

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
им. А.А. Байкова РАН**

На правах рукописи

Гончаров Константин Васильевич

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

Специальность 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов

**Диссертация на соискание
учёной степени кандидата технических наук**

Научный руководитель:
доктор технических наук
Садыхов Г.Б.

Москва – 2015

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНАДИЯ ИЗ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ	13
1.1. Сырьевые источники для производства ванадия.....	14
1.2. Основные производители и мировой рынок ванадия	18
1.3. Промышленные способы извлечения ванадия из титаномагнетитов.....	20
1.3.1. Гидрометаллургическая переработка титаномагнетитов	20
1.3.2. Пирометаллургическая переработка титаномагнетитов.....	23
1.4. Гидрометаллургические методы переработки ванадиевых шлаков.....	28
1.4.1. Содовая технология	28
1.4.2. Известково-сернокислотная технология	31
1.4.3. Другие методы.....	32
1.5. Новые разработки по переработке титаномагнетитов	33
1.6. Обоснование цели и задач диссертационной работы	39
Выводы по главе 1.....	40
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ.....	41
2.1. Исходные материалы	41
2.2. Восстановительный обжиг титаномагнетитового концентрата.....	41
2.3. Окислительный обжиг титанованадиевых шлаков и выщелачивание продуктов обжига.....	42
2.4. Методы анализа исходных материалов и продуктов их переработки	44
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ ГРАНУЛИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗА И ТИТАНОВАНАДИЕВОГО ШЛАКА	46

3.1. Вещественный состав титаномагнетитового концентрата Куранахского месторождения	46
3.2. Изучение условий восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата и распределение ванадия между металлической и шлаковой фазами	48
3.3. Изучение фазового состава титанованадиевых шлаков	53
3.3.1. Влияние содержания CaO на фазовый состав шлаков.....	54
3.3.1. Влияние содержания FeO на фазовый состав шлаков	58
Выводы по главе 3.....	64
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА ТИТАНОВАНАДИЕВЫХ ШЛАКОВ И ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ	65
4.1. Изучение условий окислительного обжига титанованадиевых шлаков с переводом ванадия в растворимые формы.....	65
4.1.1. Влияние содержания CaO в шлаке на степень извлечения ванадия	65
4.1.2. Влияние содержания FeO на извлечение ванадия.....	74
4.1.3. Влияние продолжительности обжига на извлечение ванадия	78
4.2. Определение оптимальных условий процесса выщелачивания продуктов окислительного обжига	79
Выводы по главе 4.....	82
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА ТИТАНОМАГНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА НА УГОЛЬНОЙ ПОДЛОЖКЕ ДЛЯ АДАПТАЦИИ ПРОЦЕССА К ПРОМЫШЛЕННЫМ УСЛОВИЯМ.....	84
5.1. Изучение условий восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата на угольной подложке	84
5.2. Изучение условий извлечения ванадия из марганецсодержащих титанованадиевых шлаков	92
5.3. Разработка принципиальной технологической схемы.....	96

5.4. Сравнительный анализ разработанной технологической схемы с существующей схемой переработки титаномагнетитов	101
Выводы по главе 5	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	106
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	109
ПРИЛОЖЕНИЕ	126

ВВЕДЕНИЕ

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 ванадия более 1% V_2O_5 в титаномагнетитовом концентрате и при использовании титансодержащих железистых 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). Доменная плавка применяется для бедных по титану (3-4% TiO_2) титаномагнетитов. При высоких содержаниях титана эффективной считается электроплавка титаномагнетитов в руднотермических печах после предварительного восстановления концентрата во вращающихся печах. 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. Процесс включает следующие основные стадии: восстановление концентрата газообразными восстановителями, разделительная электроплавка металлизированного концентрата с получением стального полупродукта и титанованадиевого шлака; окислительный обжиг шлака с последующим водным или кислотным выщелачиванием для селективного извлечения ванадия и получения титансодержащего остатка; автоклавное выщелачивание титансодержащего остатка соляной или серной кислотой с получением синтетического рутила (высококачественного сырья для производства титана и пигментного TiO_2 хлорным способом) или синтетического анатаза (нового высокорекреационного сырья для производства TiO_2 серноокислотным способом). Разработанный процесс в сравнении с 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 являлось 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 CaCO_3 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 $8\text{CaO} \cdot 5\text{MgO} \cdot 2\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SiO}_2$.

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% CaCO₃ 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 с 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 TiO₂.

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, микронзондового 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 17-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, заключения, 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.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНАДИЯ ИЗ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ

Среднее содержание ванадия в земной коре довольно значительно – 0,019%, что в 15 раз больше, чем свинца и в 2000 раз больше, чем серебра. Главными минералами ванадиевых руд являются ванадинит, содержащий 19% V_2O_5 , деклуазит (22%), купродеклуазит (17–22%), карнотит (20%), роскоэлит (21–29%), патронит (17–29%) [1, 2]. Несмотря на то, что содержание ванадия в земной коре довольно значительное, и он имеет собственные минералы, ванадий относится к рассеянными элементам и в литосфере встречается по большей части в комплексных полиметаллических рудах. Собственные минералы ванадия не образуют существенных скоплений или уже выработаны.

Около 90% производимого ванадия применяется в черной металлургии для легирования стали, остальное – в производстве титановых и других сплавов, а также в химической промышленности (рисунок 1). Новые области применения ванадия, такие как аккумуляторные батареи, устройства для хранения водорода и др., в скором времени могут привести к снижению его доли в черной металлургии [3-5]. По оценке Lux Research Inc. [6] к 2017 г. ванадиевые аккумуляторы могут занять 17% рынка средств для хранения электроэнергии по сравнению с 2% в настоящее время. Это, в свою очередь, также приведет к значительному росту спроса на триоксид и пентаоксид ванадия.

С 2001 по 2013 гг. мировое производство стали – основного потребителя ванадия – постоянно росло с 852 до 1606 млн т/год и, скорее всего, рост продолжится, что, несомненно, будет поддерживать спрос на ванадий [7]. Также прогнозируется увеличение потребления ванадия за счет развития термоядерной энергетики. Увеличение объемов производства электроэнергии в связи со строительством новых атомных электростанций, в конструкции которых применяются ванадийсодержащие сплавы, может привести к тому, что за период в 50 лет потребуется от 300 до 600 тыс. т ванадия. Следствием этого станет увеличение его спроса в среднем на 6-12 тыс. т/год [8].



Рисунок 1 – Структура потребления ванадия.

1.1. Сырьевые источники для производства ванадия

Разведанные запасы ванадийсодержащих руд в мире превышают 15 млн т, а общемировые ресурсы ванадия оцениваются в 63 млн т (в пересчете на содержание V). Ванадий в основном сконцентрирован в титаномагнетитовых и ильменит-магнетитовых рудах. В повышенных концентрациях этот элемент встречается также в бокситах и в ряде других комплексных руд. Крупнейшие источники ванадия в мире представлены на рисунке 2 [9].

Самыми большими запасами промышленных титаномагнетитовых руд обладают Китай, Россия, Канада, Норвегия, ЮАР, США, Финляндия и Бразилия. По данным Геологической службы США [10, 11] мировые природные запасы и база запасов ванадия на конец 2014 г. характеризуются следующими показателями (таблица 1).



Рисунок 2 – Крупнейшие источники ванадия в мире.

Таблица 1 — Мировые запасы ванадийсодержащих руд

Страна	Разведанные запасы, тыс. т V	База запасов, тыс. т V
Южная Африка	3 500	12 000
Китай	5 100	14 000
Россия	5 000	7 000
США	45	4 000
Другие страны	>1800	1 000
Всего	>15445	38 000

На сегодняшний день основным ванадиевым сырьем являются титаномагнетиты, в которых сосредоточено около 90% ванадия [12, 13]. Крупные месторождения титаномагнетитовых и титаномагнетит-ильменитовых руд расположены на территории России и стран СНГ (рисунок 3) [9, 14].



Рисунок 3 – Месторождения ванадийсодержащих руд в странах СНГ.

В России производство ванадия базируется только на рудах Качканарского месторождения (Средний Урал). Оно состоит из двух обособленных рудных пироксеновых массивов: Гусевогорского и Западного Качканарского. По оценкам это месторождение содержит более 9 млн т ванадия [15]. С 30-х годов прошлого столетия на Нижне-Тагильском металлургическом комбинате (НТМК) и до недавнего времени на Чусовском металлургическом заводе осуществляется извлечение ванадия из этих руд с применением доменной плавки. Получаемые при продувке ванадиевого чугуна конвертерные шлаки перерабатываются в ферросплавном цехе Ванадий-Тула, который вместе с Качканарским месторождением и НТМК входит в состав EVRAZ Group.

В России перспективы создания новых производств по переработке титаномагнетитов прежде всего связаны с разработкой месторождений Дальнего

Востока. Из них месторождения Чинейское, Большой Сейим и Куранахское представляют наибольший интерес. В 2008 году запущен Олекминский ГОК, производящий ильменитовый и титаномагнетитовый концентраты из руды Куранахского месторождения. Это месторождение ильменит-титаномагнетитовых руд расположено на северо-западном фланге Каларского массива в 50 км от западной трассы БАМ и в 30 км к северо-западу от месторождения Большой Сейим. Среднее содержание TiO_2 и V_2O_5 в рудах составляет 8,5-14,5 и 0,4-0,7%, соответственно. Руды месторождения легкообогатимы и по состоянию на 2004 г. оцениваются в 23 млн т, что составляет чуть менее 100 тыс. т в пересчете на чистый V_2O_5 [9]. В 2014 году Олекминский ГОК произвел более 1 млн т титаномагнетитового и более 178 тыс. т ильменитового концентратов [16].

Помимо титаномагнетитов имеются и другие промышленные источники извлечения ванадия. Богатым источником металлов, в первую очередь, ванадия и никеля, является нефть. При крекинге нефти они переходят в тяжелые фракции (мазут), где их концентрация возрастает в десятки раз. Мазут используется как топливо на ТЭС, при этом ванадий вместе с другими металлами, в частности с никелем, концентрируется в золошлаковых отходах, где содержание ванадия достигает 20% и выше, а никеля – 5-12%. Основными проблемами переработки таких зол являются их небольшой объем на каждой ТЭС и непостоянный химический состав [17].

В последнее время накопители промышленных отходов стали рассматриваться в качестве техногенных месторождений, которые не только в будущем, но уже сегодня превращаются в важные источники сырья. К ванадиевым ресурсам техногенного происхождения относят не только золошлаковые отходы ТЭС, но и отработанные катализаторы сернокислотного производства, шламы титанового и глиноземного производств, а также попутные продукты и вторичные материалы при выпуске ванадия и феррованадия [18, 19].

Таким образом, несмотря на множество возможных источников, титаномагнетитовые руды являются и останутся на ближайшие годы основным промышленным ванадиевым сырьем, из которого также можно получать железо,

титан, хром, марганец, благородные и рассеянные металлы и другие сопутствующие элементы. Основные месторождения титаномагнетитов расположены на территории России, Китая и ЮАР, что привело к возникновению в этих государствах крупнейших промышленных предприятий по их переработке.

1.2. Основные производители и мировой рынок ванадия

Основными производителями ванадия являются Китай, ЮАР и Россия (таблица 2). До 2008 года крупнейшим производителем ванадия была ЮАР (более 20000 т/год), но финансовый кризис 2008 года привел к значительному снижению производства в этой стране. В результате неоспоримым лидером стал Китай, благодаря ежегодному наращиванию объема производства ванадия с 12000 т в 2001 г до 41000 т в 2013 г [20-22].

Таблица 2 — Мировое производство ванадия по странам с 2007 по 2013 гг

Страна	Производство ванадия, т/год						
	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Китай	19000	26000	29000	32000	36000	39000	41000
Россия	14500	14500	14500	15000	12860	14856	15000
ЮАР	23486	20295	14353	22606	21652	19957	21000
США	н.д.	520	230	1060	590	106	591
Др. страны	1560	1560	1560	1560	1560	580	580
Всего:	58546	62875	59643	72226	72662	74499	78171

Крупнейшими производителями ванадия и его производных в мире являются следующие компании [23]: Chengde Iron & Steel Group Co Ltd и Panzhihua Iron & Steel Group в Китае, Xstrata и Highveld Steel & Vanadium Co Ltd в ЮАР, Ванадий-Тула в России, Stratcor, Shieldalloy Metallurgical Corp., Core Metals Group, Metallurg Vanadium, Bear Metallurgical Corp. в США, Nippon Denko и Mitsui Co. Ltd. в Японии, Precious Metals Australia в Австралии New Zeland Steel Ltd в Новой Зеландии. В Европе крупнейшими производителями являются Gesellschaft für Electrometallurgie GmbH (Германия), Treibacher Chemischewerke A. G. (Австрия) и S.A.d'application de Chim Industrielle (Бельгия) и Scandinavion Steel AB (Швеция). В небольших объемах ванадиевая продукция производится в Чехии, Бразилии и Индии.

Кроме этого развиваются новые проекты по производству и переработке титаномагнетитовых концентратов. Можно выделить следующие крупные проекты:

Windimurra. С начала 2012 года компания Atlantic на месторождении Windimurra (Западная Австралия) начала выпуск ванадиевой продукции гидрометаллургическим способом с планируемым объемом производства 6300 т в пересчете на V. Основной рынок сбыта – США. Оценочные запасы составляют около 210 млн т с содержанием V_2O_5 0,47%. [24]

Balla Balla. Компания Rutila Resources ltd заявляет о проекте разработки крупного ванадиево-титаново-магнетитового месторождения Balla Balla (Западная Австралия). Согласно оценкам запасы руды составляют 456 млн т с содержанием железа в руде 45%, ванадия – 0,64% и титана – 13,7%. В результате обогащения планируется ежегодно получать и экспортировать 6 млн т титаномагнетитового концентрата (58% Fe, 0,8% V_2O_5 , 15% TiO_2) и 0,18 млн т ильменитового концентрата (47% TiO_2). [25].

Bushveld Vanadium Project. На базе Бушвельдского рудного комплекса компанией Bushveld Minerals ltd разработан Ванадиевый Проект, реализация которого запланирована на начало 2015 г [26]. В качестве технологии переработки выбран гидрометаллургический способ. Ресурсы этого месторождения составляют 52 млн тонн с 45% железа, 9,7% диоксида титана и 1,48% пентаоксида ванадия.

Maracas. Начало реализации Ванадиевого проекта «Maracas» компании Largo Resources (Бразилия) запланировано на 2014 г [27]. Оценочные запасы составляют около 43 млн т руды со средним содержанием V_2O_5 1,06%. Титаномагнетитовый концентрат, который предполагается получать и перерабатывать гидрометаллургическим способом, отличается высоким содержанием V_2O_5 – около 3,5%. Предполагаемый объем добычи – 1,4 млн т руды в год.

ММК. Согласно информации собственного пресс-центра [28], Магнитогорский металлургический комбинат разработал оригинальный метод прямого восстановления железа из титаномагнетитов и других железосодержащих

источников сырья с использованием перспективной металлургической технологии третьего поколения ITmk3. Заявлено об успешном получении гранулированного чугуна (нагетсов) с содержанием железа порядка 97%, который может быть использован в качестве скрапа в электропечах [29, 30]. Разработана оригинальная технология с собственными параметрами, на которую уже получены два положительных решения на патент. В работах [31-33] показана возможность извлечения ванадия из полученных по этой технологии шлаков гидрометаллургическим способом, однако степень извлечения ванадия составляет около 30%.

1.3. Промышленные способы извлечения ванадия из титаномагнетитов

Промышленная переработка титаномагнетитов с извлечением ванадия осуществляется двумя способами: пирометаллургическим (выплавка ванадиевого чугуна в доменных или электропечах с последующим получением из него ванадиевого шлака для гидрометаллургического извлечения ванадия) и гидрометаллургическим (непосредственное извлечение ванадия из концентратов). Последний метод предъявляет серьезные требования к качеству перерабатываемых руд: они должны иметь высокое содержание ванадия, а остатки должны быть такими, что их можно будет использовать в качестве железорудного сырья. На пирометаллургический способ приходится около 80%, а на гидрометаллургический – 20% производимого из титаномагнетитов ванадия [34].

1.3.1. Гидрометаллургическая переработка титаномагнетитов

Гидрометаллургический способ отличается от других более высоким извлечением ванадия из руд, но он пригоден только для переработки высокованадистых руд (более 1% V_2O_5) при относительно небольших объемах их добычи. Этот способ основан на процессе «обжиг-выщелачивание», согласно которому титаномагнетитовый концентрат со щелочными добавками подвергают окислительному обжигу для перевода ванадия в растворимую форму, затем

продукт обжига выщелачивают водой. Ванадий из раствора осаждают в присутствии сульфата аммония либо в виде ванадата, либо поливанадата аммония. После сушки и плавки ванадатов аммония получают технический пентаоксид ванадия, который используют для выплавки высоких марок феррованадия и других ванадиевых сплавов.

