективному извлечению ванадия из титанованадиевых шлаков с использованием современных методов химического, фотоэлектрического спектрального, рентгенофазового, микрозондового анализов и оптической микроскопии.

Публикации и апробация работы

Материалы диссертационной работы доложены на следующих конференциях: XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011 г.); «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (Екатеринбург, 2011 г.); Научно-практическая конференция «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (Екатеринбург, 2013 г.); III международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2010 г.); Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2012 г.); Научная конференция «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции» (Санкт-Петербург, 2013 г.); IV Международный конгресс и выставка «Цветные металлы и минералы – 2014», (Красноярск, 2014 г.), Научно-практическая конференция «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (Екатеринбург, 2015 г.), «Ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов» (Москва, ИМЕТ РАН, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014 гг.).

Диссертация выполнялась в рамках тематического плана Института, а также программ и договоров:

1. Программа Президиума РАН № 24 П «Технологическое обеспечение переработки нефтеносных лейкоксеновых песчаников и ильменит-титаномагнетитовых руд Куранахского месторождения новыми высокоэффективными процессами».

2. Проект РФФИ (11-08-12050-офи-м-2011) «Разработка научных основ нового одностадийного пирометаллургического процесса извлечения ванадия и получения гранулированного железа из титаномагнетитовых концентратов».

3. Договор с компанией ООО «Петропавловск-Чёрная металлургия» № 2/09.04-008 от 15.04.09г. «Выполнение работ по решению научно-технических задач по вопросам, связанным с процессами металлизации титаномагнетитового концентрата и переработки ванадиевых шлаков конвертерного передела»

Основное содержание работы изложено в 16-ти научных работах, 4 из которых в рецензируемых журналах.

Объем и структура диссертации

Диссертация изложена на 127-х страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы и приложения, содержит 31 рисунок и 14 таблиц. Список литературы включает 143 наименования.

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.т.н. Садыхову Г.Б. за постановку цели и задач исследований, а также за помощь в обсуждении результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность и цель работы, сформулированы задачи исследований, отражена научная новизна и практическая значимость.

В первой главе рассмотрены основные типы ванадийсодержащего сырья. Описаны известные способы переработки титаномагнетитов и промышленные технологии извлечения ванадия из титаномагнетитов гидро- и пирометаллургическими способами. Проанализированы преимущества и недостатки этих способов переработки титаномагнетитового сырья. На основании проведенного анализа литературных источников определены цель и задачи исследований.

Во второй главе представлены характеристики исходных материалов и методики исследований. Описаны: методика подготовки таблетки из смеси титаномагнетитового концентрата, твердого восстановителя (угля) и флюсующих добавок; методики и условия: восстановительного обжига таблеток с получением металлического железа и титанованадиевого шлака; окислительного обжига титанованадиевого шлака с переходом ванадия в растворимые ванадаты; сернокислотного выщелачивания продуктов обжига с селективным извлечением ванадия в раствор; разделение раствора и твердого остатка; определение степени извлечения ванадия из шлака.

Приведены методы анализа, которые были использованы в исследованиях: рентгенофазовый (ДРОН-3М, $\text{CuK}\alpha$ -излучение); оптическая микроскопия (микроскоп Carl Zeiss Axio Scope.A1); химический; микрорентгеноспектральный микрозондовый (растровый электронный микроскоп JSM-3500); фотоэлектрический спектральный (атомно-эмиссионный спектрометр тлеющего разряда SA-2000 фирмы «Лесо»); содержание С и S в металле определяли на анализаторе CS-400 фирмы «Лесо».

В третьей главе представлены результаты исследований по восстановительному обжигу титаномагнетитового концентрата и полученных при восстановлении образцов титанованадиевых шлаков и металлической фазы.

Изучено распределение ванадия между металлической и шлаковой фазами в зависимости от содержания в шлаке FeO (рисунок 1). Показано, что при восстановительном обжиге максимальное извлечение ванадия в шлак (94-97%) достигается при содержании FeO в шлаке не менее 8%. В связи с тем, что титаномагнетитовый концентрат Куранахского месторождения отличается повышенным содержанием хрома (0,58% Cr₂O₃), было исследовано его поведение в условиях восстановительного обжига (рисунок 1). В сравнении с ванадием хром относительно легко восстанавливается до металлического состояния, о чем свидетельствует более высокое его содержание, чем ванадия в железных гранулах при относительно низком содержании в титаномагнетитовом концентрате.

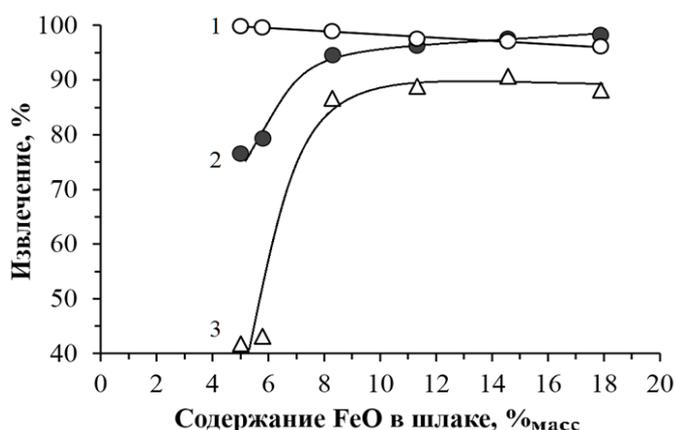


Рисунок 1 – Влияние содержания в шлаке FeO на извлечение железа в металл (1), ванадия (2) и хрома (3) в шлак при восстановительном обжиге титаномагнетитового концентрата.

Металлический продукт, получаемый при восстановительном обжиге, содержит 0,011-0,276% углерода, в зависимости от количества восстановителя. Также в нем присутствуют в незначительном количестве кремний, марганец, титан и никель. Содержание вредных примесей в металле невысокое и составляет 0,06-0,07% серы и 0,005-0,01% фосфора. Этот продукт может быть использован для получения качественной стали.

В таблице 1 приведены химические составы титанованадиевых шлаков, полученных при восстановительном обжиге титаномагнетитового концентрата. Разное содержание CaO в шлаках обусловлено введением различного количества CaCO₃ в качестве флюсующей добавки, а содержание FeO – расходом твердого восстановителя. Применение флюсующей добавки CaCO₃ способствует снижению температуры плавления шлака и уменьшению его вязкости, а также улучшению условий коагуляции и десульфурации железа.