В настоящее время гидрометаллургический способ применяется на заводе фирмы «Vantra» (Transvaal Vanadium Company) в Вападсклофе (ЮАР) [34-37] для переработки высокованадистых титаномагнетитов Бушвельдского рудного комплекса (рисунок 4). Для гидрометаллургической переработки используют мелкие фракции руды следующего состава, %: 1,65 V_2O_5 ; 56,4 Fe; 14,1 TiO_2 ; 1,2 SiO_2 ; 3,1 Al_2O_3 ; 0,4 Cr_2O_3 .

На дозирочных столах к измельченному до -0,074 мм (60%) обогащенному рудному концентрату добавляют соду и сульфат натрия или их смесь, затем шихта поступает на обжиг. Обжиг проводят в четырех десятиступенчатых многоподовых и в четырех вращающихся печах разного размера. Все печи работают на пылевидном угле. Тщательный температурный контроль в печах позволяет создать оптимальные условия для образования ванадата натрия и избежать спекания материала. После охлаждения обожженный продукт поступает на водное выщелачивание. Использование сульфата натрия при обжиге позволяет получать более чистые насыщенные растворы ванадата натрия, чем при использовании карбоната натрия. В последнем случае ванадатные растворы загрязняются алюминатами, хроматами и силикатами натрия. Полученный при выщелачивании ванадатный раствор при достижении концентрации V_2O_5 50-60 г/л с помощью насосов подают порциями по 20 т в резервуар-реактор с механической мешалкой для осаждения ванадия в виде поливанадата аммония (APV). С этой целью раствор подкисляют в цилиндрическом реакторе с мешалкой серной кислотой сначала

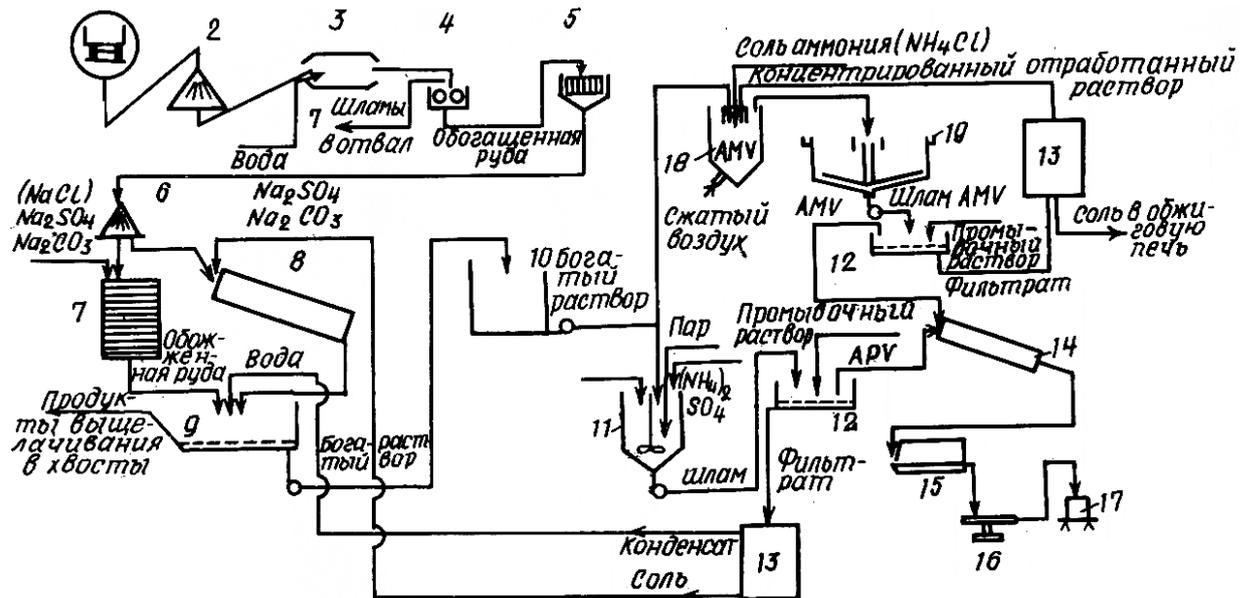


Рисунок 4 – Гидрометаллургическая схема производства пентаоксида ванадия на примере завода фирмы «Vantra» (ЮАР).
 1 – вагоноопрокидыватель; 2 – штабель руды; 3 – шаровая мельница; 4 – магнитный сепаратор; 5 – фильтр; 6 – штабель обогащенной руды; 7 – многоподовая обжиговая печь; 8 – вращающаяся печь; 9 – ванны для выщелачивания; 10 – резервуар для хранения богатого раствора; 11 – реактор для получения поливанадата аммония (APV); 12 – фильтр; 13 – испаритель; 14 – сушильная установка для удаления аммиака; 15 – плавильная печь; 16 – охладительное колесо; 17 – барабан для получения пластинок пентаоксида ванадия; 18 – реактор для получения метаванадата аммония; 19 – сгуститель.

до pH 5,5, а затем добавляют сульфат аммония и серную кислоту до pH 2. Раствор обрабатывают паром до концентрации V_2O_5 0,5 г/л. Затем крупнозернистый осадок после фильтрации и промывки подается в устройство спирально-конвейерного типа с внешним подогревом для разложения с выделением аммиака и воды. Плавление пентаоксида ванадия проводят в печи типа Глоубер при 850°C , затем разливают на охладительное колесо, откуда пластинки при помощи металлического ножа подают в ковшевой элеватор для последующей транспортировки. Получаемый товарный продукт имеет следующий состав %: 95,5 V_2O_5 , 3,5 V_2O_4 , 0,25 Na_2O , 0,15 Fe, 0,006 S, 0,002 P.

Отработанный раствор испаряют на современном вакуумном испарителе в две стадии. Полученный конденсат повторно используют в процессе выщелачивания, а сульфат натрия после сушки направляют обратно в обжиговую

печь. После извлечения ванадия железо- и титаносодержащий шлак отправляют в отвалы.

1.3.2. Пиروметаллургическая переработка титаномагнетитов

Пиروметаллургическая переработка титаномагнетитов с получением стали и извлечением ванадия осуществляется по двум схемам: коксодоменной и бескоксовой [38-40] (рисунок 5). В обеих схемах основным продуктом является железо, а ванадий извлекается попутно из ванадиевого шлака.

Коксодоменная схема является традиционной схемой переработки железорудного сырья, сочетающая высокую производительность и относительно низкую себестоимость получаемого железа. Однако реализация данной технологии требует огромных капитальных затрат и экономически эффективна при производительности не менее 3 млн т чугуна в год. Кроме того при содержании в сырье более 4% TiO_2 применение этой схемы затруднительно, т.к. при этом происходит взаимодействие шлака с коксовой насадкой, которое ведет к интенсивному восстановлению титана. В результате этого горны доменных печей загромождаются тугоплавкими карбидами и оксикарбонитридами титана, что снижает фильтруемость коксовых насадок и затрудняет слияние и течение образующихся жидких фаз (капель чугуна и шлака). Помимо этого повышается расход кокса, снижается производительность доменных печей, возрастает трудоемкость работ на горне и существенно увеличиваются затраты на очистку (обработку) чугуновозных ковшей из-за их зарастания тугоплавкими титаносодержащими шлаками.

Коксодоменная схема применяется на предприятиях России (Нижне-Тагильский металлургический комбинат, до недавнего времени Чусовской металлургический завод) и Китая (Паньчжихуанский, Мааньшаньский и Чэндэнский металлургические комбинаты). Основные переделы схемы следующие:

- окускование концентрата с получением агломерата и/или окатышей;
- восстановительная плавка шихты в доменной печи с получением ванадиевого чугуна и титанистого шлака;

- продувка ванадиевого чугуна в кислородных конвертерах с получением передельного чугуна и ванадиевого шлака;
- переработка передельного чугуна на сталь в кислородном конвертере.

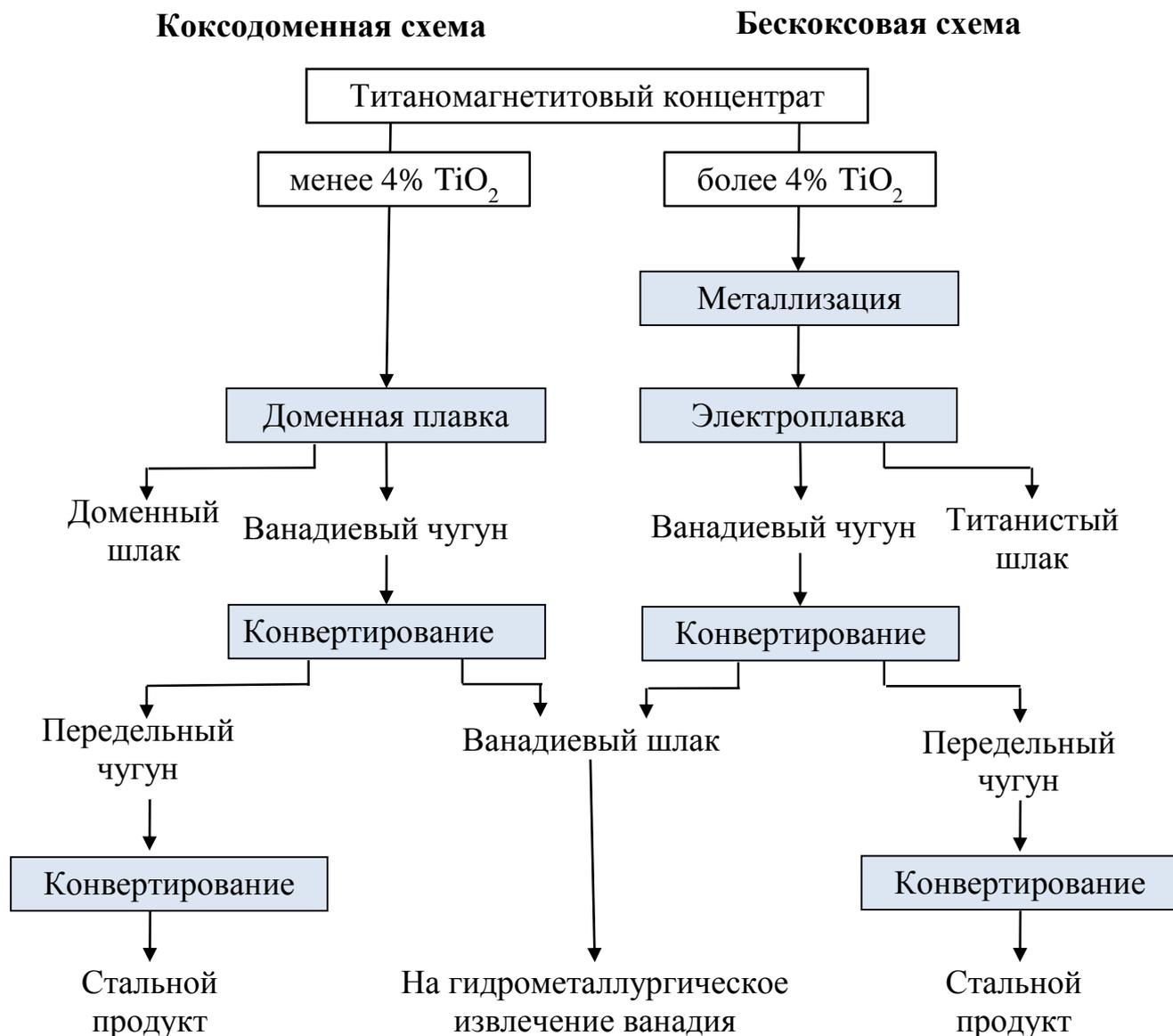


Рисунок 5 – Принципиальные технологические схемы коксодоменной и бескоксовой переработки титаномагнетитовых концентратов.

При выплавке ванадиевого чугуна полнота восстановления ванадия из шлаковой фазы в металл определяется содержанием FeO в шлаке. В случае плавки низкотитанистого качканарского сырья содержание FeO в шлаке поддерживают в пределах 0,5-1,0%. Это обеспечивает переход ванадия в чугун на уровне 80-84% при ограниченном восстановлении титана. При использовании высокотитанистых

титаномагнетитов для сдерживания восстановления титана в доменной печи несколько снижают температуру чугуна и увеличивают содержание оксидов железа в шлаке. В результате извлечение ванадия в чугун уменьшается. Титанистые шлаки обычно содержат 8-35% TiO_2 и 0,2-1,1% V_2O_5 и направляются в отвал [34].

Переработку ванадиевого чугуна на сталь практически во всех случаях осуществляют дуплекс-процессом той или иной разновидности [34, 41]. Сначала ванадиевый чугун (0,4-1,5% V) продувают кислородом в конвертерах при низких температурах (не выше 1400-1420°C) для окисления ванадия и перевода его в шлак. В результате в шлаковую фазу переводится 90% и более ванадия [34]. Ванадиевый шлак, содержащий 15-25% V_2O_5 , 1-4% CaO, 20-35% $Fe_{общ}$, отправляют на гидromеталлургическую переработку (содовым или известково-серноокислотным способом) для получения пентаоксида ванадия и феррованадия.

После продувки ванадиевый чугун (2,8-3,5% C; 0,02-0,06% V; 0,02% Si; 0,02-0,04% Mn) переливают в другой конвертер и при добавлении извести и других флюсующих добавок перерабатывают на сталь.

При использовании титаномагнетитовых концентратов с повышенным содержанием титана (более 4% TiO_2) выплавку ванадиевого чугуна осуществляют в руднотермических электропечах, т.е. по бескоксовой схеме. При этом для уменьшения расхода электроэнергии и повышения производительности электропечей концентрат подвергают предварительному восстановлению во вращающихся печах. Предварительное восстановление оксидов железа в концентрате также обеспечивает стабильный режим работы электропечи. Помимо этого, при электроплавке в руднотермических печах становится возможным использование вместо дорогого кокса более дешевых видов каменного угля. Ванадиевый чугун перерабатывают дуплекс-процессом с получением ванадиевого шлака, который направляют на гидromеталлургическую переработку, и передельного чугуна, из которого получают сталь в кислородных конвертерах.

Крупнейшее предприятие по переработке титаномагнетитов по бескоксовой схеме – Highveld Steeland Vanadium Limited – «Highveld» (ЮАР). Титаномагнетитовая руда из рудника Мэпоч (Marochs) Бушвельдского комплекса

имеет следующий состав, %: 55-57 Fe_{общ}, 12-15 TiO₂, 1,4-1,9 V₂O₅, 0,15-0,3 Cr₂O₃, 0,03-0,07 Ni, 0,02-0,03 S, <0,05 P, <0,01 CaO, 0,4-1,0 MgO, 1,0-1,8 SiO₂, 2,5-3,5% Al₂O₃), и отличается высоким содержанием титана и ванадия [42-44].

Руда после дробления разделяется на две фракции: кусковая размером 4-25 мм и магнетитовая мелочь крупностью -4,5 мм. Кусковая руда железнодорожным транспортом направляется на переработку по пирометаллургической технологии, а мелкая – на фирму «Vantra» (принадлежащую корпорации «Highveld») для непосредственного извлечения ванадия по гидрометаллургической схеме.

Шихту, состоящую из кусковой руды, угля в количестве 430 кг/т руды и флюса (доломита 220 кг/т руды и кварца 40 кг/т руды), подвергают восстановительному обжигу во вращающейся печи при 1000-1100°C (степень восстановления железа 50-70%). Отопление печей осуществляется утопленными горелками на твердом топливе. После восстановления горячий материал с температурой 700-900°C выгружают в футерованные ковши с крышками, транспортируют и высыпают в загрузочные бункеры руднотермических электропечей для выплавки ванадиевого чугуна. Каждая печь имеет два выпускных отверстия. Чугун и шлак выпускаются раздельно попеременным открытием леток. Жидкий металл выливается в железнодорожные ковши, а шлак – в шлаковни, которые транспортируются на шлаковую свалку грузовым транспортом. Хорошо текучий шлак имеет температуру плавкости не выше 1350°C, содержание закиси железа в нем 1% и более. Для получения высокой концентрации ванадия в чугуне (более 1,2%) при ограничении перехода титана в чугун регулируют расход восстановителей и флюсов, чтобы содержание FeO в шлаке находилось в пределах 1,0-1,5%, которое поддерживается подачей углерода в печь, а диоксида титана TiO₂ – не выше 34-35%. При этом степень извлечения ванадия в чугун составляет около 90%.