Таблица 1 – Химический состав титанованадиевых шлаков

№ шлака	Компоненты, масс%									
	FeO	CaO	V ₂ O ₅	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	MgO	MnO	(K,Na) ₂ O
1	16,65	26,33	4,09	23,48	16,71	6,20	2,22	2,23	0,84	0,34
2	19,11	17,92	4,55	25,88	18,42	6,83	2,44	2,45	0,93	0,37
3	23,73	10,05	4,77	27,17	19,34	7,17	2,56	2,58	0,98	0,39
4	29,80	5,52	4,72	26,46	18,87	7,05	2,50	2,51	0,95	0,38
5	32,32	3,38	4,66	26,29	18,75	7,01	2,48	2,50	0,94	0,38
6	24,29	3,78	4,95	29,34	20,97	7,89	2,77	2,79	1,05	0,43
7	17,88	18,11	4,49	26,04	18,72	7,20	2,46	2,50	0,94	0,39
8	13,56	19,03	4,68	27,32	19,71	7,69	2,58	2,63	0,98	0,42
9	11,32	19,51	4,61	28,60	20,56	8,08	2,68	2,74	1,02	0,44
10	8,29	20,15	4,83	28,89	20,92	8,28	2,73	2,79	1,04	0,46
11	5,80	20,66	4,12	30,01	21,82	8,75	2,83	2,91	1,08	0,48
12	5,01	20,80	3,98	30,27	22,09	8,98	2,86	2,95	1,09	0,50

Исследованы фазовые составы полученных шлаков и межфазовое распределение ванадия в них. Показано, что при низком содержании CaO (3-4%) в шлаках основными фазами являются аносовит $[(Fe, Mg)O \cdot 2TiO_2] \cdot [(Ti, Al, V, Cr)_2O_3 \cdot TiO_2]$, шпинели и стекловидная фаза. Установлено образование трех видов шпинелей: Al-V-Cr-шпинели – $(Fe, Mg)O \cdot (Al, V, Cr)_2O_3$; Al-Ti-V-шпинели – $(Fe, Mg)O \cdot (Al, V)_2O_3 \cdot 2(Fe, Mg)O \cdot TiO_2$ и ульвошпинели – $2(Fe, Mg)O \cdot TiO_2$. При содержании CaO более 10% образуется перовскит – $CaTiO_3$, доля которого с повышением содержания CaO увеличивается. Образование перовскита приводит к уменьшению доли аносовита и ульвошпинели из-за связывания части TiO_2 с CaO. Особенность распределения шлаковых фаз в примере шлака №2 представлена на рисунке 2.

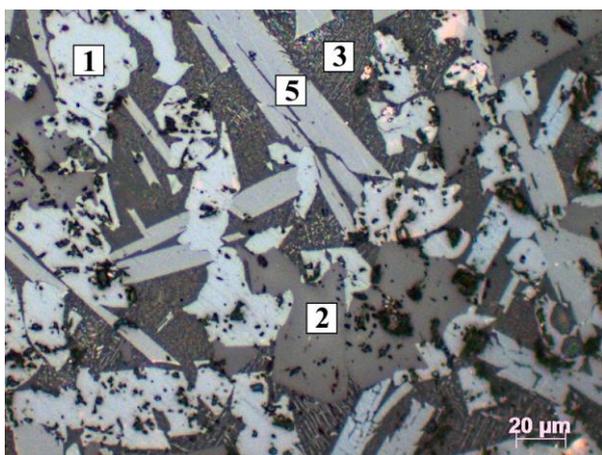


Рисунок 2. Микроструктура шлака № 2.
1–Перовскит, 2 – Шпинель, 3 – Стекло,
4 – Ильменит, 5 – Аносовит.

В рассмотренных шлаках основными ванадийсодержащими фазами являются аносовит (до 9% V_2O_5) и шпинели (до 14% V_2O_5), в которых он присутствует в виде ионов V^{3+} . Межфазовое распределение ванадия и других элементов представлено в таблице 2. Показано, что в небольшом количестве ванадий (до 4% V_2O_5) присутствует в перовските, в котором он находится в виде ионов V^{4+} , изоморфно замещая ионы Ti^{4+} . В стекловидной фазе ванадий отсутствует. Увеличение содержания CaO в шлаке с 10 до 26% и, как следствие, уменьшение доли аносовита и ульвошпинели, приводит к перераспределению ванадия между фазами, в результате чего содержание V_2O_5 в перовските

увеличивается до 4%. В этом случае около 35% содержащегося в шлаке ванадия концентрируется в перовските, а 65% - в шпинелях.

Изучено влияние содержания FeO на фазовый состав шлаков, содержащих 18-20% CaO. Установлено, что при высоком содержании FeO (около 18%) в шлаках основными фазами являются перовскит, Al-V-Cr-шпинель, ульвошпинель и стекло, а также в незначительном количестве ильменит $FeTiO_3$. С уменьшением содержания FeO до 13,6% и менее в шлаке не происходит выделения ульвошпинели и ильменита, появляется в небольшом количестве аносовит, и кристаллизуется неизвестная фаза – алюмотитанат кальция сложного состава. По данным микроскопического анализа (рисунок 3) данная фаза в шлаке выделяется в виде крупных длиннопризматических (часто изогнутых) кристаллов, напоминающих аносовит, но имеющих более темно-серую окраску.

С применением РФА и рентгеноспектрального микрозондового анализа, были установлены основные дифракционные линии этой фазы (рисунок 4) и рассчитан ее химический состав в оксидах: $8CaO \cdot 5MgO \cdot 2FeO \cdot Cr_2O_3 \cdot 18Al_2O_3 \cdot 11TiO_2 \cdot 2V_2O_5 \cdot 3SiO_2$. Точно идентифицировать данную фазу не удалось. Однако, вероятно, она близка к описанному ранее коричневому минералу байковиту, обнаруженному в ИМЕТ АН СССР еще в 50-х годах XX века при изучении фазового состава силикатных титановых шлаков.

Результаты исследования межфазового распределения элементов (таблица 3) показывают, что в рассматриваемых шлаках наибольшее количество ванадия сосредоточено в Al-Cr-V шпинели (10-18% V_2O_5), фазе алюмотитаната кальция (7-11% V_2O_5) и в аносовите (3,5-13% V_2O_5). Причем с уменьшением содержания железа в шлаке, одновременно

увеличивается содержание V_2O_5 в аносовите с 6 до 10-13%. В перовските содержание V_2O_5 не превышает 4%, в ильмените – 1,2%.

Таблица 2 – Межфазное распределение элементов в титанованадиевых шлаках с различным содержанием CaO

№ шлака	Содерж. в шлаке, %		Фазы шлака	Содержание в фазах шлака, %									
	CaO	FeO		FeO	MgO	MnO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O
5	3,38	32,3	Аносовит	14,7	1,9	-	0,3	6,1	0,9	67,6	8,7	0,7	-
4	5,52	29,8		16,2	2,9	-	0,4	4,9	0,9	69,0	5,1	-	-
3	10,05	23,7		14,5	2,6	0,5	-	6,0	-	65,3	8,6	-	-
2	17,92	19,1		18,3	1,3	0,7	1,6	6,2	2,1	63,4	3,5	-	-
5	3,38	32,3	Al-Cr-V шпинель	28,2	5,1	0,5	0,7	22,6	1,7	10,6	13,4	10,7	-
4	5,52	29,8		29,8	6,1	0,7	0,6	26,7	1,0	8,5	13,7	9,1	-
3	10,05	23,7		25,3	7,7	1,0	0,4	28,8	-	5,8	11,4	12,8	-
2	17,92	19,1		22,6	7,7	1,1	1,0	25,2	0,8	5,0	13,6	16,9	-
1	26,33	16,7		22,4	8,7	1,0	2,0	27,5	-	3,7	10,8	20,0	-
2	17,92	19,1	Al-Ti-V шпинель	30,4	4,4	1,2	2,1	36,9	2,1	6,6	7,7	-	-
1	26,33	16,7		30,0	6,6	1,3	2,3	37,7	1,4	2,8	9,7	2,8	-
5	3,38	32,3	Ульвошпинель	47,0	1,2	1,4	0,9	8,1	1,4	29,9	2,6	1,1	-
4	5,52	29,8		47,9	1,9	1,1	2,6	7,8	5,2	30,6	1,8	-	-
5	3,38	32,3	Стекло	16,9	0,7	0,7	16,8	13,0	30,0	15,2	-	-	0,8
4	5,52	29,8		13,4	1,0	0,4	20,2	13,6	32,3	14,0	-	-	1,3
3	10,05	23,7		11,0	-	0,6	18,0	18,5	34,0	11,5	-	-	1,2
2	17,92	19,1		13,3	0,7	0,8	16,7	18,5	32,1	13,1	-	-	-
1	26,33	16,7		19,8	-	0,7	28,2	12,9	28,8	5,8	-	-	1,1
5	3,38	24,3	Ильменит	38,7	-	1,56	-	-	-	59,7	-	-	-
3	10,05	23,7		37,3	1,1	0,2	0,8	1,6	2,1	48,4	1,2	-	-
3	10,05	23,7	Перовскит	4,7	-	0,7	34,5	3,4	3,7	51,5	-	-	-
2	17,92	19,1		2,1	-	-	38,6	1,3	-	56,3	1,3	-	-
1	26,33	16,7		1,3	-	-	40,5	1,3	-	52,4	3,9	0,5	-

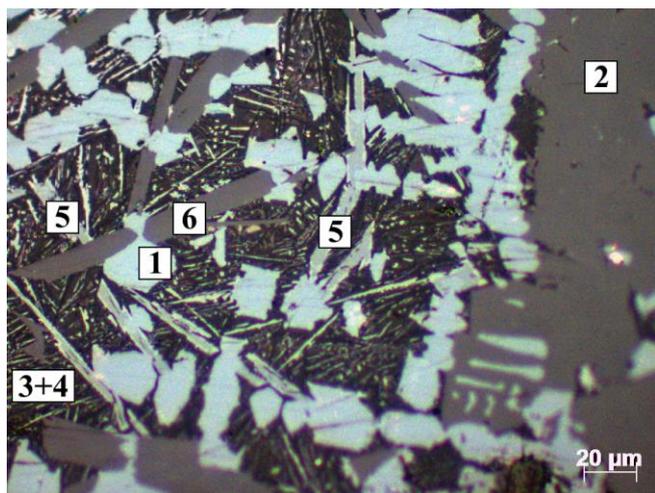


Рисунок 3. Микроструктура шлака № 8. 1– Перовскит, 2 – Шпинель, 3 – Стекло, 4 – Ильменит, 5 – Аносовит, 6 – Алюмотитанат кальция.

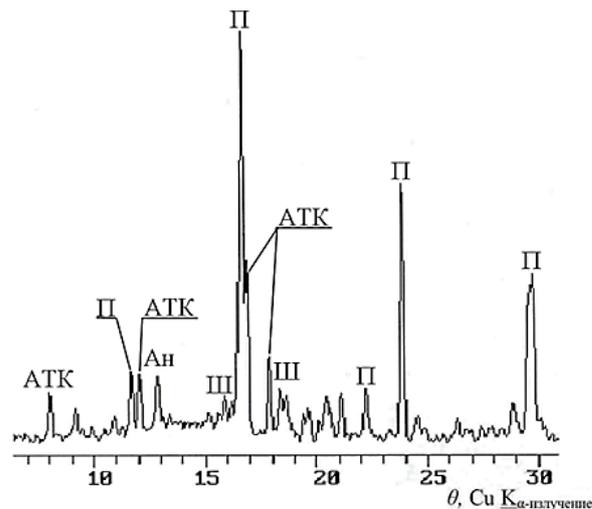


Рисунок 4 – Дифрактограмма титано-ванадиевого шлака № 12. Ш – шпинель, П – перовскит, Ан – аносовит, Ил – ильменит, Уш – ульвошпинель, ATK – алюмотитанат кальция.

Таблица 3 – Межфазное распределение элементов в титанованадиевых шлаках с различным содержанием FeO

№ шл.	Содержание в шлаке, %		Фазы шлака	Содержание в фазах шлака, %									
	CaO	FeO		FeO	MgO	MnO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O
2	17,9	19,1	Аносовит	18,3	1,3	0,7	1,6	6,2	2,1	63,4	3,5	-	-
8	19,0	13,6		11,4	1,1	-	-	-	-	80,3	5,9	-	-
10	20,2	8,3		6,1	3,2	0,5	1,9	8,0	1,6	65,1	11,3	0,6	-
11	20,7	5,8		4,5	3,1	-	5,1	8,2	3,4	67,1	6,9	-	-
12	20,8	5,0		1,4	0,5	-	-	-	-	85,1	13,0	-	-
8	19,0	13,6	Шпинель - Al-Cr-V	26,4	5,8	1,0	2,4	38,4	1,2	4,6	9,7	2,0	-
10	20,2	8,3		14,0	11,3	1,0	1,4	29,9	2,0	4,7	18,4	11,6	-
11	20,7	5,8		7,4	18,6	1,2	-	44,5	-	3,2	12,5	5,6	-
12	20,8	5,0		8,4	18,2	-	-	43,3	-	3,0	13,8	6,4	-
7	18,1	17,9	Ульвошпинель	46,1	1,7	1,2	-	10,1	-	26,2	8,2	-	-
8	19,0	13,6	Стекло	10,4	-	0,8	18,7	17,8	36,6	11,4	-	-	2,5
10	20,2	8,3		9,7	1,1	1,3	17,2	18,9	34,5	11,5	-	0,5	1,2
11	20,7	5,8		4,7	1,6	1,3	19,4	19,5	35,5	14,1	-	-	1,0
12	20,8	5,0		3,7	2,6	1,6	23,2	18,8	31,6	14,7	-	-	1,0
8	19,0	13,6	Ильменит	40,1	2,0	2,1	-	-	-	51,3	-	-	-
2	17,9	19,1	Перовскит	2,1	-	-	38,6	1,3	-	56,3	1,3	-	-
8	19,0	13,6		1,5	-	-	39,5	-	-	55,6	2,2	1,1	-
10	20,2	8,3		2,3	-	-	38,9	-	-	55,1	2,9	0,7	-
11	20,7	5,8		0,7	-	-	40,3	-	-	57,2	1,7	-	-
12	20,8	5,0		-	-	-	41,1	-	-	55,7	3,2	-	-
7	18,1	17,9	Алюмотитанат	21,0	3,16	0,7	13,3	31,0	-	19,6	7,2	1,8	-
10	20,2	8,3		4,4	3,2	-	10,3	40,2	3,0	20,2	9,5	2,9	-
11	20,7	5,8		3,1	3,4	0,8	10,6	42,5	5,2	18,9	7,2	1,8	-
12	20,8	5,0		2,1	3,9	0,7	9,3	40,4	3,4	20,4	10,5	3,2	-

Установлено, что уменьшение содержания FeO в шлаке с 18 до 5% приводит к обеднению аносовита, шпинели и алюмотитаната кальция по железу. Например, в алюмотитанате кальция содержание FeO падает с 21 до 2-4%. Различия в химическом и фазовом составах рассматриваемых шлаков определяют ход фазовых превращений при их окислительном обжиге, проводимом для перевода ванадия в легкорастворимые соединения.

В четвертой главе представлены результаты исследования процесса окислительного обжига титанованадиевых шлаков с образованием легкорастворимых ванадатов кальция, позволяющих селективно извлекать ванадий при последующем слабокислотном выщелачивании.

При обжиге шлаков с участием CaO в результате окисления происходит разрушение структуры ванадийсодержащих фаз и образование легкорастворимых в кислых средах ванадатов кальция, в частности мета- и пированадата кальция. Присутствие в составе шлаковых фаз элементов с переменной валентностью (V, Fe, Cr, Ti) способствует разрушению этих фаз, происходящему при переходе этих элементов в более высокую степень окисления, и, следовательно, более глубокому вскрытию ванадийсодержащих фаз.