Выход шлака составляет 780 кг/т чугуна, что существенно превышает выход шлака при доменном производстве (330-370 кг/т чугуна [45]) и значительно увеличивает себестоимость продукции. Расход электроэнергии равен 1,4 МВт·ч на 1 т ванадиевого чугуна, продолжительность цикла плавки от 3,5 до 4,0 часов.

Средний состав чугуна, %: 3,4-4,0 C, 1,2-1,4 V, 0,2-0,3 Ti, 0,2-0,4 Si, 0,3 Cr, 0,25-0,30 Mn, 0,07 S, 0,08 P. Шлак имеет следующий состав, %: 32 TiO₂; 22 SiO₂; 17 CaO; 15 MgO; 14 Al₂O₃; 0,9 V₂O₅ и 0,17 S.

Деванадацию чугуна с получением ванадиевого шлака осуществляют в ковшах, размещенных на виброплатформах на специальных стендах. При плавке чугуна дополнительно загружают лом из расчета 0,2 т/т чугуна. Для поддержания температуры ванны на уровне 1400°С и содержания углерода в ковш при обдуве поверхности чугуна кислородной струей подают окалину и 3 т антрацита. Перед продувкой чугуна кислородом ковш закрывается свободнолежащей водоохлаждаемой крышкой для того, чтобы предотвратить выброс продуктов окисления в окружающую среду и для их направления по футерованному трубопроводу на очистку. При продувке степень извлечения ванадия из чугуна в шлак составляет 91%. После продувки чугун переливают из ковша в кислородный конвертер для получения стали. Оставшийся в ковше шлак затем выгружают через верх ковша в шлаковую чашу. Состав ванадиевого шлака, извлекаемого из виброковша, следующий, %: 23-27 V₂O₅, 26 FeO, 17 SiO₂, 10 Fe_{мет}, 5 Cr₂O₃, 4,5 TiO₂, 4 Al₂O₃, 3 MgO, 2 CaO, 10 – магнитная фракция (железо). Полученный шлак направляется на дробление и магнитную сепарацию для удаления скрапа. Затем шлак измельчают до крупности -0,16 мм (60% шлака – -0,06 мм) и перерабатывают на пентаоксид ванадия по гидрометаллургической схеме.

При переработке ванадийсодержащих титаномагнетитов по пирометаллургическим схемам реализация двух товарных продуктов (стали и ванадиевого шлака) позволяет предприятиям поддерживать рентабельность производства металлопродукции даже при относительно низком уровне цены на ванадий в товарном ванадиевом шлаке.

1.4. Гидрометаллургические методы переработки ванадиевых шлаков

Ванадиевые шлаки, полученные при переработке ванадиевого чугуна, перерабатываются гидрометаллургическими способами, основанными на процессах «обжиг-выщелачивание». Существует два способа: содовый и известково-сернокислотный. Последний применяется только на заводе фирмы ОАО «Ванадий-Тула» в России. Заводы за рубежом и ЧусМЗ (Россия) работают по содовому способу в различных вариациях. Основными стадиями переработки ванадиевого шлака являются измельчение, обжиг с реакционными добавками для перевода ванадия в легкорастворимую форму, выщелачивание продукта обжига с последующим осаждением ванадия из раствора в виде пентаоксида, ванадата или поливанадата аммония. Выбор того или другого способа определяется химическим составом шлака и конкретными техническими условиями.

1.4.1. Содовая технология

Содовая технология переработки ванадиевых шлаков широко применяется в ЮАР и Китае. В качестве щелочного реагента используют соду. Исходный шлак усредняется шлаковыми хвостами после обжига и выщелачивания до содержания в шихте 7-14% V_2O_5 . Такое разубоживание шлака предотвращает его спекание при температуре обжига (750-800°C). Полученную шихту смешивают с карбонатом и/или сульфатом натрия и подают в обжиговую печь. Обоженный шлак подвергают только водному выщелачиванию, что обусловлено относительно меньшей долей в спеке кислоторастворимых ванадатов благодаря низкому содержанию в исходном шлаке оксида марганца (3-8%). Полученный после фильтрации ванадатный раствор перед гидролизом очищают от SiO_2 путем введения $Al_2(SO_4)_3$.

Гидролиз ванадатного раствора осуществляют в присутствии солей аммония. При этом вместо гидрата V_2O_5 из раствора осаждается метаванадат – NH_4VO_3 или поливанадат аммония – $(NH_4)_2V_6O_{16}$. Это позволяет улучшить качество конечного продукта. Ванадаты разлагают в печах с электрическим нагревом, полученный

порошок V_2O_5 подвергают плавке при 850°C . Содержание V_2O_5 в товарном пентаоксиде ванадия составляет более 98%. Однако все остальные недостатки содовой технологии присущи и зарубежным вариантам. Кроме того, ванадий, присутствующий в кислоторастворимой форме, может мигрировать из отвалов, загрязняя окружающую среду.

В России щелочная (содовая) технология извлечения ванадия из ванадиевых шлаков применяется на ЧусМЗ в различных вариациях с 1977 года [46, 47]. Согласно технологической схеме, ванадиевый шлак измельчали, отмагничивали от металлических включений, шихтовали с 8-10% Na_2CO_3 , смесь перемалывали на шаровых мельницах до крупности -0,15 мм и подвергали окислительному обжигу во вращающейся печи при температуре $730-800^\circ\text{C}$. При этом степень вскрытия достигала 87%, в том числе в виде водорастворимых солей – 50%. Сначала огарок выщелачивали водой в реакторах при Ж:Т=5:1, температуре $40-50^\circ\text{C}$ в течение 10 мин, а затем после предварительной фильтрации кек обрабатывали сначала кислыми оборотными растворами с содержанием V_2O_5 меньше 5 г/л, а потом 6-8% раствором H_2SO_4 . При этом сквозное извлечение не превышало 70-74%, из которых 50-54% – в водный раствор и 20-24% – в кислотный.

Необходимость применения повторного двухстадийного выщелачивания обожженного шлака обусловлена тем, что ванадиевые шлаки, полученные на НТМК и ЧусМЗ, в сравнении с зарубежными отличаются повышенным содержанием оксида марганца. В условиях обжига шлаков с добавками соды, наряду с водорастворимыми ванадатами натрия образуются в значительном количестве кислоторастворимые ванадаты марганца и кальция. Ограничение образования ванадатов марганца возможно при больших расходах соды. Однако при повышении расхода соды нарушается селективность ее реакций с оксидами ванадия и происходит связывание щелочного компонента с диоксидом кремния и оксидом хрома в водорастворимые натриевые соединения, что крайне нежелательно. Поэтому для обеспечения максимального извлечения ванадия из обожженного продукта после водного выщелачивания применяется

дополнительное кислотное выщелачивание. Это приводит к существенному загрязнению ванадатных растворов ионами железа, марганца, магния и т.д.

Осаждение ванадия из растворов проводится гидролизом. С этой целью водные и кислотные растворы объединяют, рН доводят до 1,5-1,8, перемешивают при температуре около 100°C. Выделенный осадок фильтруют, сушат и плавят при 900°C с получением плавленого пентаоксида ванадия. В результате применения двухстадийного водного и кислотного выщелачивания огарка получается низкокачественный продукт, который содержит %: 80-89 V₂O₅, 2,0-2,5 Mn, 0,3-0,4 Cr, 0,3-1,7 Ti, 0,5- 1,2 Si, 0,7 CaO, 3,5-5,0 Fe, 2,3-3,7 Na, 0,04-0,06 P [15]. Весь пентаоксид используется в ферросплавном производстве для выплавки феррованадия. Отработанные растворы после нейтрализации отправляют в водные бассейны.

Шлам, содержащий 3,5-4,0% V₂O₅, используют в производстве агломерата, что позволяет утилизировать твердые отходы гидрометаллургического передела и повышает извлечение ванадия.

На ЧусМЗ в последнее время внесены некоторые изменения в гидрометаллургический передел извлечения ванадия. Из технологической схемы исключено водное выщелачивание обожженного шлака. Ванадиевый шлак после обжига непосредственно поступает на одностадийное кислотное выщелачивание в слабокислой среде при рН 2,5.

Основными недостатками щелочной технологии являются:

- необходимость применения сухого измельчения шлака, что существенно ухудшает условия труда обслуживающего персонала;
- из-за сложности утилизации отработанные растворы выливают в водный бассейн, что исключает возможность создания оборотного цикла и приводит к загрязнению окружающей среды;
- необходимость использования ванадиевого шлака с содержанием CaO ≤ 1,5% для достижения высокой степени извлечения ванадия при водном выщелачивании огарка.

1.4.2. Известково-серноокислотная технология

Известково-серноокислотная технология переработки ванадиевых шлаков разработана в России и применяется только на ОАО «Ванадий-Тула» [15, 48]. Около 70% пентаоксида ванадия, производимого в России, получают этим способом. Предлагаемая технология не предъявляет особых требований к содержанию в шлаке оксидов кальция, кремния и других примесных компонентов. Для улучшения условий труда вместо сухой шихты в печь подается влажная.

Подготовка к обжигу включает дробление и мокрый помол смеси шлака (18-23% V_2O_5) с известняком, выделение металлических включений. Дозирование известняка к шлаку происходит в соответствии с кальциевым модулем (КМ), т.е. с соотношением CaO/V_2O_5 . Количество оксида кальция, вводимого в шихту с известняком, соответствует $CaO_{\text{ввод}}/V_2O_5=0,35-0,6$, что составляет 110-220 кг известняка на тонну шлака. Для устранения спекания при обжиге ванадиевых шлаков содержание V_2O_5 в шихте поддерживают на уровне 14-15%, для чего используют в качестве добавок отвальные шламы – около 300 кг/т шлака. После фильтрации смесь с влажностью 10-12% обжигают при температуре 840-860°C во вращающейся печи в течение 1-2 часов. Обожжённую шихту охлаждают водой и затем измельчают на стержневой мельнице. Выщелачивание из огарка ведут в два этапа: первый – активное слабокислотное выщелачивание при температуре 50-60°C, pH 2,5-4,0, Ж:Т=3:1, продолжительности до 4-х часов, а затем доизвлечение ванадия на фильтре путём промывки кека 3-5% раствором H_2SO_4 . После промывки отвальный шлам, содержащий 2-3% V_2O_5 , отправляют в шламонакопитель или на повторную переработку. С целью повышения качества производимого пентаоксида ванадия ванадийсодержащие растворы от слабокислотного выщелачивания подают на гидролиз, а кислые растворы возвращают в начало процесса активного слабокислотного выщелачивания.

Гидролиз ванадийсодержащих растворов ведут при температуре 98-100°C, pH≈1,5 в течение 1-3 часов. Полученный осадок фильтруют, при необходимости отмывают от ионов марганца в слое на фильтре, сушат, плавят и получают товарный продукт. Общее извлечение ванадия из шлака в товарный продукт

составляет около 75-80%. После плавки товарный продукт содержит, %: 92 V_2O_5 , 2,5-3,5 Mn, 2,4 Fe, 0,4 Si, 0,2 Cr, 0,7 Ca, 0,015 P. Он используется для производства феррованадия. Сливные воды от гидролиза имеют следующий состав, г/л: 0,6 V_2O_5 , 4,0-4,5 MgO, 0,5 $Fe_{\text{общ}}$, 0,3-0,4 SiO_2 , 0,25 MnO, 0,6 CaO, 15-16 SO_4^{2-} , 4 H_2SO_4 , pH 1,6-1,8. Сливную воду нейтрализуют известковым молоком до pH 10,5 при 40°C и возвращают в оборот.

1.4.3. Другие методы

Помимо используемых в промышленности способов существуют новые разработки по извлечению ванадия из ванадиевых шлаков. Например, ИМЕТ УроРАН имеет богатый опыт исследований по переработке ванадийсодержащего сырья. Наибольший интерес представляет новая технология получения чистого пентаоксида ванадия из марганцовистых ванадийсодержащих металлургических шлаков [49-57]. Суть предлагаемой технологии состоит в том, что конвертерный марганцовистый шлак подвергается окислительному обжигу при температуре 850°C без Ca- и Na-содержащих добавок. Затем проводится избирательное выщелачивание ванадия в растворе Na_2CO_3 с последующим получением пентаоксида ванадия чистотой 99,6-99,8%. Из остатка после выщелачивания ванадия проводят выщелачивание и последующее осаждение оксидов марганца повышенной чистоты. Полученные пентаоксид ванадия и оксиды марганца могут быть использованы для производства титановых и алюминиевых сплавов. Твердые остатки используются в производстве ферросплавов и в строительной отрасли.

В работе [58] представлены похожие исследования по извлечению ванадия из конвертерных ванадиевых шлаков с повышенным содержанием кальция (8,4% V_2O_5 , 6,4% CaO) с применением Na_2CO_3 . Показано, что в результате окислительного обжига при температуре 850°C и выщелачивания в растворе, содержащем 160 г/л Na_2CO_3 , при Т:Ж=1:10 достигается степень извлечения ванадия 90%.

В работах [59-61] предлагается способ автоклавного выщелачивания ванадиевых шлаков в растворе серной кислоты. В результате выщелачивания при

140°C в течение 50 мин при начальной концентрации серной кислоты 250 г/л и давлении кислорода 0,2 МПа степень извлечения ванадия составляет 97,7%.

Однако, несмотря на интересные научные решения, эти новые направления переработки ванадиевых шлаков пока не получили промышленной реализации. И щелочная и известковая технологии остаются основными способами извлечения ванадия из ванадиевых конвертерных шлаков.

1.5. Новые разработки по переработке титаномагнетитов

Пирометаллургический и гидрометаллургический способы переработки титаномагнетитов имеют существенные недостатки. На каждой стадии переработки титаномагнетитового концентрата по пирометаллургической схеме теряется значительное количество ванадия. Общее извлечение его составляет всего 45-65% и зависит от применяемой технологии и содержания ванадия в исходном концентрате. Также затруднена переработка титаномагнетитовых концентратов с содержанием TiO_2 более 4%. Применение метода электроплавки, даже несмотря на предварительную металлизацию титаномагнетитового концентрата, связано с высокими энергетическими затратами из-за большого выхода титансодержащего шлака. Гидрометаллургический метод может быть эффективным в случае, если содержание ванадия в концентрате составляет более 1% и при относительно небольших объемах производства, а также при реализации железосодержащего остатка в качестве сырья для черной металлургии. Поэтому в последние десятилетия прошлого века, как в России, так и в зарубежных странах, проводились исследования по разработке новых эффективных методов переработки титаномагнетитов с получением железа и извлечением ванадия.

В 90-е годы прошлого столетия в ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова была разработана и предложена технологическая схема комплексной переработки титаномагнетитов с получением природнолегированной качественной стали (а не чугуна), с извлечением ванадия и титана (рисунок 6) [62-64]. В исследованиях были использованы титаномагнетитовые концентраты различных месторождений России (таблица 3). Согласно разработанной схеме окатыши титаномагнетитовых

концентратов подвергают предварительному восстановлению, затем ведут разделительную плавку с получением стального полупродукта, содержащего 0,05-0,35% V, и титанованадиевого шлака (40-60% TiO_2 , 2,5-7% V_2O_5). Первый перерабатывается на качественную сталь, а из второго гидрометаллургическим способом получают пентаоксид ванадия и синтетический рутил – ценное сырье для производства титана и пигментного TiO_2 .

Аналогичные схемы предлагаются и в Канадских работах. В работе [65] титаномагнетитовый концентрат, содержащий 57,5% Fe, 0,66% V (1,18% в пересчете на V_2O_5) и 16,6% TiO_2 , подвергают восстановительной плавке в руднотермических электропечах в присутствии твердого углерода. При этом получают металлический продукт, содержащий до 99% Fe, и шлак состава, %: 9-35 FeO, 31-46 TiO_2 и 2,14-2,9 V_2O_5 , 6,6-9,6 SiO_2 , 16,6-22,5 MgO и 6,3-11,0 Al_2O_3 . Около 98% титана и ванадия остается в шлаковой фазе. Шлак перерабатывают гидрометаллургическими способами с извлечением ванадия и титана. Для извлечения ванадия шлак после смешивания с добавками соды (20% от массы шлака) обжигают при температуре 950°C в течение 2 час, затем продукты обжига выщелачивают водой при 80°C в течение 3 час. При этом максимальное извлечение ванадия из шлака в раствор достигает 89,1%. Ванадий из раствора осаждают известным способом и получают пентаоксид ванадия. После извлечения ванадия твердый титансодержащий остаток обрабатывают 20% HCl при температуре 105°C. После фильтрации, промывки и сушки получают продукт, содержащий от 76 до 82,9% TiO_2 . Сквозное извлечение титана из концентрата в конечный продукт составляет около 90%. Этот продукт предусматривается использовать для получения пигментного TiO_2 хлорным способом.