Окислительный обжиг шлаков проводился в широкой температурной области (800-1250°C). При этом было уделено особое внимание влиянию содержания CaO и FeO в шлаках на степень образования растворимых ванадатов кальция. Влияние CaO на степень извлечения ванадия изучали на шлаках №1-5, в которых содержание CaO изменялось от 3,38 до 26,33%, а FeO – в пределах 16-32%. Результаты исследований представлены на рисунке 5.

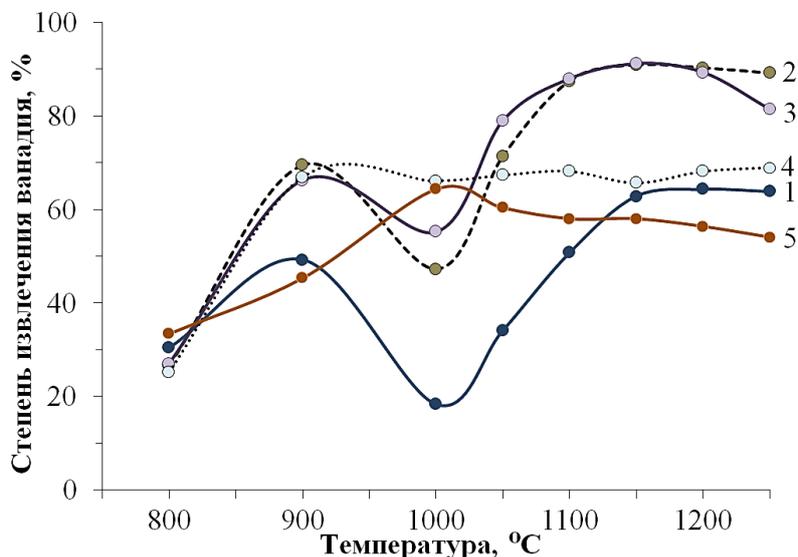
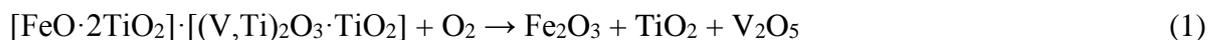


Рисунок 5 – Влияние температуры окислительного обжига на степень извлечения ванадия в раствор из шлаков с различным содержанием CaO (%): 1 – 26,33; 2 – 17,92; 3 – 10,05; 4 – 5,52; 5 – 3,38 (номера кривых соответствуют номерам шлаков в таблице 1).

В процессе окислительного обжига шлаковые фазы разрушаются в результате окисления низковалентных элементов и образования высших оксидов: Fe₂O₃, VO₂, V₂O₅ и TiO₂. При этом окисление различных фаз, присутствующих в шлаках, происходит при разных температурах. Полученные данные показывают, что при любом составе шлаков окисление ванадия с образованием легкорастворимых ванадатов кальция начинается при температуре около 800°C. При этом степень образования ванадатов составляет всего 25-35% и затем увеличивается и достигает 64-70% при температуре 900°C. В данной температурной области происходит окисление аносовита по реакции (1) с образованием оксидов титана, железа и ванадия в виде V₂O₅.



Свободные оксиды титана и железа выделяются в виде рутила и гематита, а высвободившийся V₂O₅ связывается с CaO из продуктов окисления стекловидной фазы. В результате образуется легкорастворимый в слабокислой среде (pH 2-3) мета- или пированадат кальция (в зависимости от содержания CaO в шлаке) по реакциям:



Повышение температуры до 1000°C приводит к некоторому снижению степени перехода ванадия в растворимые формы, что особенно проявляется в шлаках с повышенным содержанием CaO (9-25%). Вероятно, это связано с тем, что в указанной температурной области происходит формирование стекловидной силикатной фазы в двойной системе CaO-SiO₂, в которой растворяется некоторая часть V₂O₅. В случае обжига шлаков с низким содержанием CaO (3-5%) понижения степени извлечения ванадия не наблюдается, что

обуславливается нехваткой CaO для образования значительного количества стекловидной фазы.

В области температур 950-1100°C происходит окисление шпинелей с высвобождением V₂O₅ по реакциям:



Окисление шпинелей приводит к существенному увеличению степени образования растворимых ванадатов кальция (рисунок 5). Часть выделенного Al₂O₃ растворяется в силикатной фазе с образованием алюмосиликатов кальция, в результате чего двойная система CaO-SiO₂ преобразуется в более устойчивую алюмосиликатную систему CaO-SiO₂-Al₂O₃. Этот процесс сопровождается освобождением V₂O₅ из силикатной фазы с переходом его в растворимые ванадаты, что приводит к увеличению степени извлечения ванадия.

Из выделенных при окислении шпинелей оксидов Fe₂O₃, TiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃ и MgO формируется твердый раствор сложного состава со структурой псевдобрукита – [(Fe,Al,Cr)₂O₃·TiO₂]·[MgO·2TiO₂].

Дальнейшее повышение температуры окислительного обжига приводит к постепенному увеличению степени образования растворимых ванадатов, и при температуре 1150-1200°C она достигает максимума (88-92%).

Согласно результатам РФА в рассматриваемых условиях окислительного обжига шлаков ванадийсодержащий перовскит практически не претерпевает разрушения. Поэтому при высоких содержаниях в шлаке CaO (26,3%), когда большая часть или весь TiO₂ связан в перовскит, степень перехода ванадия в растворимые ванадаты существенно уменьшается, и степень извлечения ванадия не превышает 63-64%.

При температуре выше 1200°C начинается спекание материала, что отрицательно отражается на извлечении ванадия.

В шлаках с низким содержанием CaO (3,38-5,52%) в температурной области 1000-1250°C степень образования растворимых ванадатов либо уменьшается, либо практически не изменяется, что обусловлено дефицитом CaO, необходимого для связывания оксида ванадия в ванадаты кальция. На примере шлака №5 (3,38% CaO) показано, что нехватку CaO при обжиге этих шлаков можно компенсировать введением определенного количества добавок CaCO₃. Согласно полученным данным достижение высокой степени извлечения ванадия (90,1%) обеспечивается при содержании общего количества CaO в смеси в пределах 7,5-10% и при температуре 1150-1200°C. На рисунке 6 для сравнения представлены данные по извлечению ванадия при окислительном обжиге шлака №5 без добавок и с добавкой CaCO₃ из расчета общего содержания CaO в смеси 10%.

Показано, что при обжиге шлака с оптимальным количеством CaCO₃ повышение температуры с 800 до 950°C практически не влияет на степень извлечения ванадия, которая остается на уровне извлечения при обжиге без добавок CaCO₃. Дальнейшее увеличение температуры приводит к существенному увеличению степени извлечения ванадия, и при 1200°C она достигает максимального значения – 92%. При этом полученные закономерности аналогичны закономерностям, выявленным для шлаков с высоким содержанием CaO (рисунок 5).

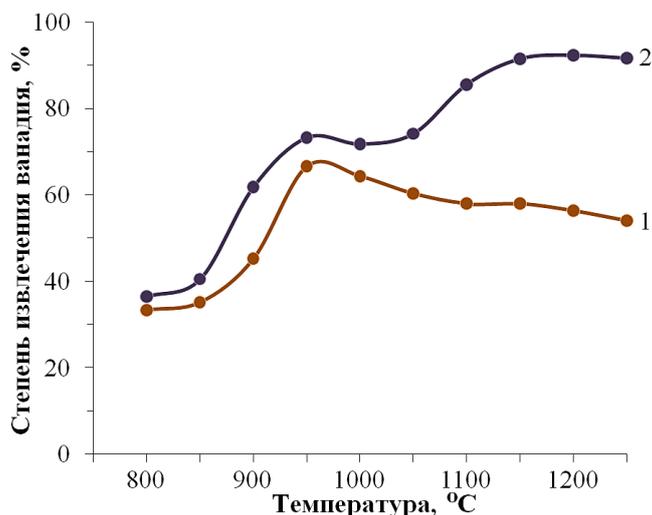


Рисунок 6 – Температурная зависимость степени извлечения ванадия из шлака №5: 1 - без добавок, 2 – с добавкой CaCO₃.

Изучено влияние содержания FeO в шлаке на образование растворимых ванадатов кальция при окислительном обжиге шлаков. В исследованиях были использованы шлаки, в которых содержание FeO изменялось от 5,0 до 19,0%, а содержание CaO колебалось в пределах 18,0-21,0% (рисунок 7). Показано, что высокая степень извлечения ванадия достигается при обжиге шлаков, содержащих 11,3% FeO и выше. Как видно из рисунка 7, для рассматриваемых шлаков сохраняются ранее установленные закономерности, наблюдаемые при окислительном обжиге шлаков с оптимальным содержанием CaO (10-17%). При этом в области температур 1100-1150°C степень извлечения ванадия составляет 88-92%.

Снижение содержания FeO в шлаке до 8,3% и меньше существенно влияет на ход процессов и приводит к уменьшению степени извлечения ванадия. Это особенно проявляется в области низких температур (800-900°C), в которой происходит окисление аносовита. Извлечение ванадия из таких шлаков составляет 8-23%. С увеличением температуры обжига до 1200°C степень извлечения ванадия постепенно растет, однако в лучшем случае (при содержании 8,3% FeO) не превышает 80%. При более низких содержаниях железа (5,8-5,0% FeO) максимальная степень извлечения ванадия достигает 69-58%, соответственно. В рассматриваемых шлаках уменьшение степени извлечения ванадия в области 800-1100°C связано со существенно меньшим содержанием катионов Fe²⁺ в ванадийсодержащих фазах – аносовите и шпинелей, т.е. с повышенной устойчивостью их в условиях окислительного обжига. Кроме того, низкая степень извлечения ванадия из этих шлаков вызвана присутствием в шлаке новой фазы сложного ванадийсодержащего алюмотитаната кальция и ванадийсодержащего перовскита, которые практически не разрушаются в условиях окислительного обжига.

Изучено влияние продолжительности обжига (от 15 до 90 мин) титанованадиевых шлаков оптимального состава в оптимальной температурной области на степень извлечения ванадия. Показано, что проведение окислительного обжига шлака в течение 60 минут позволяет достичь степени извлечения ванадия 87,5%. Дальнейшее увеличение продолжительности обжига не оказывает заметного влияния на результаты извлечения.

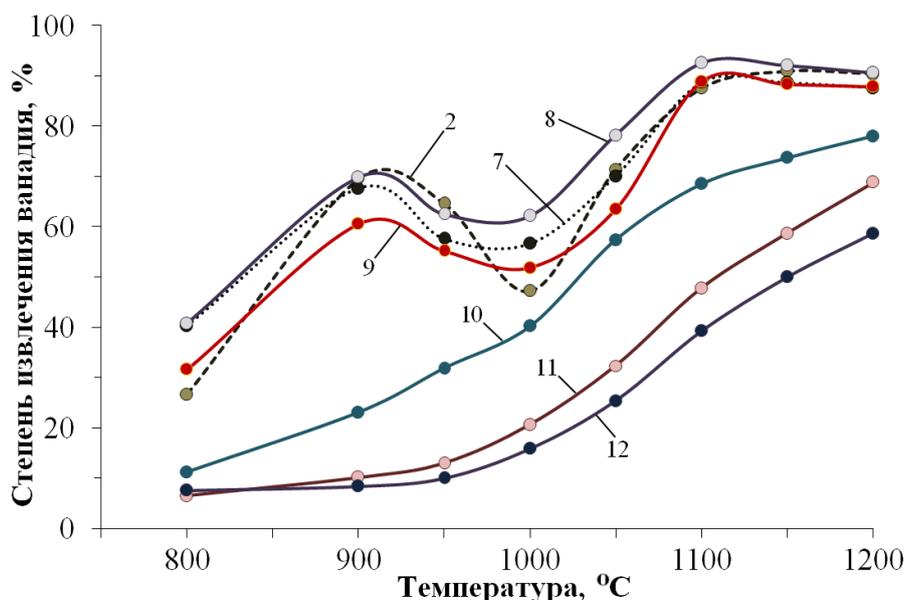


Рисунок 7 – Влияние температуры окислительного обжига на степень извлечения ванадия из шлаков с различным содержанием FeO (%): 2 – 19,11; 7 – 17,88; 8 – 14,51; 9 – 11,32; 10 – 8,29; 11 – 5,80; 12 – 5,01 (номера кривых соответствуют номерам шлаков в таблице 1).

Экспериментальными исследованиями установлено, что результаты выщелачивания продуктов обжига в слабокислой среде (pH 2,5) и 3%-ным раствором серной кислоты практически одинаковые. Преимуществом выщелачивания в слабокислой среде помимо селективности извлечения ванадия является возможность получения ванадатного раствора, более чистого по примесям железа, кремния, алюминия, титана и др. элементов. Это позволит получить при осаждении более качественный пентаоксид ванадия.

Таким образом, наилучшие результаты по извлечению ванадия (более 80%) обеспечиваются при содержании в шлаке 9-19,5% CaO и FeO более 8%. При этом оптимальная температура обжига находится в области 1100-1200°C.

В пятой главе представлены результаты исследований восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата на угольной подложке для адаптации процесса к промышленным условиям, а также предложена принципиальная технологическая схема переработки титаномагнетитового концентрата с получением гранулированного металла (чугуна) и титанованадиевого шлака с последующим извлечением из него ванадия в товарный V₂O₅.

Известно, что поддержание повышенного содержания FeO (более 8%) в шлаке в промышленных условиях, предусматривающих использование карусельной печи (печь с вращающимся подом) с насыпной подложкой из каменного угля (для предотвращения контакта между шлаковым расплавом и огнеупорной футеровкой), затруднительно. Согласно полученным данным при высоких температурах (1500-1550°C) на угольной подложке процесс восстановления железа из шлака продолжается, в результате чего содержание FeO в шлаке уменьшается до 5% и меньше. Процесс сопровождается восстановлением оксидов ванадия из шлака. На угольной подложке одновременно происходит науглероживание металлического железа с получением чугуна. Совокупность этих факторов отрицательно влияет на извлечение ванадия как на стадии восстановительного обжига из концентрата в шлак, так и при окислительном обжиге из шлака в раствор.

В связи с этим были проведены исследования по изучению условий восстановительного обжига, при которых ограничивается влияние угольной подложки на восстановление железа из шлакового расплава. В результате было показано, что при металлизации рудноугольных брикетов титаномагнетитового концентрата на угольной подложке введение в шихту флюсующих добавок в количестве 3% CaCO₃ и 2% MnO от массы концентрата позволяет снизить температуру процесса до 1380-1400°C (таблица 4). В этих условиях при расходе угля 19,0-20% содержание FeO в шлаке составляет 8-11%. При этом около 80% ванадия концентрируется в шлаковой фазе, и содержание V₂O₅ в шлаке находится в пределах 3,6-4,3%.