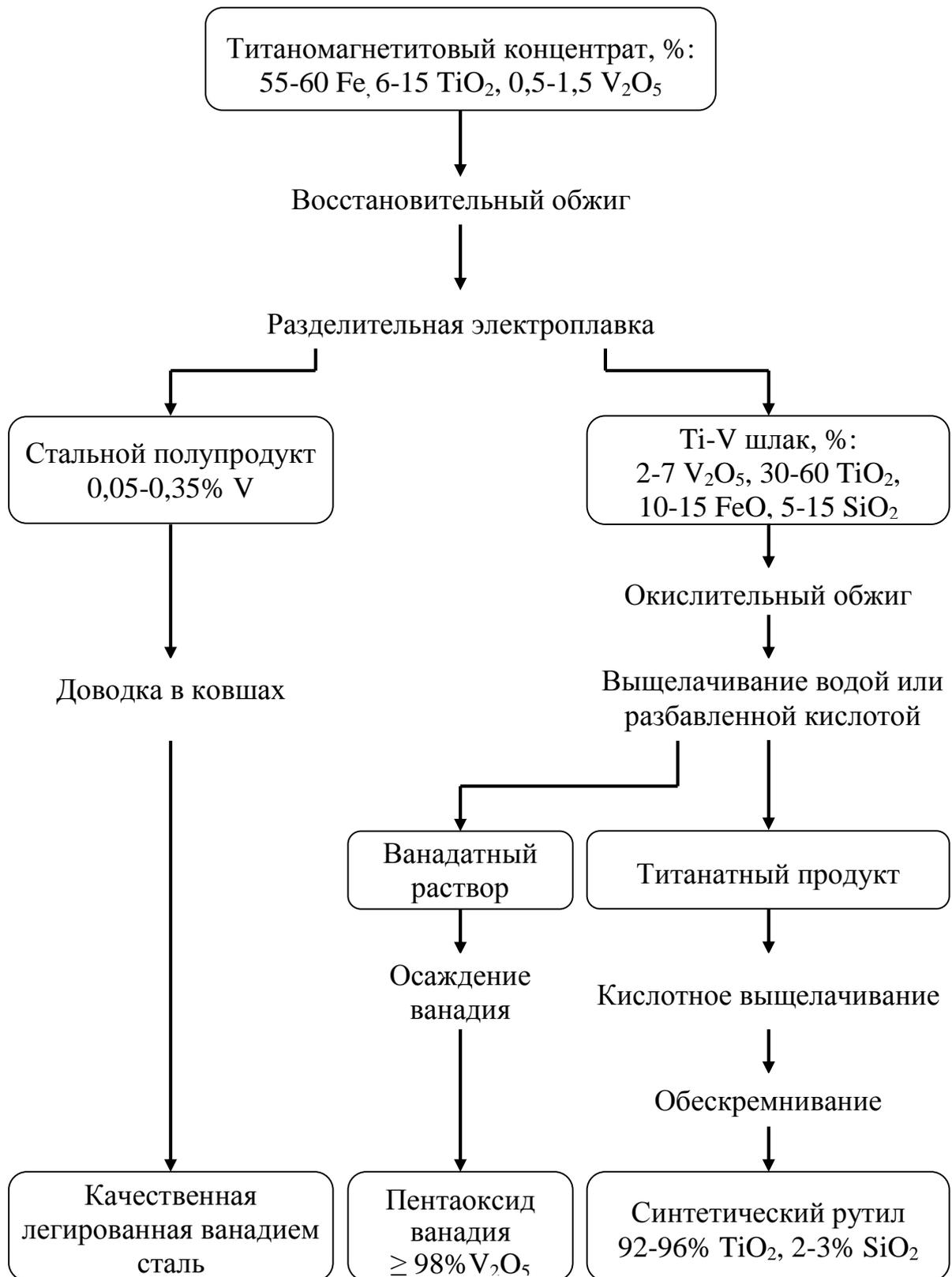


Рисунок 6 –Разработанная в ИМЕТ РАН им. Байкова принципиальная технологическая схема комплексной переработки титаномагнетитовых концентратов с получением качественной стали, пентаоксида ванадия и синтетического рутила.

Таблица 3 — Химический состав титаномагнетитовых концентратов России

Компо- ненты	Содержание компонентов, %						
	Сибирь – зона БАМ			Дальний восток			Кольс- кий п/о
	Большой Сейим	Куранах- ское	Чиней- ское	Халак- тырское	Кокша- ровское	Рейдов- ское	Хибин- ское
Fe _{общ}	64,50	62,50	55,21	57,00	60,80	59,60	57,90
FeO	28,10	31,76	27,38	32,70	24,91	32,80	37,41
Fe ₂ O ₃	61,30	54,17	48,45	44,60	59,18	48,70	41,13
TiO ₂	3,00	7,45	13,08	10,30	8,30	10,10	16,90
V ₂ O ₅	0,89	1,05	1,34	0,65	0,52	0,45	0,49
SiO ₂	2,12	0,24	2,38	2,63	3,17	3,22	1,61
Al ₂ O ₃	2,60	3,00	4,49	3,25	0,71	0,85	0,32
MgO	1,08	0,74	2,07	4,10	1,05	1,74	0,31
CaO	0,35	0,08	0,31	0,19	1,90	0,90	0,20
MnO	0,04	0,25	0,06	0,42	0,25	0,70	1,42
Cr ₂ O ₃	0,01	0,51	0,03	0,22	0,07	н.о.	0,03
(K,Na) ₂ O	0,40	0,43	0,36	0,53	н.о.	0,46	0,25
P ₂ O ₅	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,20	0,10
S	0,09	0,002	0,06	0,012	0,01	н.о.	0,03
Итого	100,00	99,69	100,02	99,62	100,09	100,12	100,20

Согласно работе [66] титаномагнетитовый концентрат, содержащий 64% Fe, 7,6% TiO₂ и 1,6% V₂O₅, окатывают с добавлением 26% углерода (от массы концентрата) и подвергают восстановительной плавке в электропечи. В результате получают чугун и шлак. При этом основное количество ванадия и титан концентрируются в ванадийсодержащем титановом шлаке. Содержание ванадия в чугуне составляет около 0,07%. В дальнейшем титанистый шлак крупностью - 0,2 мм, содержащий около 8% V₂O₅, перерабатывают содовым способом, включающим окислительный обжиг при 950°C в течение часа, водное выщелачивание при 80°C и осаждение в виде поливанадата аммония с последующей прокалкой. При этом остаток от выщелачивания содержит 40-45% TiO₂.

Применение для разделения металлической и шлаковой фаз дорогостоящей электроплавки, а также получение при плавке металлического продукта нестандартного состава создают определенные трудности для реализации этого направления. В последние годы получают развитие методы переработки

железорудного сырья, направленные на прямое получение железа [67]. Особенное внимание уделяется металлизации железорудного сырья в печи с вращающимся подом (карусельная печь). Самой современной технологией прямого восстановления железа углеродом в настоящее время является технология «ITmk3» – Ironmaking Technology Mark Three, разработанная компаниями «MIDREX» и «Kobe Steel» (Япония) (рисунок 7) [68].

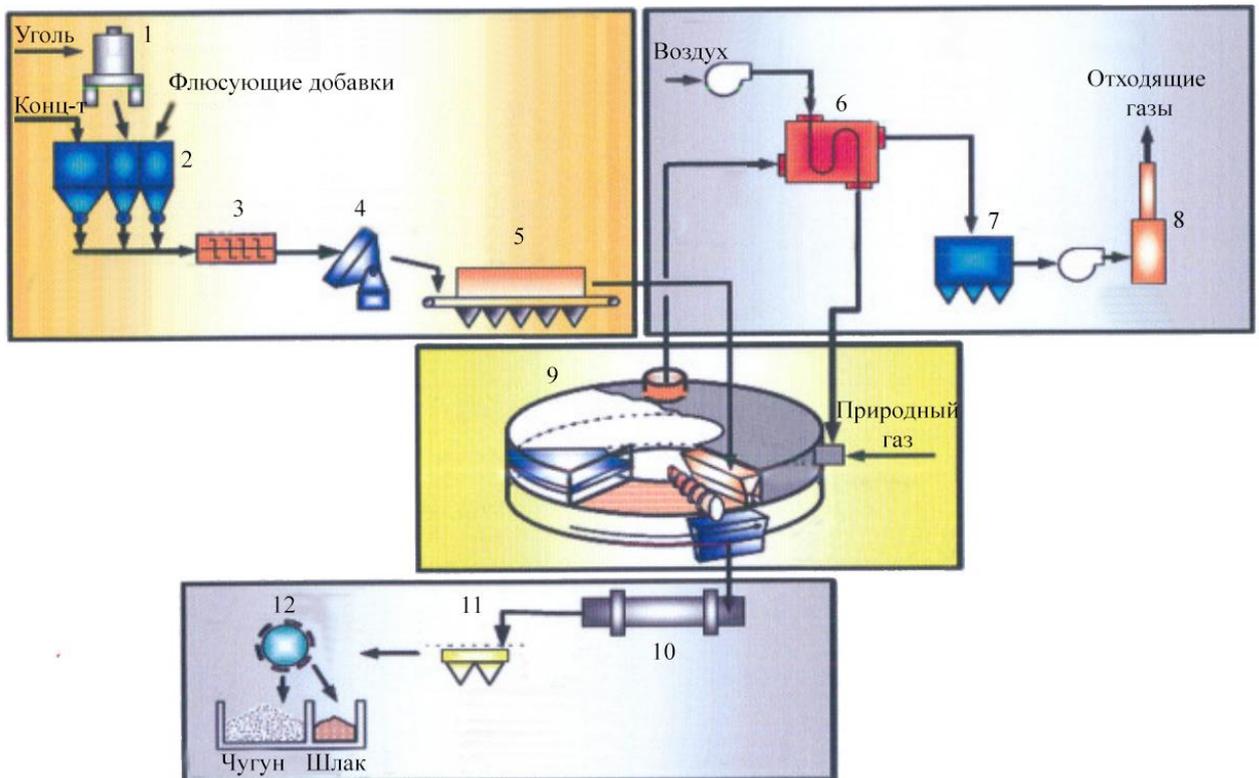


Рисунок 7 – Технологическая схема ITmk3.

- 1 – измельчитель угля, 2 – дозаторы, 3 – смеситель, 4 – окомкователь,
 5 – сушильник, 6 – теплообменник, 7 – рукавный фильтр,
 8 – труба для отходящих газов, 9 – печь с вращающимся подом,
 10 – барабан-охладитель, 11 – грохот, 12 – магнитный сепаратор.

Технология ITmk3 лишена основных недостатков, присущих традиционным методам переработки железорудного сырья. Она позволяет использовать низкокачественную руду и производить высококачественный чугун без применения кокса и агломератов, позволяет значительно снизить капитальные расходы и затраты на эксплуатацию, а также обеспечить существенное сбережение энергии по сравнению с трехступенчатым сталелитейным процессом.

Сущность технологии заключается в том, что окатыши железорудного сырья с углеродсодержащим восстановителем подвергаются обжигу при температуре 1300-1500°C, при которой наряду с металлизацией сырья происходит плавление шлака и металла и их разделение в результате выделения из расплава крупных металлических гранул. Восстановление железа в окатышах протекает достаточно быстро и весь процесс металлизации с образованием гранулированного железа завершается в течение 10-15 мин.

После прохождения горячей зоны расплавленные продукты восстановления несколько охлаждаются и с помощью специального устройства выгружаются из печи. Для отделения шлака и получения чистых железных гранул выгружаемый продукт охлаждают, дробят и подвергают магнитной сепарации. Полученные металлические гранулы являются товарным продуктом, который легко хранить и транспортировать. Его можно перерабатывать в электропечах или в кислородных конвертерах для производства качественной стали.

В последние годы в разных странах ведутся исследования по применению технологии «ITmk3» для переработки титаномагнетитов. Наибольший интерес представляет применение этой технологии с концентрированием ванадия и титана в шлаковой фазе, что позволит исключить потери ванадия с отвальным титанистым шлаком и получить сырье для извлечения ванадия и титана. В Китае были проведены исследования по восстановлению титаномагнетитовой руды Panzhihua по аналогичной технологии [69, 70]. Было показано, что в результате брикетирования, одностадийного восстановления и последующей магнитной сепарации степень восстановления железа в магнитную фракцию составила около 92%, а степень извлечения титана и ванадия в немагнитную фракцию (шлак) достигла 85 и 62%, соответственно. Очевидно, что такие результаты по распределению ванадия и титана между металлом и шлаком являются недостаточно высокими, если речь идет о концентрировании ванадия и титана в шлаковой фазе с последующим их извлечением. Вопрос извлечения ванадия из полученных шлаков не рассматривался.

1.6. Обоснование цели и задач диссертационной работы

На основании вышеизложенного в настоящее время наиболее перспективным направлением для комплексного использования титаномагнетитов является применение процессов прямого получения железа, в частности с использованием печи с вращающимся подом по аналогии с технологией «ITmk3» с целью получения металла и ванадийсодержащего (титанованадиевого) шлака в одну стадию. Эффективность этого направления в значительной степени зависит от успешного решения вопроса селективного гидрометаллургического извлечения ванадия из титанованадиевого шлака. После извлечения ванадия титансодержащий остаток можно перерабатывать по разработанной в ИМЕТ РАН автоклавной технологии с получением высокотитановых продуктов или синтетического рутила – качественного сырья для производств титана и пигментного TiO_2 хлорным способом [63].

Исследования по разработке новых процессов получения металлического железа и ванадийсодержащего титанового шлака из титаномагнетитов в одну стадию и гидрометаллургического извлечения ванадия из титановых шлаков по схеме «окислительный обжиг-выщелачивание» представляют не только практический, но и безусловный научный интерес в области химии и технологии ванадия и титана. Решение поставленных нами задач в указанном направлении позволит существенно повысить эффективность комплексной переработки титаномагнетитовых концентратов по сравнению с традиционными способами.

Для исследований был использован титаномагнетитовый концентрат Куранахского месторождения, которое является единственным разрабатываемым в России титаномагнетитовым месторождением с повышенным содержанием титана. Разработкой этого месторождения занимается компания ООО «Петропавловск-Черная металлургия». При обогащении руды получают богатый по ванадию титаномагнетитовый (около 1 млн т/год) и стандартный ильменитовый концентраты. Помимо этого к разработке готовится ильменит-титаномагнетитовое месторождение Большой Сейим в Амурской области.

Выводы по главе 1

1. На основании анализа литературных источников показано, что технологии переработки титаномагнетитов с извлечением ванадия имеют ряд существенных недостатков. Применение прямого гидрометаллургического извлечения ванадия из концентрата характеризуется большими материальными потоками и не позволяет извлекать железо. Использование коксодоменной схемы ограничено содержанием титана (не более 4%) и имеет низкую сквозную степень извлечения ванадия. Бескоксовая схема отличается высокими энергозатратами из-за большого выхода шлака при электроплавке.

2. Показано, что технология ITmk3 для переработки титаномагнетитового сырья с получением гранулированного железа и комплексного титанованадиевого шлака является наиболее перспективной. Титанованадиевые шлаки, а также процессы их получения и переработки мало изучены, что препятствует развитию направления переработки титаномагнетитов по технологии прямого получения железа.

3. Для решения проблемы извлечения ванадия из комплексных титанованадиевых шлаков требуется исследовать и разработать процесс получения пригодных для дальнейшего извлечения ванадия титанованадиевых шлаков, а также процесс их гидрометаллургической переработки с высокой степенью извлечения ванадия.

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Исходные материалы

Для исследований была использована проба титаномагнетитового концентрата Куранахского месторождения, предоставленная компанией ООО «Петропавловск-Черная металлургия», являющейся владельцем этого месторождения и «Олекминского ГОКа». Данный титаномагнетитовый концентрат содержит, (%): 62,8 Fe_{общ}, 6,14 TiO₂, 1,09 V₂O₅, 3,81 Al₂O₃, 0,58 Cr₂O₃, 0,5 MgO, 0,29 SiO₂, 0,22 MnO, 0,04 P₂O₅, 0,01 S, и относится к высокотитанистым (>4% TiO₂) и высокованадистым (>1% V₂O₅).