Таблица 4 — Условия металлизации титаномагнетитового концентрата с получением чугуна и легкоплавкого титанованадиевого шлака

№ опыта	Расход, % от массы концентрата			t, °C	Содержание в металле, %			Содержание в шлаке, %		Извлечение V в шлак, %
	Уголь	CaCO ₃	MnO		V	Cr	Mn	FeO	V ₂ O ₅	
13	19,0	3,0	2,0	1450	0,40	0,36		9,65	3,23	58,5
14	19,0	1,5	2,0	1425	Не плавился					
15	19,0	3,0	2,0	1425	0,40	0,40		8,49	4,17	58,8
16	19,0	3,0	2,0	1410	0,31	0,36		7,85	3,69	68,2
17	19,0	3,0	2,0	1390	0,22	0,31		9,91	3,97	77,3
18	20,0	0	2,0	1485	Не плавился					
19	20,0	1,5	2,0	1485	Хорошее разделение					
20	20,0	1,5	2,0	1450	Не плавился					
21	20,0	3,0	2,0	1450	0,44	0,51		9,65	2,54	54,5
22	20,0	3,0	2,0	1425	0,33	0,41		11,06	4,26	66,1
23	20,0	3,0	2,0	1410				7,08	3,65	59,5
24	20,0	3,0	2,0	1380	0,31	0,44	0,32			77,4
25	20,0	3,0	1,65	1380	Не плавился					
26	20,0	3,0	2,0	1380	0,33	0,41				70,3
27	20,0	3,0	2,75	1380	0,26	0,44	0,32			73,2
28	20,0	3,0	1,65	1390	0,21	0,38				76,4
29	20,0	3,0	2,75	1390	0,24	0,35				75,5
30	21,0	3,0	2,0	1380	Плохое разделение					
31	21,0	3,0	2,0	1425	0,44	0,42		10,90	2,98	54,8
32	21,0	3,0	2,75	1425	0,32	0,40		8,89	3,30	67,1
34	23,0	3,0	2,0	1450	0,65	0,54	0,88	8,68	1,45	31,2
35	23,0	3,0	2,0	1500	0,76	0,57	0,71	7,23	1,16	17,6
36	24,0	3,0	2,0	1450	0,64	0,45	0,66	7,02	1,41	32,9
37	24,0	3,0	2,0	1500	0,77	0,63	0,77	5,58	1,21	20,0

Получаемые при этом металлические (чугунные) гранулы содержат 0,18-0,23% V, 2,5-3,0% C, 0,07-0,08% S и 0,01-0,016% P, 0,011-0,033% Si. Такой металлический продукт может быть успешно использован для производства качественной легированной стали, служить высококачественным охладителем при конвертировании ванадиевого чугуна, особенно высококремнистых чугунов с низким содержанием ванадия (0,25-0,35% V), а также может применяться для непосредственного легирования стали.

Изучен фазовый состав титанованадиевых шлаков и показано, что основными ванадийсодержащими фазами в шлаках являются аносовит и шпинель. В шлаках в небольших количествах присутствуют перовскит и диопсид. Из-за присутствия высокотемпературных фаз аносовита и шпинели и низкой температуры восстановительного обжига (1380-1425°C) эти шлаки имеют мелкокристаллическую структуру.

Для определения влияния MnO на вскрываемость ванадийсодержащих шлаковых фаз при окислительном обжиге были использованы три титанованадиевых шлака под номерами 11 (с низким содержанием марганца), 22 и 37 (с высоким содержанием марганца). Содержание FeO, MnO и V₂O₅ в шлаках составило: №11 - 5,8, 1,1 и 4,12%; №22 - 11,1, 10,3 и 4,26%; №37 - 5,58, 10,7 и 1,21%, соответственно. Результаты исследований представлены на рисунке 8. Установлено, что присутствие повышенного количества MnO в шлаке облегчает разрушение ванадийсодержащих фаз при окислительном обжиге титанованадиевых шлаков с переходом ванадия в легкорастворимые соединения. Оптимальная температура окислительного обжига марганецсодержащих шлаков находится в пределах 1100-1140°C, при этом степень извлечения ванадия составляет 84,5-87% (рисунок 8). Хотя повышение температуры до 1200°C способствует существенному увеличению степени извлечения ванадия, но при этом происходит сильное спекание материала.

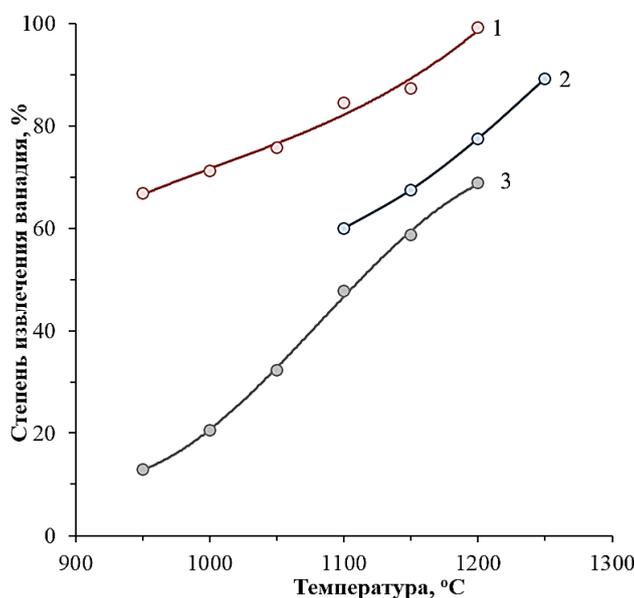


Рисунок 8 – Сравнение степени извлечения ванадия из шлаков, полученных при окислительном обжиге титанованадиевых шлаков с различными содержаниями FeO, MnO и V₂O₅. 1 – шлак №22, 2 – шлак №37, 3 – шлак №11.

Как видно из рисунка 8, при обжиге шлака №22, содержащего 11,1% FeO и 10,3% MnO, с повышением температуры с 1100 до 1200°C степень извлечения ванадия увеличивается с

84,5 до 99,5%. При обжиге шлака № 37, содержащего 5,6% FeO и 10,7% MnO, максимальная степень извлечения ванадия (89%) достигается при температуре 1250°C, а при температуре 1150°C, при которой исключается спекание, степень извлечения ванадия составляет 67,5%. В аналогичных температурных условиях обжига шлака №11 (FeO 5,8%) из-за низкого содержания марганца (1,1% MnO) степень извлечения ванадия не превышает 58,6%.

Согласно результатам РФА разрушение ванадийсодержащего шпинелида при окислении титанованадиевых шлаков ускоряется с повышением температуры до 1100°C. Для шлака № 22 процесс завершается при 1200°C, а для шлака №37 с более низким содержанием FeO – при 1250°C. Конечными продуктами окисления шлаков являются титансодержащая фаза псевдобрукит сложного состава и кислоторастворимые ванадаты.

Таким образом, введение MnO при глубокой металлизации рудно-угольных брикетов титаномагнетитового концентрата с флюсовыми добавками CaCO₃ позволяет наряду с чугуном, получить титанованадиевые шлаки, пригодные для гидрометаллургического извлечения ванадия.

На основании результатов проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема переработки титаномагнетитового концентрата с получением гранулированного железа и титанованадиевого шлака с последующим извлечением ванадия в товарный V₂O₅ (рисунок 9). Процесс состоит из двух основных переделов. Первый включает в себя восстановительный обжиг рудноугольных окатышей в печи с вращающимся подом, в результате которого получают металлические гранулы и комплексный титанованадиевый шлак. Второй передел состоит из окислительного обжига полученного шлака с последующим сернокислотным выщелачиванием, осаждением и прокалкой, в результате чего получают товарный пентаоксид ванадия. Твердый остаток, содержащий около 30% TiO₂, после извлечения ванадия может быть использован для дальнейшей переработки с получением высокотитановых продуктов.

В результате сравнительного технико-экономического анализа разработанной схемы переработки титаномагнетитовых концентратов с существующей технологией переработки титаномагнетитовой руды рудника Marochs Бушвельдского комплекса по бескоксовой схеме компании Highveld Steeland Vanadium Limited – «Highveld» (ЮАР) показано, что применение одностадийного восстановительного обжига позволяет уменьшить энергетические затраты, исключить конвертерный передел ванадиевого чугуна для извлечения ванадия, существенно увеличить сквозное извлечение ванадия из титаномагнетитов с 65% (бескоксовая схема «Highveld») до 87,3%, а также получить титансодержащий продукт (после извлечения ванадия), пригодный для извлечения титана в виде товарного продукта.

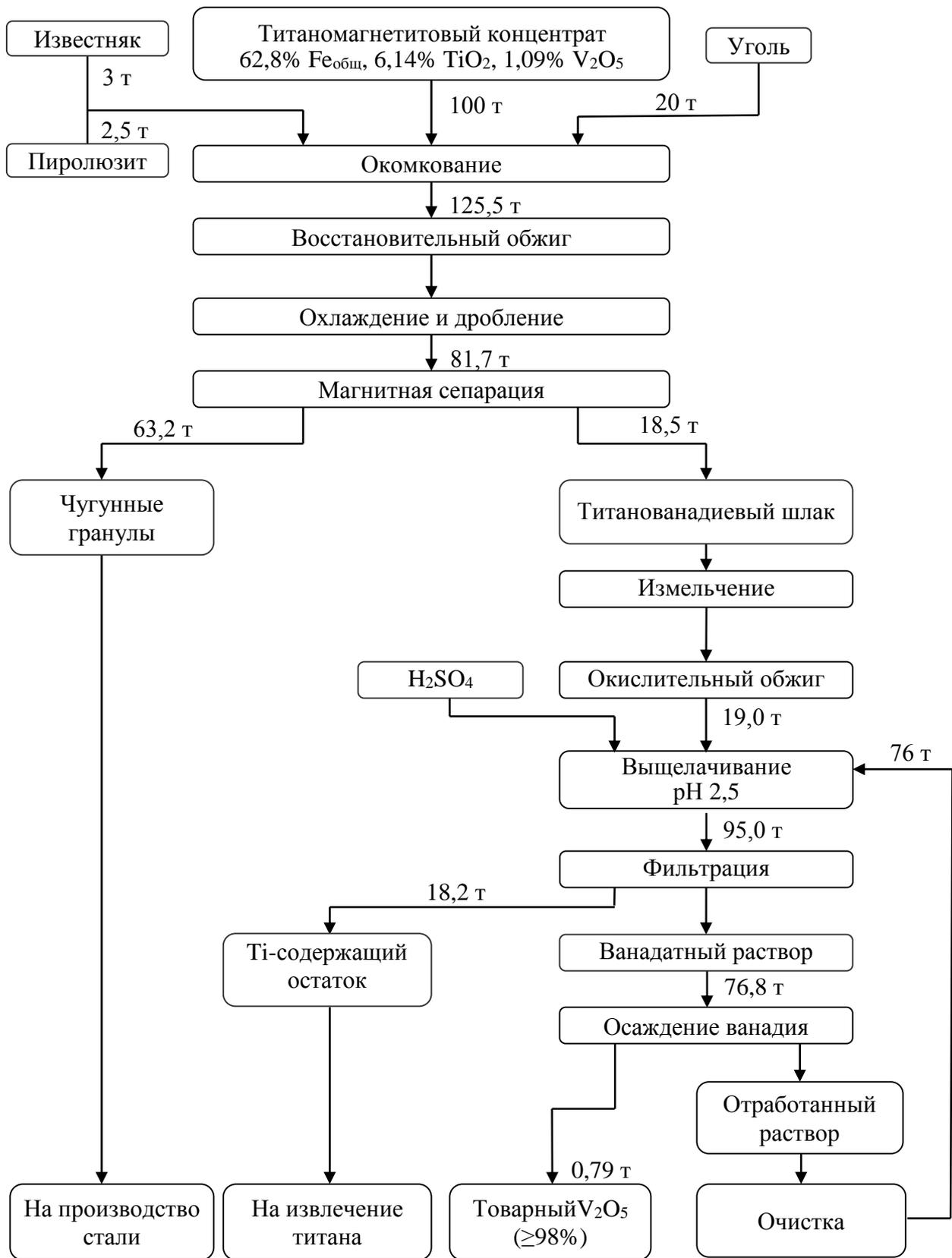


Рисунок 9 – Принципиальная технологическая схема комплексной переработки титаномагнетитовых концентратов с прямым получением железа и извлечением ванадия.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На основании исследований разработан новый одностадийный процесс высокотемпературного восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата с прямым получением металлического железа и титанованадиевого шлака, пригодного для гидрометаллургического извлечения ванадия.

2. Установлены общие закономерности восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата твердым восстановителем с флюсующими добавками CaCO_3 при температуре 1535°C с максимальным переводом ванадия в шлаковую фазу. Показано, что высокое извлечение ванадия в шлак (94-97%) с минимальными потерями железа (2-6%) возможно при содержании FeO в шлаке не менее 8%.

3. Показано, что проведение восстановительного обжига рудно-угольных брикетов из титаномагнетитового концентрата на угольной подложке способствует неконтролируемому восстановлению железа и ванадия из шлаковой фазы. Введение в шихту в качестве флюсующих добавок 3% CaCO_3 и 2% MnO позволяет снизить температуру плавления титансодержащего шлака и осуществить процесс при более низких температурах ($1380-1425^\circ\text{C}$), ограничивающих восстановление из шлакового расплава оксидов ванадия и железа до металлического состояния, что дает возможность получать углеродистый металл (чугун), содержащий 2,5-3% C, а также сконцентрировать около 80% ванадия в шлаковой фазе.

4. Изучен фазовый состав шлаков и межфазное распределение элементов в зависимости от содержания CaO и FeO в шлаке. Установлено, что основными ванадийсодержащими фазами являются шпинели (7,7-18,4% V_2O_5) и аносовит (3,5-13,0% V_2O_5). При повышенном содержании CaO (19,0-20,8%) в шлаке образуется новая ванадийсодержащая фаза (7-10% V_2O_5) алюмотитанат кальция с общей формулой $8\text{CaO}\cdot 5\text{MgO}\cdot 2\text{FeO}\cdot \text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 18\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 11\text{TiO}_2\cdot 2\text{V}_2\text{O}_5\cdot 3\text{SiO}_2$ и перовскит, содержащий до 4% V_2O_5 . В стекле ванадий отсутствует.

5. Установлены закономерности окислительного обжига титанованадиевых шлаков с участием CaO в области температур $800-1250^\circ\text{C}$ с переводом ванадия в легкорастворимые ванадаты кальция. Выявлены температурные области селективного окисления основных ванадийсодержащих фаз – аносовита ($800-950^\circ\text{C}$) и шпинелей ($950-1100^\circ\text{C}$), и влияние содержания FeO на окисление и разрушение их в условиях обжига. Присутствие в шлаке алюмотитаната кальция и перовскита отрицательно влияет на извлечение ванадия в связи с его устойчивостью к окислению.