В качестве твердого восстановителя для восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата был использован каменный уголь Нерюнгринского месторождения (Якутия), который имеет небольшое содержание серы (0,2% S_{общ}), 17,7% летучих и относительно низкую зольность (10,2%). Состав золы от сжигания этого угля приведен в таблице 4.

Таблица 4 — Химический состав золы каменного угля

Содержание компонентов, %									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃
50,4	31,0	5,4	5,1	1,4	2,03	0,2	0,1	0,5	0,81

В качестве флюсующей добавки при восстановительном обжиге концентрата применялся CaCO₃ марки ЧДА, расход которого изменялся в пределах 0,2-7% от массы концентрата. В некоторых опытах одновременно с CaCO₃ был использован диоксид марганца (MnO₂) марки ЧДА, добавки которого рассчитывались по MnO.

Для выщелачивания полученных шлаков использовали серную кислоту марки ХЧ.

2.2. Восстановительный обжиг титаномагнетитового концентрата

Методика восстановительного обжига с получением титанованадиевого шлака и гранулированного чугуна представлена на рисунке 8. Концентрат,

флюсующие добавки и уголь измельчали до крупности $-0,1$ мм, тщательно смешивали в заданных пропорциях, затем из смеси прессовали брикеты диаметром 15 мм под давлением $100-120$ кПа/см². Масса навески концентрата обычно составляла 10,0 г. Брикет помещали в алундовый тигель и накрывали двойной графитовой крышкой для предотвращения доступа воздуха к образцу. В некоторых специальных опытах на дно тигля помещалась угольная подложка (каменный уголь крупностью 1-2 мм). Тигель помещали в вертикальную трубчатую печь. Обжиг концентрата проводили при температуре $1380-1540^{\circ}\text{C}$. Нагрев от 1000°C до необходимой температуры осуществлялся со скоростью $\sim 50^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Сразу после достижения заданной температуры печь быстро охлаждали до температуры $600-700^{\circ}\text{C}$, тигель с образцом вынимали и охлаждали без доступа воздуха до $50-60^{\circ}\text{C}$. После полного охлаждения определяли общую массу полученного продукта, массу металла и шлаковой фазы.

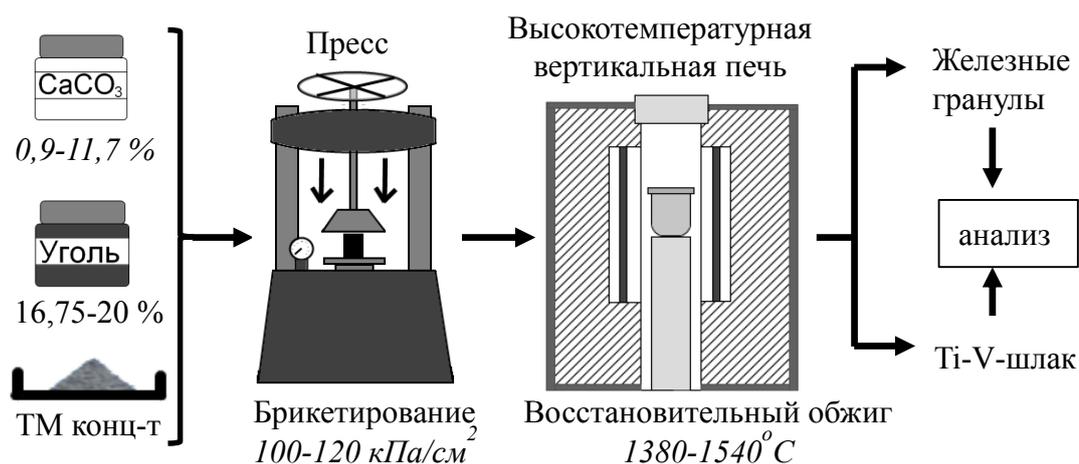


Рисунок 8 – Методика восстановительного обжига с получением титанованадиевого шлака и гранулированного чугуна.

2.3. Окислительный обжиг титанованадиевых шлаков и выщелачивание продуктов обжига

Методика окислительного обжига титанованадиевого шлака и выщелачивания продуктов обжига схематически представлена на рисунке 9. Титанованадиевый шлак, полученный при восстановительном обжиге титаномагнетитового концентрата, измельчали до крупности $-0,1$ мм и с помощью магнита очищали от частиц металлического железа. Навеску массой 2 г помещали в алундовую лодочку и обжигали в лабораторной муфельной печи в интервале

температур 800-1250°C в атмосфере воздуха. Продолжительность обжига изменяли от 15 до 90 мин.

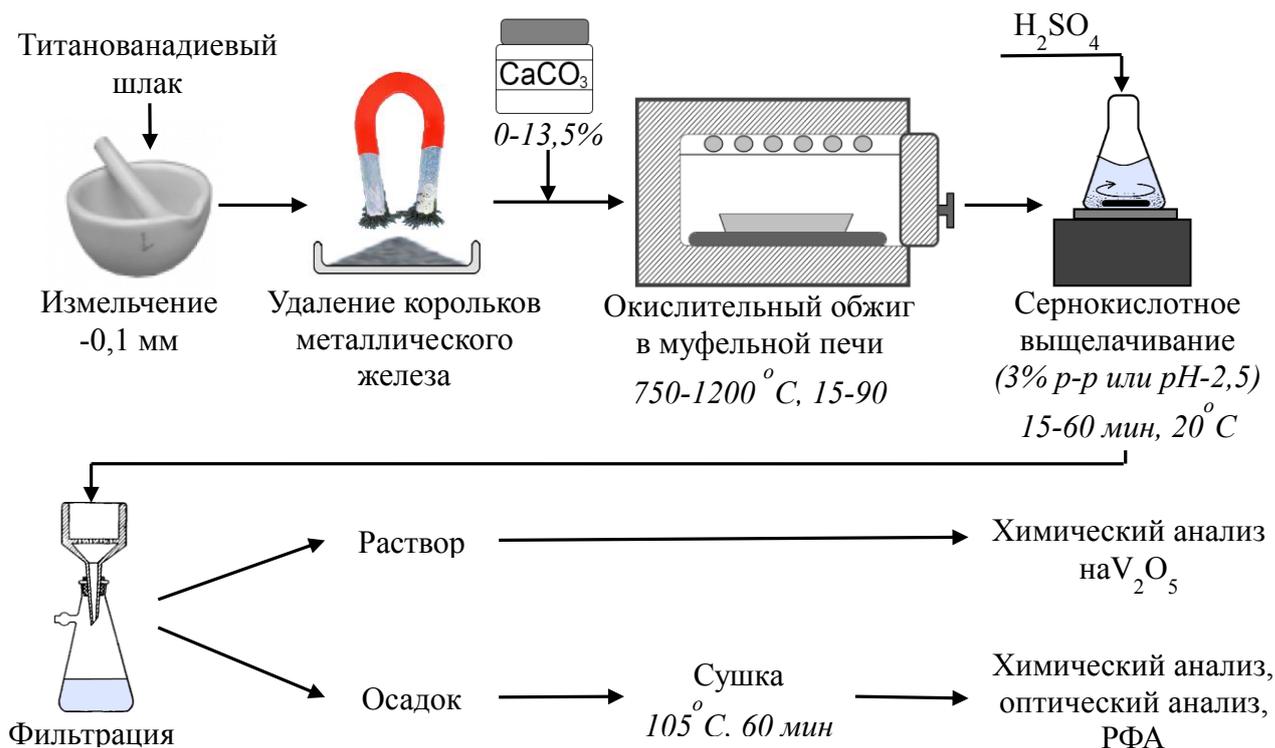


Рисунок 9 – Методика окислительного обжига титанованадиевого шлака и выщелачивания продуктов обжига.

Обоженный шлак после охлаждения выщелачивали 3%-ным раствором серной кислоты (в отдельных случаях при рН 2,5) при отношении Т:Ж = 1:25. Выщелачивание проводили при комнатной температуре в течение 10-60 мин с постоянным перемешиванием на магнитной мешалке. Выщелачивание окисленных шлаков при рН 2,5 проводили на автоматическом титраторе Mettler Toledo T50.

Выбор отношения Т:Ж обусловлен необходимостью создания достаточного количества жидкой фазы для перемешивания. После выщелачивания раствор отделяли от остатка вакуумным фильтрованием. Остаток промывали горячей дистиллированной водой, сушили при 105°C. С помощью рентгенофазового анализа остатков от выщелачивания изучали фазовые превращения и поведение ванадия в условиях обжига в зависимости от параметров процесса. Содержание ванадия в полученном растворе определяли с помощью химического анализа.

Степень извлечения ванадия при выщелачивании рассчитывали по содержанию ванадия в растворе и в исходном шлаке.

2.4. Методы анализа исходных материалов и продуктов их переработки

Фазовый состав титанованадиевых шлаков изучали с применением методов рентгенофазового анализа (РФА) и оптической микроскопии. Межфазное распределение элементов в шлаке изучали с помощью микрозондового анализа. Содержание V_2O_5 и $Fe_{\text{общ}}$ определяли путем химического анализа. Более подробно эти и другие использованные методы анализа представлены ниже.

Рентгенофазовый анализ. Рентгеновскую съемку образцов шлаков проводили на дифрактометре ДРОН-3М ($Cu\ K_{\alpha}$ -излучение). Дифрактометр совмещен с персональным компьютером. Результат съемки образца представляет собой дифрактограмму и таблицу, содержащую номер пика, угол Θ (град.), интенсивность пика (в условных единицах) и межплоскостное расстояние $d(\text{Å})$. Расшифровка полученных данных осуществлялась с помощью базы данных PDF (Powder Diffraction File).

Оптическая микроскопия. Фотографическую съемку шлифов шлаков, приготовленных в полистироле, проводили с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Scope A1 и компьютерной программы Axio Vision.

Микрозондовый анализ. Межфазное распределение элементов изучали на растровом электронном микроскопе JSM-3500, снабженном локальным микроанализатором.

Химический анализ. Содержание ванадия в растворе определяли методом титрования солью Мора, а содержание $Fe_{\text{общ}}$ в шлаке титрованием трилоном-Б с использованием сульфосалициловой кислоты в качестве индикатора [77]. По результатам анализа $Fe_{\text{общ}}$ рассчитывали содержание FeO , принимая, что после магнитной сепарации в шлаке металлическое железо отсутствовало.

Содержание C и S в металле определяли на анализаторе CS-400 фирмы «Лесо» с применением окислительного плавления в керамическом тигле в

индукционной печи с плавнем (смесь вольфрама с оловом) и с последующим измерением содержания углерода и серы в газообразных CO_2 и SO_2 методом инфракрасной абсорбции.

Содержание элементов, в том числе ванадия и хрома, в металлических гранулах определяли методом фотоэлектрического спектрального анализа на атомно-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда SA-2000 (LECO) и атомно-эмиссионном спектрометре LECO GDS 850A (LECO).

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА ТИТАНОМАГNETИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ ГРАНУЛИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗА И ТИТАНОВАНАДИЕВОГО ШЛАКА

При высокотемпературном восстановительном обжиге титаномагнетитового концентрата одновременно с восстановлением железа до металлического состояния происходит разделение металлической и шлаковой фаз на самостоятельные продукты. При этом основной задачей является ограничение восстановления ванадия в металл и сохранение его вместе с титаном в шлаковой фазе. Это напрямую зависит от состава шихты и степени восстановления железа, что определяется количеством твердого восстановителя (угля).

В связи с этим были детально изучены процессы, протекающие при восстановительном обжиге концентрата с флюсовыми добавками CaCO_3 и их влияние на фазовый состав титанованадиевых шлаков, распределение ванадия между металлической и шлаковой фазами, а также между фазами в шлаке [79-85].

3.1. Вещественный состав титаномагнетитового концентрата Куранахского месторождения

По масштабам оруденения Куранахское месторождение ильменит-титаномагнетитовых руд относится к средним. Руды месторождения легкообогатимы. При обогащении получают качественные ильменитовый и титаномагнетитовый концентраты. Получающийся титаномагнетитовый концентрат на 95% состоит собственно из титаномагнетита, остальное – нерудные минералы. В рудах Куранахского месторождения среднее содержание TiO_2 и V_2O_5 составляет 8,5-14,5 и 0,4-0,7%, соответственно. Химический состав титаномагнетитового концентрата приведен в таблице 5. Этот концентрат отличается очень низким содержанием серы и фосфора.

Таблица 5 — Химический состав титаномагнетитового концентрата Куранахского месторождения

Компоненты	Массовая доля, %	Компоненты	Массовая доля, %
Fe общее	62,8	ZnO	0,062
Fe ₂ O ₃	56,3	NiO	0,044
FeO	30,1	P ₂ O ₅	0,044
TiO ₂	6,14	CuO	0,021
Al ₂ O ₃	3,81	Na ₂ O	0,014
V ₂ O ₅	1,09	S	0,013
SiO ₂	0,59	K ₂ O	<0,01
Cr ₂ O ₃	0,58	Pb	<0,01
MgO	0,50	Cd	<0,005
MnO	0,22	П.п.п.	0,66
CaO	<0,1	Сумма:	100,31

Методом оптической микроскопии полированных шлифов концентрата было установлено, что титаномагнетит Куранахского месторождения представляет собой структуру распада с выделением линзовидных (рисунок 10), реже неправильной формы и довольно крупных образований благородной шпинели состава MgO·(Al,Fe)₂O₃. Кроме того, на протравленных соляной кислотой шлифах четко выявилась тонкая структура распада в виде "волокон ткани" (рисунок 11а) или в виде мельчайшего пластинчатого распада под углом 60° (рисунок 11б). Вокруг линз из шпинели видны непротравившиеся (светлые) участки, но чаще, наоборот, протравившаяся темная фаза. Чередование этих фаз и образует мельчайшую сетку титаномагнетита. Это, видимо, магнетит-ульвошпинелевый распад (светлое – магнетит, темное – ульвошпинель).

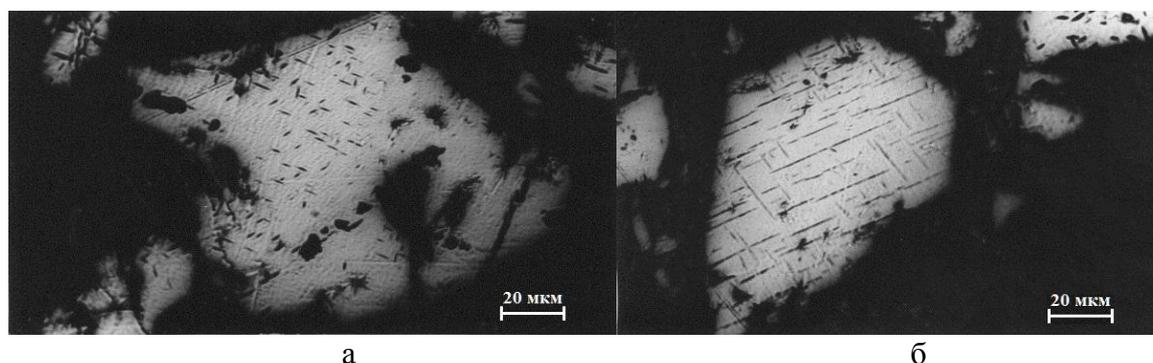
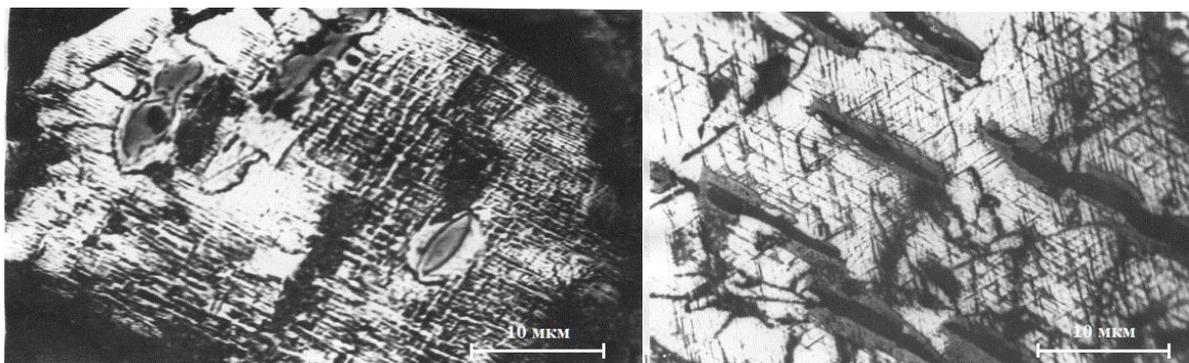


Рисунок 10 – Линзовидные (а) и пластинчатые (б) выделения шпинели в зерне титаномагнетита.