6. Установлено, что при восстановительном обжиге титаномагнетитового концентрата при температурах $1380-1425^\circ\text{C}$ введение 3% CaCO_3 и 2% MnO практически исключает образование нежелательных ванадийсодержащих фаз – перовскита и алюмотитаната кальция. При этом основными ванадийсодержащими фазами в шлаках будут аносовит и шпинель. Присутствие в шлаках MnO облегчает разрушение ванадийсодержащих фаз при окислительном обжиге, и степень извлечения ванадия в этих условиях достигает 84,5-87%.

7. Определены оптимальные параметры окислительного обжига шлаков, позволяющие достичь максимальной степени извлечения ванадия при выщелачивании в слабокислых средах (рН 2,5): температура обжига $1100-1140^\circ\text{C}$, продолжительность 30-60 минут, содержание CaO в шлаке 9-20% при содержании FeO более 8%. В этих условиях степень извлечения ванадия из шлака в раствор достигает 85-90%.

8. Разработана новая, экологически чистая, замкнутая по жидким стокам принципиальная технологическая схема комплексной переработки титаномагнетитового концентрата, основанная на процессах восстановительного обжига с прямым получением гранулированного чугуна и титанованадиевого шлака и гидрометаллургического извлечения ванадия из шлака. Разработанная схема позволяет достичь высокой степени сквозного извлечения ванадия из концентрата в товарный продукт (около 87%), что в 1,4-1,8 раза выше, чем в существующих способах, а также существенно уменьшить энергетические затраты при переработке высокотитанистых титаномагнетитов. После извлечения ванадия титаносодержащий остаток, содержащий $\geq 30\%$ TiO_2 , можно перерабатывать с получением высокотитановых продуктов.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. **Гончаров, К. В.** Изучение фазового состава ванадийсодержащих титановых шлаков, полученных при металлзации титаномагнетитового концентрата Куранахского месторождения / К. В. Гончаров // Материалы V Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. Перспективные материалы. – М: – 2008, – спец. вып. №5. – С. 548-553.

2. **Гончаров, К. В.** Изучение влияния содержания СаО на извлечение ванадия из титанованадиевых шлаков / К. В. Гончаров // Физико-химия и технология неорганических материалов: сб. материалов VI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. – М: Интерконтакт Наука. – 2009. – С. 429-431.

3. **Гончаров, К. В.** Изучение влияния добавок СаО на извлечение ванадия из титанованадиевых шлаков / К. В. Гончаров // Физико-химия и технология неорганических материалов: сб. материалов VI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. – М: Интерконтакт Наука. – 2010. – С. 410-411.

4. Садыхов, Г. Б. Особенности фазового состава ванадийсодержащих титановых шлаков от восстановительной плавки титаномагнетитового концентрата Куранахского месторождения / Г. Б. Садыхов, **К. В. Гончаров**, Т. В. Олюнина, Т. В. Гончаренко // Металлы. – 2010, – №4, – С. 3-10.

5. **Гончаров, К. В.** Изучение распределения ванадия между металлической и шлаковой фазами при карботермическом восстановлении титаномагнетитового концентрата. / К. В. Гончаров // Физико-химия и технология неорганических материалов: сб. материалов VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. – М: ИМЕТ РАН, 2011, – С. 517.

6. **Гончаров, К. В.** Новый процесс комплексной переработки титаномагнетитовых концентратов с применением магнетизирующего обжига / К. В. Гончаров, Г. Б. Садыхов, Т. В. Олюнина, Т. В. Гончаренко // Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: сб. тр. науч.-тех. конф. – Екатеринбург: УрО РАН, 2011. – Т. 1. – С. 158-162.

7. **Гончаров, К. В.** Особенности процессов окисления титанованадиевых шлаков с извлечением ванадия / К. В. Гончаров, Г. Б. Садыхов, Т. В. Олюнина, Т. В. Гончаренко // Физико-химические основы металлургических процессов: тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ. – 2011. – Т. 3. – С. 295.

8. **Гончаров, К. В.** Влияние фазового состава титанованадиевых шлаков на извлечение ванадия / К. В. Гончаров, Г. Б. Садыхов, Т. В. Олюнина, Т. В. Гончаренко // Функциональные нано материалы и высокочистые вещества: сб. докл. III Международной конференции с элементами научной школы для молодежи. Перспективные материалы. – М: – 2011, – спец. вып. №11. – С. 135-139.

9. **Гончаров, К. В.** Особенности восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата с получением гранулированного железа и титанованадиевого шлака / К. В. Гончаров // Физико-химия и технология неорганических материалов: сб. материалов IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. – М: ИМЕТ РАН, 2012, – С. 426.
10. **Гончаров, К. В.** Лимитирующие процессы образования легкорастворимых соединений ванадия при окислительном обжиге титанованадиевых шлаков / К. В. Гончаров, Г. Б. Садыхов, Т. В. Олюнина, Т. В. Гончаренко // Химия твердого тела и функциональные материалы: сб. тез. докл. Всероссийской конференции. – Екатеринбург: Уро РАН, – 2012. – С. 42.
11. Садыхов, Г. Б. Особенности фазовых превращений при окислении кальцийсодержащих титанованадиевых шлаков и их влияние на образование ванадатов кальция / Г. Б. Садыхов, **К. В. Гончаров**, Т. В. Олюнина, Т. В. Гончаренко // *Металлы*. – 2013. – №2. – С.3-11.
12. **Гончаров, К. В.** Исследование одностадийного восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата с получением гранулированного железа и титанованадиевого шлака / К. В. Гончаров, Г. Б. Садыхов, Т. В. Олюнина, Т. В. Гончаренко // Материалы научной конференции «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции», Санкт-Петербург. – Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, – 2013. – Ч. 1. – С. 63-65.
13. **Гончаров, К. В.** Разработка принципиальной технологической схемы переработки титаномагнетитового концентрата с получением гранулированного железа и пентаоксида ванадия / К. В. Гончаров // Физико-химия и технология неорганических материалов: сб. материалов X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. – М: ИМЕТ РАН, 2013, – С. 350-351.
14. **Гончаров, К. В.** Новый процесс извлечения ванадия из титаномагнетитовых концентратов / К. В. Гончаров, Г. Б. Садыхов, Т. В. Олюнина, Т. В. Гончаренко // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: сб. тр. 2-й науч.-практич. конф. с международным участием и элементами школы для молодых ученых. – Екатеринбург: ИздатНаукаСервис, – 2013. – С. 199-202.
15. **Гончаров, К. В.** К вопросу о промышленной реализации нового процесса переработки титаномагнетитовых концентратов с применением методов прямого получения железа / К. В. Гончаров // Физико-химия и технология неорганических материалов: сб. материалов XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. - М: ИМЕТ РАН, – 2014. – С. 449.
16. **Гончаров К. В.** Восстановительный обжиг титаномагнетитового концентрата на угольной подложке с получением гранулированного чугуна и титанованадиевого шлака / К. В. Гончаров, Г. Б. Садыхов, Т. В. Гончаренко, Т. В. Олюнина // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: сб. тр. практич. конф. с международным участием и элементами школы молодых ученых. – Екатеринбург: Уральский рабочий, 2015. – С. 83-87.