а

б

Рисунок 11 – Ульвошпинель-магнетитовый распад титаномagnetита: а) в виде «волокон ткани»; б) пластинчатый распад. Черное – шпинель, светлое – магнетит, серое – ульвошпинель. Травлено в HCl.

Для идентификации линзовидных выделений титаномagnetит был растворен в соляной кислоте (1:1). Данные РФА полученного после растворения остатка подтвердили, что это шпинель. Ее содержание в титаномagnetите около 3%.

Согласно полученным результатам титаномagnetит Куранахского месторождения представляет собой магнетитовый твердый раствор с ванадием и хромом, содержащий включения шпинели $[MgO \cdot (Al, Fe)_2O_3]$ и ульвошпинели $(2FeO \cdot TiO_2)$, которые являются продуктами распада твердого раствора, образовавшимися в результате выпадения из исходного твердого раствора части растворенного в нем вещества. Кроме этих фаз титаномagnetит содержит около 15% гематита, образовавшегося в результате окисления магнетита, который располагается по трещинам и по границам зерен.

3.2. Изучение условий восстановительного обжига титаномagnetитового концентрата и распределение ванадия между металлической и шлаковой фазами

В результате предварительных исследований было установлено, что разделение металлической и шлаковой фаз при восстановительном обжиге происходит при температуре около $1535^{\circ}C$ и расходе угля не менее 16% от массы концентрата. В связи с этим в исследованиях расход угля изменяли в пределах от 16,75 до 20%. Для снижения температуры плавления, уменьшения вязкости шлака, улучшения условий коагуляции применялась флюсующая добавка $CaCO_3$ [86].

Присутствие CaO в системе также способствует ограничению перехода серы в металл [87]. При высоких температурах помимо кремнезема, диоксид титана тоже интенсивно связывается с CaO, образуя CaTiO₃, что приводит к некоторому увеличению расхода кальцийсодержащей добавки. Поэтому при использовании титаномагнетитового концентрата количество вводимых кальцийсодержащих добавок по отношению к SiO₂ значительно выше, чем при использовании рядового железорудного концентрата. Расход CaCO₃ изменялся в пределах от 0,9 до 11,7% от массы концентрата, а массовое отношение CaO/SiO₂ в шлаке – в пределах от 0,3 до 4,0.

Результаты исследований восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата представлены в таблице 6. Введение добавки CaCO₃ при восстановительном обжиге титаномагнетитового концентрата приводит к изменению термофизических свойств шлаковой фазы. При добавлении 0,9-2,5% CaCO₃, т.е. при низких массовых отношениях CaO/SiO₂ (0,3-0,95), существенно снижается вязкость шлака. Это по-разному влияет на условия восстановительного обжига концентрата. Так, при добавлении от 0,9 до 1,75% CaCO₃ уменьшение вязкости шлака создает благоприятные условия для коагуляции и слияния металлических частиц железа с образованием монолитных гранул. При введении 2,5% CaCO₃ текучесть шлаковой фазы сильно возрастает, и она быстро отделяется от металлического железа. В результате при отсутствии необходимого количества жидкой шлаковой фазы в условиях металлизации процесс слияния частиц металлического железа не идет до конца, и металлическая фаза образует пористую крицеобразную массу, а не монолитные гранулы. Дальнейшее увеличение количества CaCO₃ до 3,5% (CaO/SiO₂ = 1,25) и выше благоприятно влияет на процесс металлизации с получением железных гранул. Текучесть шлака относительно уменьшается, и улучшаются условия коагуляции и слияния восстановленного металлического железа до монолитных образований. Увеличение содержания CaCO₃ более 10% (CaO/SiO₂ = 3,5) приводит к некоторому ухудшению качества железных гранул, т.к. в них при этом остаются тонкодисперсные включения шлака. Вероятно, это связано с повышением

температуры плавления шлака из-за формирования в нем при повышенных содержаниях CaO высокотемпературных фаз, в частности, перовскита. Следует отметить, что при добавлении более 10% CaCO₃ весь TiO₂ в шлаке связывается с CaO с образованием перовскита.

Таблица 6 — Результаты восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата

№	Добавки, % _{масс}		CaO/SiO ₂	Содержание FeO в шлаке, %	Содержание в металле, %		Извлечение ванадия в шлак, %
	Уголь	CaCO ₃			С	V	
1	16,75	11,7	4,2	16,65	0,010	0,007	99,3
2	16,75	7,0	2,6	19,11	0,011	0,009	99,1
3	16,75	3,5	1,4	23,73	0,014	0,006	99,4
4	17,00	1,75	0,8	29,80	0,014	0,012	98,8
5	17,00	0,9	0,5	32,32	0,012	0,014	98,6
6	17,25	0,9	0,5	24,29	0,016	0,019	98,1
7	18,00	7,0	2,5	17,88	0,019	0,018	98,2
8	18,50	7,0	2,4	13,56	0,023	0,025	97,6
9	18,75	7,0	2,4	11,32	0,041	0,037	96,3
10	19,00	7,0	2,4	8,29	0,062	0,055	94,6
11	19,50	7,0	2,4	5,80	0,141	0,202	79,3
12	20,00	7,0	2,3	5,01	0,276	0,227	76,6

При умеренных добавках CaCO₃ (7% от массы концентрата) с увеличением расхода угля с 16,75 до 19,0% содержание FeO в шлаке постепенно уменьшается с 19,1 до 8,3%. Одновременно увеличивается содержание углерода в металле с 0,011 до 0,062%. В этих условиях восстановление ванадия в железо незначительное, поэтому практически весь ванадий (94,6-99,1%) концентрируется в шлаковой фазе (таблица 6). Однако увеличение расхода угля наряду со снижением содержания железа в шлаке способствует некоторому росту температуры плавления шлака. Уже при 18%-ном содержании FeO в шлаке разделение металлической и шлаковой фаз при температуре 1535°C затруднительно.

Дальнейшее увеличение расхода угля с 19,0 до 20% приводит к заметному уменьшению содержания FeO (с 8,3 до 5,0%) в шлаке и увеличению содержания углерода (с 0,062 до 0,276%) в металле. При этом начинается интенсивное

восстановление ванадия в металлическое железо. Так, при содержании 5,0 и 5,8% FeO в шлаке извлечение ванадия в шлак снижается до 76,6 и 79,3%, соответственно. На рисунке 12 представлены зависимости степени извлечения ванадия и хрома из концентрата в шлак, а железа в металл от содержания FeO в шлаке.

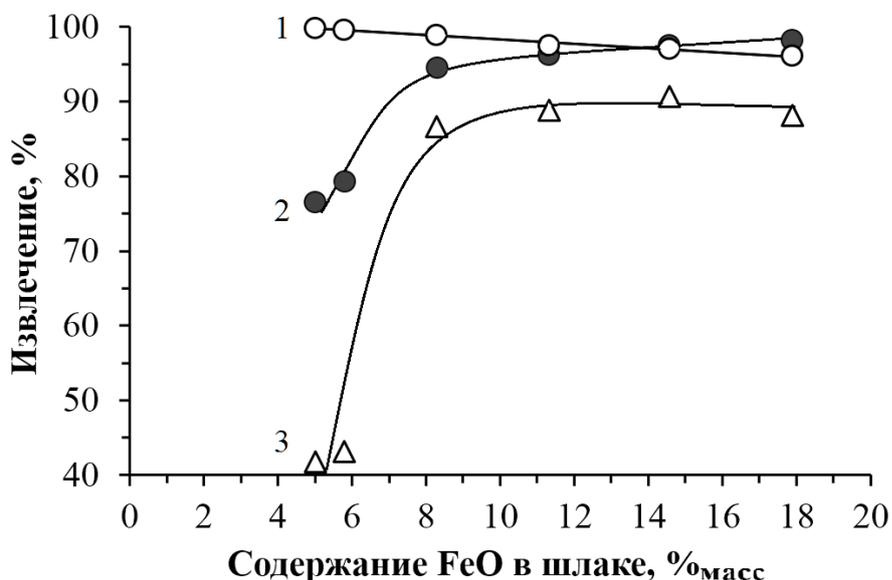


Рисунок 12 – Влияние содержания FeO в шлаке на извлечение Fe из титаномагнетитового концентрата в металл (1), V₂O₅ (2) и Cr₂O₃ (3) в шлак.

В связи с тем, что титаномагнетитовый концентрат Куранахского месторождения отличается повышенным содержанием хрома (0,58% Cr₂O₃), было исследовано его поведение в условиях восстановительного обжига. Установлено, что с увеличением содержания углерода в железе увеличивается степень восстановления хрома из концентрата в металлическое железо (рисунок 12). 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 его в титаномагнетитовом концентрате. При содержании в шлаке FeO в пределах 5,0-5,8% степень извлечения хрома в железные гранулы составляет около 60%, в то время как извлечение ванадия не превышает 20-24%. Повышение содержания FeO в шлаке до 8% и выше резко снижает степень восстановления, как ванадия (до 5%), так и хрома (около 10%).

В таблице 7 представлено изменение химического состава металлического продукта в рассматриваемых условиях восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата. Металлический продукт является низкокремнистым (0,01-0,1% Si) и низкоуглеродистым (0,01-0,3% C). В нем также присутствуют в незначительном количестве марганец, титан и др. Их содержание обычно не превышает 0,01-0,1%. В некоторых случаях повышенные значения по титану и кремнию связаны с присутствием в металле шлаковых включений. Содержание вредных для стали примесей – серы и фосфора, находится в пределах 0,05-0,07 и 0,01-0,06%, соответственно.

Таблица 7 — Химические составы железных гранул, полученных при восстановительном обжиге титаномагнетитового концентрата

№	Содержание элементов, %								
	C	S	P	Si	Mn	Ni	Ti	Cr	V
1	0,012	0,068	0,005	<0,010	<0,010	0,063	0,012	0,057	0,007
2	0,011	0,059	0,006	<0,010	<0,010	0,095	0,021	0,061	0,009
3	0,014	0,061	0,007	<0,010	<0,010	0,066	0,013	0,061	0,006
6	0,018	0,062	0,012	<0,010	<0,010	0,070	<0,005	0,063	0,019
7	0,019	0,056	0,011	<0,010	<0,010	0,067	<0,005	0,079	0,018
8	0,023	0,059	0,034	0,145*	<0,010	0,071	0,210*	0,061	0,025
10	0,062	0,071	0,057	0,296*	<0,010	0,087	0,587*	0,086	0,055
11	0,141	0,045	0,006	0,029	<0,050	0,071	0,030	0,380	0,202
12	0,276	0,048	0,008	0,008	<0,050	0,067	0,007	0,367	0,227

*Повышенное содержание кремния и титана в отдельных образцах металла связано с включениями шлака.

Полученные результаты показали, что процесс восстановительного обжига будет наиболее эффективным при содержании FeO в шлаке 8-14%. В этих условиях извлечение железа в металлические гранулы составляет 93-99%, а практически весь ванадий (94,6-99,1%) концентрируется в шлаковой фазе.

Вторым основным продуктом восстановительного обжига является титанованадиевый шлак, который может служить комплексным сырьем для последующего извлечения ванадия и титана. Выход шлака составляет 20-25% от

массы концентрата, или 35-45% от массы получаемого металла, содержание V_2O_5 в нем находится в пределах 3,5-5%.

Известно, что условия, необходимые для максимального селективного извлечения ванадия из шлаков гидрометаллургическим способом, определяются формой нахождения в них ванадия. В связи с этим были детально исследованы фазовые составы шлаков и межфазное распределение в них ванадия.

3.3. Изучение фазового состава титанованадиевых шлаков

Химические составы титанованадиевых шлаков, полученных при восстановительном обжиге титаномагнетитового концентрата, приведены в таблице 8. Содержание V_2O_5 в них колеблется от 3,5 до 4,9%. Различное содержание CaO в шлаках обусловлено введением различного количества флюсующей добавки $CaCO_3$, а содержание FeO – расходом твердого восстановителя. Таким образом, можно выделить две серии шлаков. Шлаки первой серии (№ 1-5) отличаются содержанием CaO , второй (№2, № 7-12) – содержанием FeO .

По результатам РФА и оптической микроскопии было установлено, что количество восстановителя и флюсующей добавки $CaCO_3$ оказывают значительное влияние на формирование фазового состава шлаков. Основными фазами шлаков являются перовскит, аносовит, шпинелиды, ульвошпинель, стекло, а также новая, ранее неизвестная фаза – алюмотитанат кальция сложного состава. Снижение количества угля приводит к увеличению содержания FeO в шлаке, и, следовательно, к увеличению содержания железосодержащих фаз, в частности, аносовита и шпинелидов. При небольших количествах $CaCO_3$ кальций концентрируется в стекле. При значительных количествах CaO его избыток связывается с TiO_2 в титансодержащие фазы – алюмотитанат кальция и перовскит.

Таблица 8 — Химические составы исследуемых титанованадиевых шлаков

№	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

3.3.1. Влияние содержания CaO на фазовый состав шлаков

Влияние содержания CaO (от 3,4% до 26,3%) на фазовый состав шлаков изучено на шлаках №1-5. Шлаки этой серии отличаются высоким содержанием FeO (16-32%).

Установлено, что в шлаках с низким содержанием CaO (3-4%) основными фазами являются аносовит, состав которого можно представить общей формулой $[(Fe,Mg)O \cdot 2TiO_2] \cdot [(Ti,Al,V,Cr)_2O_3 \cdot TiO_2]$, шпинелиды титана и алюминия и стекловидная фаза (рисунок 13). Наблюдается выделение трех видов шпинелей: Al-V-Cr-шпинель – $(Fe,Mg)(Al,V,Cr)_2O_4$, Al-V-Ti шпинель – $(Fe,Mg)(Al,V)_2O_4 \cdot (Fe,Mg)_2TiO_4$ и ульвошпинель – $(Fe,Mg)_2TiO_4$. Первые две шпинели из-за близости рентгеновских и оптических характеристик в дальнейшем рассматривались как одна. Повышение содержания CaO приводит к образованию

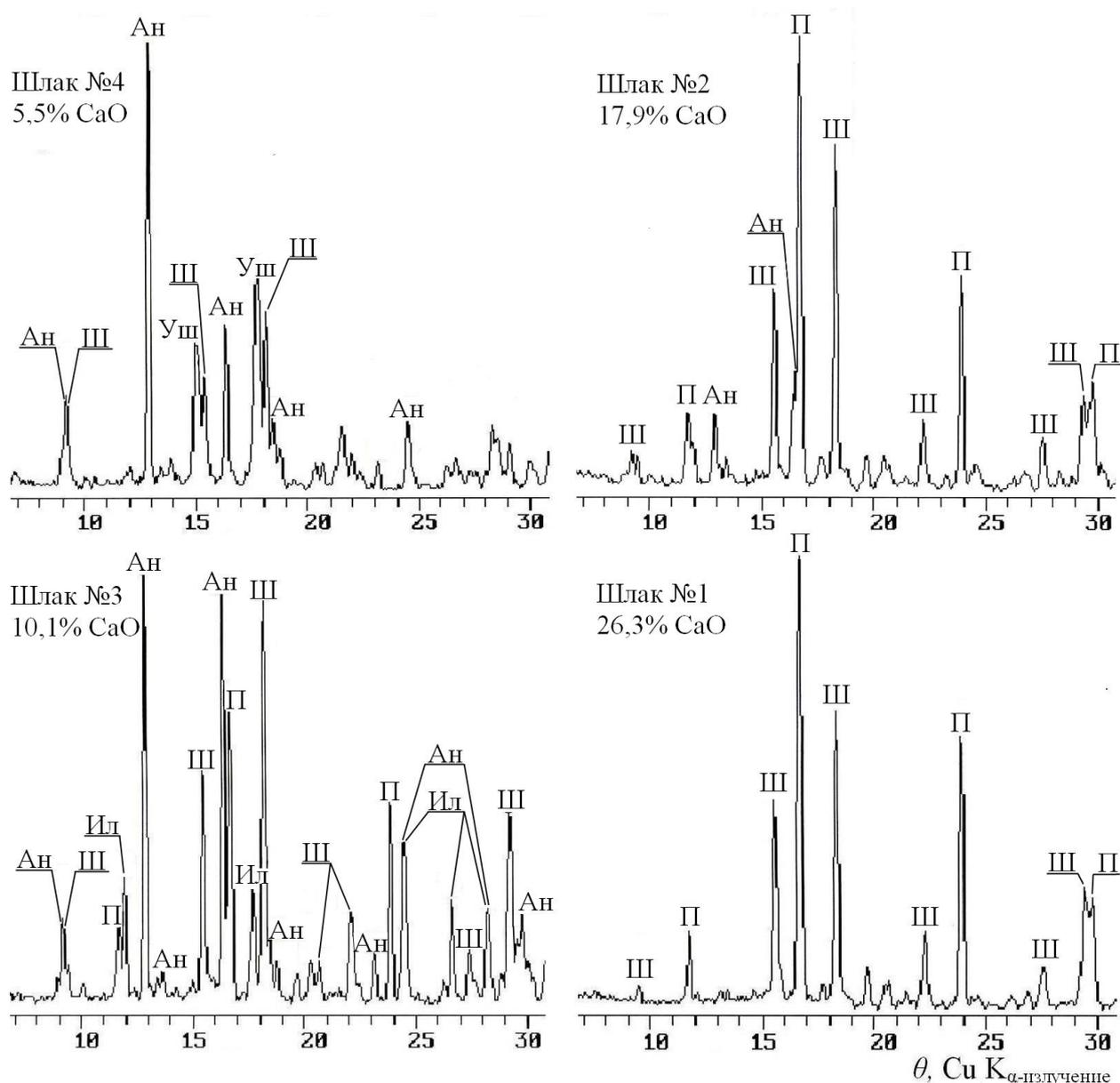


Рисунок 13 – Дифрактограммы шлаков, полученных при различных содержаниях CaO. Ш – шпинель, Ан – аносовит, П – перовскит, УШ – ульвошпинель, Ил – ильменит.

титансодержащей фазы перовскита (CaTiO_3) и к увеличению ее доли. Согласно работе [63], это связано с тем, что по мере повышения содержания CaO в системе в первую очередь происходит насыщение стекла ионами кальция, а затем – формирование титансодержащей фазы – перовскита. При этом доля аносовита постепенно уменьшается, и при содержании $\text{CaO} \geq 25\%$ он уже не обнаруживается. С ростом количества CaO количество ульвошпинели также резко падает в

результате связывания TiO_2 с CaO в CaTiO_3 . Количество шпинели меняется незначительно.

По данным оптической микроскопии (рисунок 14) аносовит в шлаках кристаллизуется в виде светлых длинных призматических кристаллов, перовскит образует кубические кристаллы, ульвошпинель имеет розовый оттенок и выделяется вокруг шпинели темного цвета. В шлаках присутствует небольшое количество ильменита в виде длинных игольчатых кристаллов. Связующей фазой шлака является стекло.

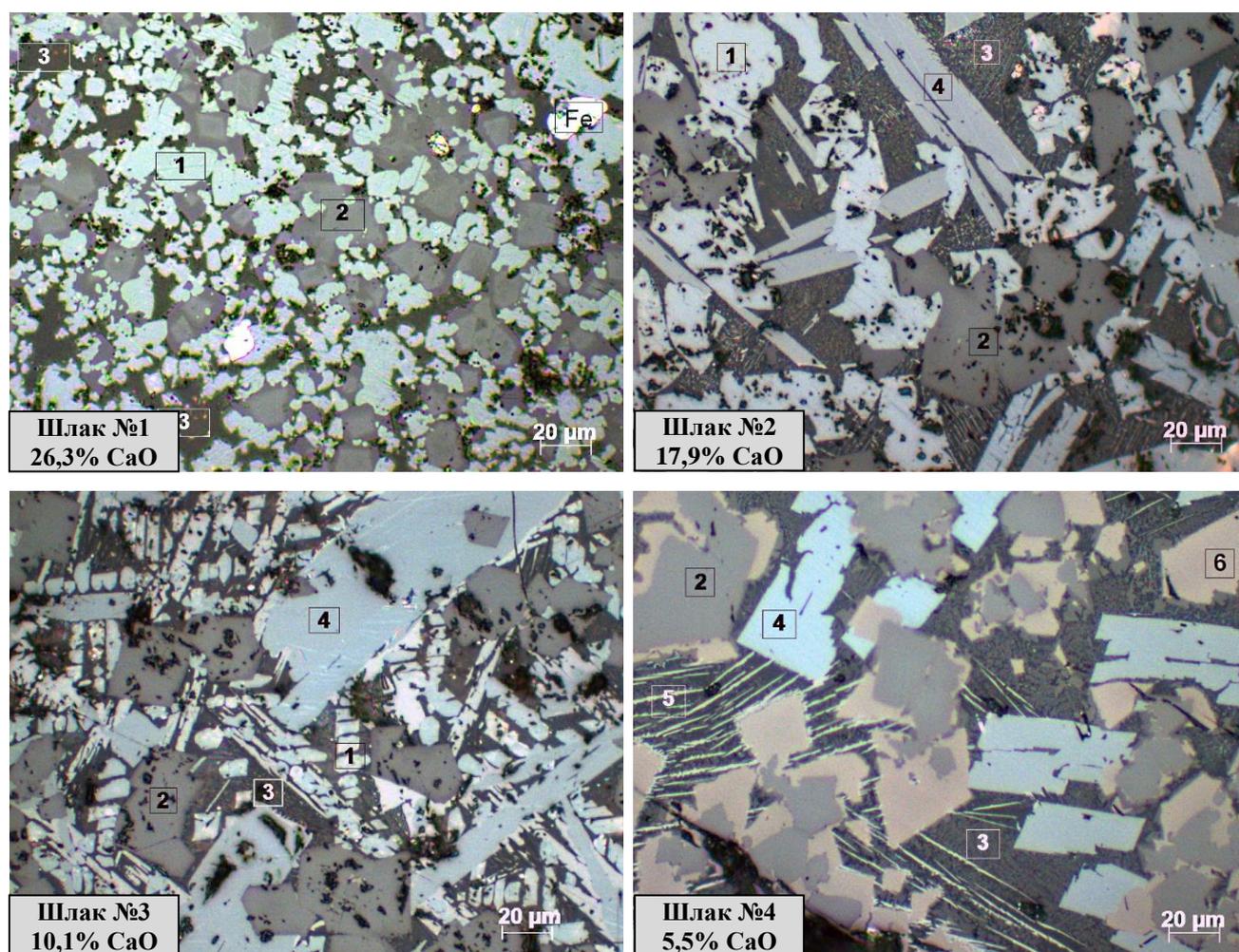


Рисунок 14 – Микроструктуры титанованадиевых шлаков с различным содержанием CaO . 1- перовскит, 2-шпинель,3-стекло,4 – аносовит,5-ильменит,6- ульвошпинель, Fe- королек железа.

Изучение межфазного распределения элементов в шлаках первой группы показало, что ванадий присутствует во всех кристаллических фазах (таблица 9), но

наибольшее его количество содержится в аносовите (до 9% V_2O_5) и шпинельной фазе (до 14% V_2O_5), в которых он присутствует в виде ионов V^{3+} . В небольшом количестве (до 4% V_2O_5) ванадий присутствует в перовските $Ca(Ti,V)O_3$, в котором он находится в виде ионов V^{4+} , изоморфно замещая ионы Ti^{4+} . В стекловидной фазе ванадий практически отсутствует, т.к. в железо- и кальцийсодержащих силикатных фазах он не растворяется [63, 88].

Таблица 9 — Межфазное распределение элементов в титанованадиевых шлаках с различным содержанием CaO

№ шл ака	Содерж. в шлаке, %		Фаза 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	3,4	32,3	Ано- совит	14,7	1,9	-	0,3	6,1	0,9	67,6	8,7	0,7	-
4	5,5	29,8		16,2	2,9	-	0,4	4,9	0,9	69,0	5,1	-	-
3	10,1	23,7		14,5	2,6	0,5	-	6,0	-	65,3	8,6	-	-
2	17,9	19,1		18,3	1,3	0,7	1,6	6,2	2,1	63,4	3,5	-	-
5	3,4	32,3	Al-Cr-V шпи- нель	28,2	5,1	0,5	0,7	22,6	1,7	10,6	13,4	10,7	-
4	5,5	29,8		29,8	6,1	0,7	0,6	26,7	1,0	8,5	13,7	9,1	-
3	10,1	23,7		25,3	7,7	1,0	0,4	28,8	-	5,8	11,4	12,8	-
2	17,9	19,1		22,6	7,7	1,1	1,0	25,2	0,8	5,0	13,6	16,9	-
1	26,3	16,7		22,4	8,7	1,0	2,0	27,5	-	3,7	10,8	20,0	-
2	17,9	19,1	Al-Ti-V шпи- нель	30,4	4,4	1,2	2,1	36,9	2,1	6,6	7,7	-	-
1	26,3	16,7		30,0	6,6	1,3	2,3	37,7	1,4	2,8	9,7	2,8	-
5	3,4	32,3	Ульвош пинель	47,0	1,2	1,4	0,9	8,1	1,4	29,9	2,6	1,1	-
4	5,5	29,8		47,9	1,9	1,1	2,6	7,8	5,2	30,6	1,8	-	-
5	3,4	32,3	Стекло	16,9	0,7	0,7	16,8	13,0	30,0	15,2	-	-	0,8
4	5,5	29,8		13,4	1,0	0,4	20,2	13,6	32,3	14,0	-	-	1,3
3	10,1	23,7		11,0	-	0,6	18,0	18,5	34,0	11,5	-	-	1,2
2	17,9	19,1		13,3	0,7	0,8	16,7	18,5	32,1	13,1	-	-	-
1	26,3	16,7		19,8	-	0,7	28,2	12,9	28,8	5,8	-	-	1,1
6	3,8	24,3	Ильме- нит	38,7	-	1,56	-	-	-	59,7	-	-	-
3	10,1	23,7		37,3	1,1	0,2	0,8	1,6	2,1	48,4	1,2	-	-
3	10,1	23,7	Перов- скит	4,7	-	0,7	34,5	3,4	3,7	51,5	-	-	-
2	17,9	19,1		2,1	-	-	38,6	1,3	-	56,3	1,3	-	-
1	26,3	16,7		1,3	-	-	40,5	1,3	-	52,4	3,9	0,5	-

Изменение фазового состава шлаков, связанное с содержанием CaO, существенно влияет на межфазное распределение элементов в шлаке. С

увеличением содержания CaO в шлаке уменьшается количество ванадийсодержащих аносовита и ульвошпинели, что приводит к перераспределению ванадия между шлаковыми фазами. В данных условиях увеличивается количество перовскита и содержание ванадия в нем. В отсутствие аносовита ванадий распределяется между перовскитом и шпинелидами. Так, при увеличении содержания CaO в шлаке с 10 до 26% концентрация ванадия в перовските увеличивается до 4%, что соответствует примерно 35% ванадия, содержащегося в шлаке, остальные 65% ванадия концентрируются в шпинелидах.

3.3.2. Влияние содержания FeO на фазовый состав шлаков

Шлаки этой серии (№ 2, 7-12 в таблице 8) отличаются содержанием FeO, которое изменяется с 5 до 19%. Содержание CaO при этом составляет 18-20% ($\text{CaO/SiO}_2 = 2,3-2,6$), что соответствует условиям получения качественных железных гранул при металлизации титаномагнетитового концентрата. Важно отметить, что с уменьшением содержания железа в шлаке также уменьшается извлечение ванадия в шлак. Это связано с одновременным восстановлением части ванадия вместе с железом в металлическую фазу при восстановительном обжиге.

Дифрактограммы рассматриваемых шлаков (рисунок 15) показывают, что в шлаках, содержащих 17,9-19,1% FeO, основными кристаллическими фазами являются перовскит, Al-V-Cr-шпинели $(\text{Fe,Mg})(\text{Al,V,Cr})_2\text{O}_4$ и ульвошпинель. В небольшом количестве присутствует ильменит FeTiO_3 . В шлаках, содержащих 13,6% и менее FeO, количество шпинели уменьшается, но появляются в небольшом количестве аносовит и новая неизвестная кристаллическая фаза – алюмотитанат кальция сложного состава.

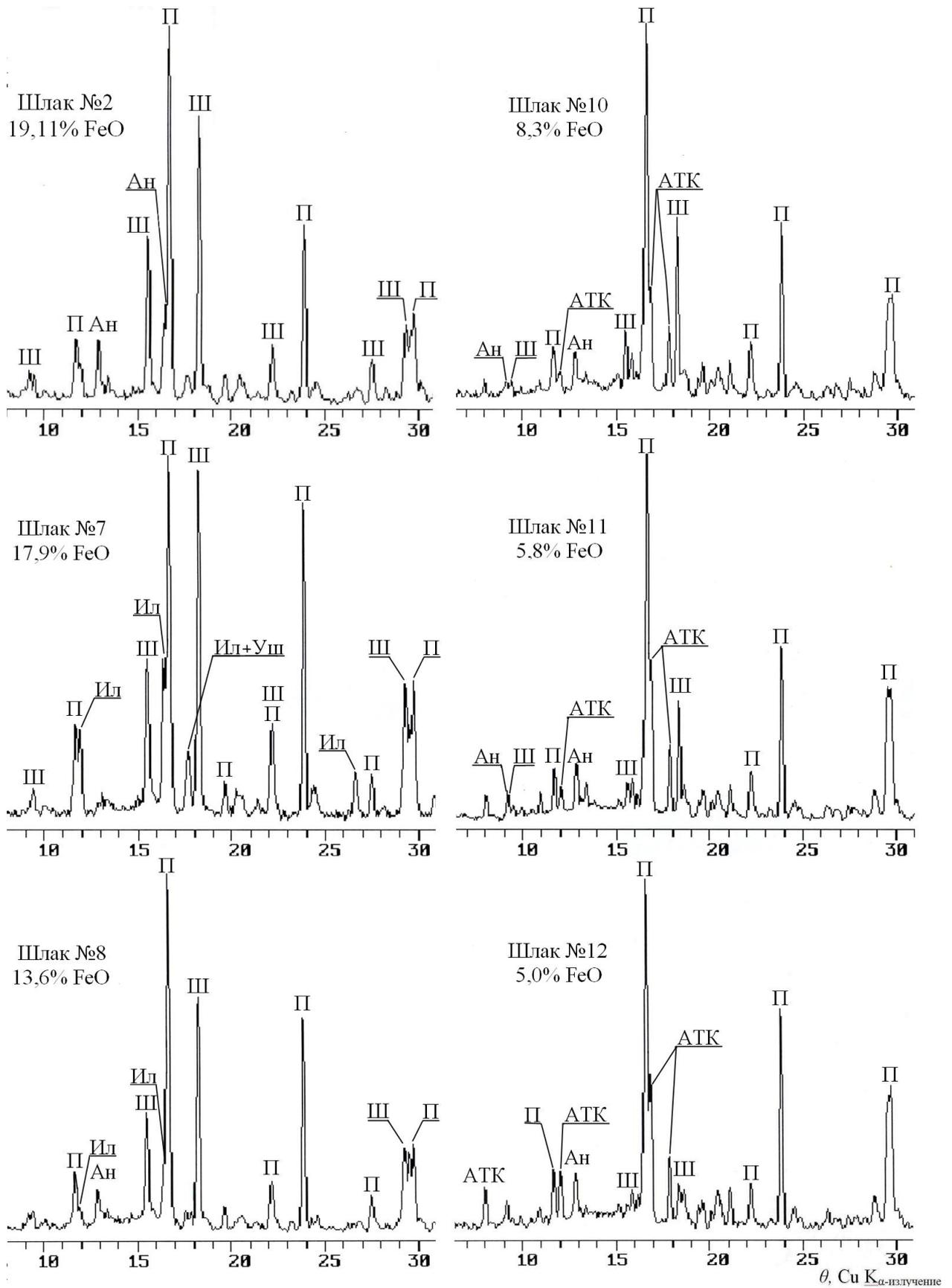


Рисунок 15 – Дифрактограммы титанованадиевых шлаков с различным содержанием FeO. Ш – шпинель, П – перовскит, Ан – аносвит, Ил – ильменит, Уш – ульвошпинель, АТК – алюмотитанат кальция.

На основании данных РФА и микронзондового анализа были рассчитаны мольные количества оксидов, образующих обнаруженный алюмотитанат кальция сложного состава. Химический состав этой фазы может быть представлен следующим образом: $8\text{CaO} \cdot 5\text{MgO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 18\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{VO}_2 \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$. Анализ дифрактограмм шлаков, в которых присутствует эта кристаллическая фаза, позволил выделить ее дифракционные пики, среди которых самыми сильными являются следующие: 3,70 (40), 2,66 (100) и 1,56 (50) (в скобках указаны относительные интенсивности этих пиков). Идентифицировать данную фазу не удалось, т.к. в базе данных PDF (2000 г.) подобной фазы не найдено. Однако, она близка к описанному ранее «коричневому» минералу байковиту, обнаруженному еще в 50-х годах XX века при изучении фазового состава силикатных титановых шлаков [89]. В настоящей работе эта новая кристаллическая фаза названа сложным алюмотитанатом кальция. Для точной идентификации с описанием состава и структуры данной фазы требуются дополнительные детальные исследования.

Микроструктуры шлаков № 2, 7, 8, 10-12 представлены на рисунке 16. Они расположены по мере уменьшения содержания FeO в шлаке при одинаковом содержании CaO. Во всех шлаках основной фазой является перовскит, образующий или крупные отдельные зерна, или более мелкие зерна, выстроенные в цепочки. В меньшем количестве присутствуют аносовит в виде длиннопризматических кристаллов и шпинелиды различного состава, образующие крупные зерна кубического габитуса. Кроме этих фаз в шлаках, содержащих 13,6% FeO и меньше, присутствует алюмотитанат кальция, образующий также длиннопризматические иногда выгнутые кристаллы, размеры которых увеличиваются с уменьшением содержания FeO в шлаке. Все описанные фазы находятся в стекле, в котором присутствует еще одна кристаллическая фаза – ильменит, образующий очень тонкие игольчатые кристаллы.

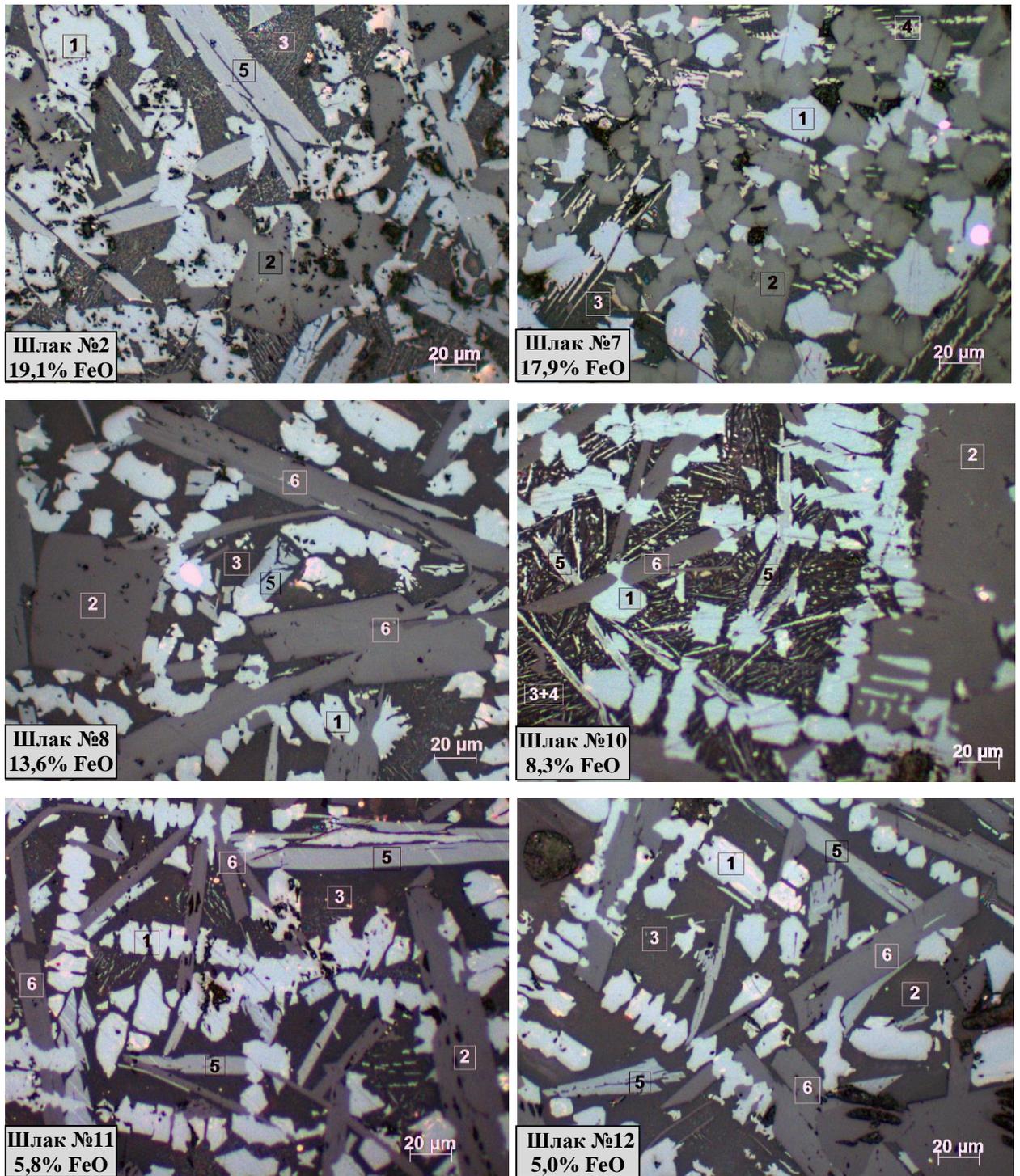


Рисунок 16 – Микроструктуры титанованадиевых шлаков с различным содержанием FeO. 1- перовскит, 2 – шпинель, 3 – стекло, 4 – ильменит, 5 – аносовит, 6 – алюмотитанат кальция.

Результаты изучения межфазового распределения элементов (таблица 10) показывают, что в рассматриваемых шлаках наибольшее количество ванадия сосредоточено в Al-Cr-V-шпинели (10-18% V_2O_5), алюмотитанате кальция (7-11% V_2O_5) и аносовите (3,5-13% V_2O_5). Причем с уменьшением в шлаке содержания железа одновременно увеличивается содержание ванадия в аносовите с 6 до 10-13%. В перовските содержание V_2O_5 не превышает 4%, в ильмените – 1,2%.

Снижение 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%. Это влияет на параметры кристаллической решетки этой фазы, а именно, с уменьшением содержания железа межплоскостные расстояния алюмотитаната кальция на дифрактограммах смещаются в сторону больших углов (с 2,70 до 2,66 Å). Содержание двухвалентных катионов Mn и Mg возрастает, т.к. они замещают позиции катионов Fe^{2+} в кристаллической решетке аносовита и шпинелей (как основных железосодержащих фаз).

Таким образом, в рассматриваемых титанованадиевых шлаках основными ванадийсодержащими фазами являются аносовит, шпинели и алюмотитанат кальция сложного состава. В небольшом количестве ванадий присутствует в перовските (до 4% V_2O_5) и ильмените (около 1% V_2O_5). В стекловидной фазе ванадий отсутствует.

Таблица 10 — 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	Шпигель - 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	Ульвошпигель	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 кальция	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	-

Выводы по главе 3

1. Исследован процесс восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата Куранахского месторождения с флюсующей добавкой CaCO_3 с одновременным прямым получением металлического железа и титанованадиевого шлака. Установлены закономерности распределения ванадия между металлической и шлаковой фазами. Показано, что при содержании в шлаке 8-14% FeO практически весь ванадий (95-99,4%) концентрируется в шлаковой фазе, при этом 93-99% железа переходит в металлическую фазу.

2. Изучен химический состав металлического железа. Показано, что при восстановительном обжиге титаномагнетитового концентрата получается низкокремнистый (0,01-0,1% Si) и низкоуглеродистый (0,01-0,3% C) металлический продукт. Содержание вредных для стали примесей – серы и фосфора, находится в пределах 0,05-0,07% и 0,01-0,06%, соответственно.

3. Изучен фазовый состав титанованадиевых шлаков в зависимости от содержания в них CaO и FeO . Показано, что шлаки, в основном, состоят из аносовита, перовскита, стекла, ильменита, шпинели, ульвошпинели, алюмотитаната кальция и железо-кальциевого силикатного стекла. Алюмотитанат кальция – новая фаза, которая образуется при содержании в шлаке 18-20% CaO и менее 14% FeO . Определен ее средний химический состав, который можно представить в следующем виде: $8\text{CaO} \cdot 5\text{MgO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 18\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{VO}_2 \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$.

4. Методом микрозондового анализа изучено распределение ванадия и других элементов между фазами шлака. Установлено, что в титанованадиевых шлаках основными ванадийсодержащими фазами являются аносовит (3,5-13,0% V_2O_5), шпинели (7,7-18,4% V_2O_5) и алюмотитанат сложного состава (7-10% V_2O_5). В небольшом количестве ванадий присутствует в перовските (до 4% V_2O_5) и ильмените (около 1% V_2O_5). В стекловидной фазе ванадий отсутствует.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА ТИТАНОВАНАДИЕВЫХ ШЛАКОВ И ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ

Для селективного извлечения ванадия из шлаков их подвергают окислительному обжигу с добавками соды или известняка, затем продукт обжига выщелачивают водой или раствором серной кислоты при рН 2,5-3. При использовании титанованадиевых шлаков достижение высоких результатов по извлечению ванадия существенно зависит от их фазового состава, в частности от устойчивости к окислению ванадийсодержащих фаз в условиях окислительного обжига. В связи с этим данная глава посвящена детальному исследованию процесса окислительного обжига титанованадиевых шлаков с участием СаО в широком температурном интервале (800-1250°C) и влиянию фазового состава шлаков на переход ванадия в растворимые соединения [90-96].

4.1. Изучение условий окислительного обжига титанованадиевых шлаков с переводом ванадия в растворимые формы

Для исследований были использованы титанованадиевые шлаки различного состава, полученные при восстановительном обжиге титаномагнетитового концентрата Куранахского месторождения, фазовый состав которых детально изучен в главе 3. В шлаках содержание СаО изменялось в пределах от 3,4 до 26,3%, а содержание FeO – от 5,0 до 32,3%. Учитывая, что при окислительном обжиге шлаков с участием СаО образуются ванадаты кальция, нерастворимые в воде [97], выщелачивание продуктов обжига осуществляли в кислой среде. Особое внимание в исследованиях было уделено влиянию содержания оксидов железа и кальция в шлаке на извлечение ванадия.

4.1.1. Влияние содержания СаО в шлаке на степень извлечения ванадия

В титанованадиевых шлаках ванадий присутствует в виде V^{3+} . Он не образует индивидуальных фаз, а входит в состав твердых растворов – аносовита и шпинелидов [63]. В процессе окислительного обжига происходит окисление ванадия до V^{5+} , который в присутствии оксида кальция реагирует с ним и образует

последовательно метаванадат $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$, пированадат $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и ортованадат кальция $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ по следующим реакциям:



Присутствие в составе шлаковых фаз элементов с переменной валентностью (V, Cr, Ti и особенно Fe) способствует разрушению этих фаз, происходящему при переходе этих элементов в более высокую степень окисления, и, следовательно, более высокой степени перехода ванадия в растворимые ванадаты. Образование пиро- и ортованадата кальция происходит при высоких содержаниях оксида кальция.

Влияние содержания CaO на степень образования растворимых соединений ванадия было изучено на шлаках, содержащих 3,4-26,3% CaO и 16,7-32,3% FeO (шлаки №1-5 в таблице 8). Шлаки обжигали без добавления CaCO_3 . Результаты исследований представлены на рисунке 17.

Исследования показали, что независимо от состава шлаков окисление ванадия с образованием легкорастворимых в кислоте ванадатов кальция начинается при температуре около 800°C . При этом степень извлечения ванадия из шлаков составляет всего 25-35%. С ростом температуры до 900°C степень извлечения ванадия несколько увеличивается и в лучшем случае достигает 64-70%. Повышение температуры до $900-1000^\circ\text{C}$ приводит к некоторому ухудшению результатов. Существенное снижение извлечения ванадия отмечается в шлаках с повышенным содержанием CaO (10,1-26,3%). При температуре выше 1000°C извлечение ванадия из шлаков постепенно возрастает и достигает максимума (88-92%) при температуре 1150°C . А в шлаках с низким содержанием CaO в указанной температурной области извлечение либо снижается (шлак №5), либо практически не изменяется (шлак №4), что обусловлено нехваткой CaO для полноты связывания

ванадия в растворимые ванадаты кальция. При температуре 1250°С происходит спекание материала, что отрицательно сказывается на извлечении ванадия.

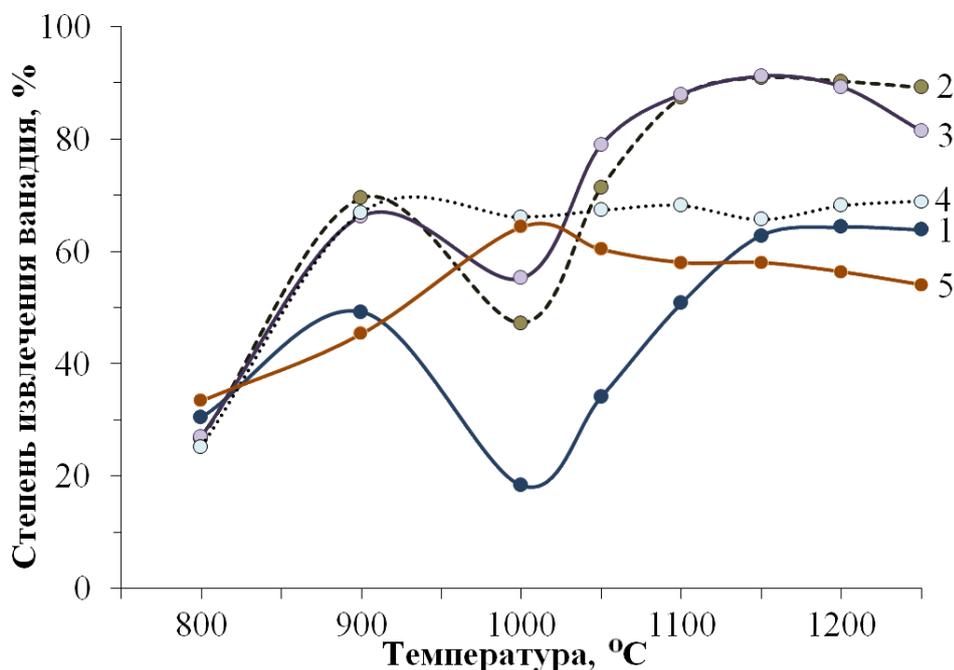


Рисунок 17 – Влияние температуры окислительного обжига на степень извлечения ванадия из шлаков с различным содержанием CaO %: 1 – 26,33; 2 – 17,92; 3 – 10,05; 4 – 5,52; 5 – 3,38 (номера кривых соответствуют номерам шлаков в таблице 9).

Резкое снижение извлечения ванадия при температуре обжига в области 900-1000°С связано с фазовыми превращениями в силикатной системе с участием CaO. При обжиге шлаков при температурах 800-900°С в результате окисления FeO до Fe₂O₃ стекловидная фаза разрушается с выделением свободных SiO₂ и Al₂O₃. При температуре 900°С и выше SiO₂ образует с CaO двойную систему CaO-SiO₂, в которой растворяется определенное количество V₂O₅. Повышение температуры до 1000°С способствует развитию этого процесса, что приводит к уменьшению доли растворимых ванадатов кальция в продуктах окисления. При температуре выше 1000°С химическая активность компонентов шлака возрастает, и двойная система CaO-SiO₂ постепенно переходит в тройную или более сложную алюмосиликатную систему CaO-Al₂O₃-SiO₂. Внедрение оксида алюминия способствует

освобождению из силикатной системы оксида ванадия в виде растворимых соединений кальция.

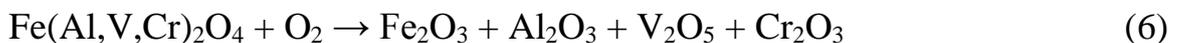
В шлаках с повышенным содержанием CaO наилучшие результаты по извлечению ванадия (88-92%) достигаются при обжиге в области температур 1100-1150°C и при содержании CaO 10,1-17,9%. При более высоком содержании CaO (до 26,3%) степень извлечения ванадия вне зависимости от температуры обжига существенно снижается (в среднем на 25%), что связано с нахождением определенной части ванадия в шлаке в устойчивой фазе – в перовските. В перовските содержание V₂O₅ может достигать 4%, что составляет около половины ванадия, присутствующего в шлаке.

Согласно результатам РФА (рисунок 18) в процессе обжига изменение фазового состава шлаков происходит в следующей последовательности. Сначала в области низких температур (800-900°C) происходит окисление низших оксидов, в частности оксидов железа и ванадия, в стекловидной фазе и аносците по реакциям:



Освободившийся V₂O₅ связывается с CaO из окисленного стекла в мета- или пированадат кальция в зависимости от содержания кальция в шлаке.

При 900°C начинается окисление различных шпинелидов с выделением Fe₂O₃ и V₂O₅ по реакциям (6) и (7), которое продолжается до 1000-1100°C:



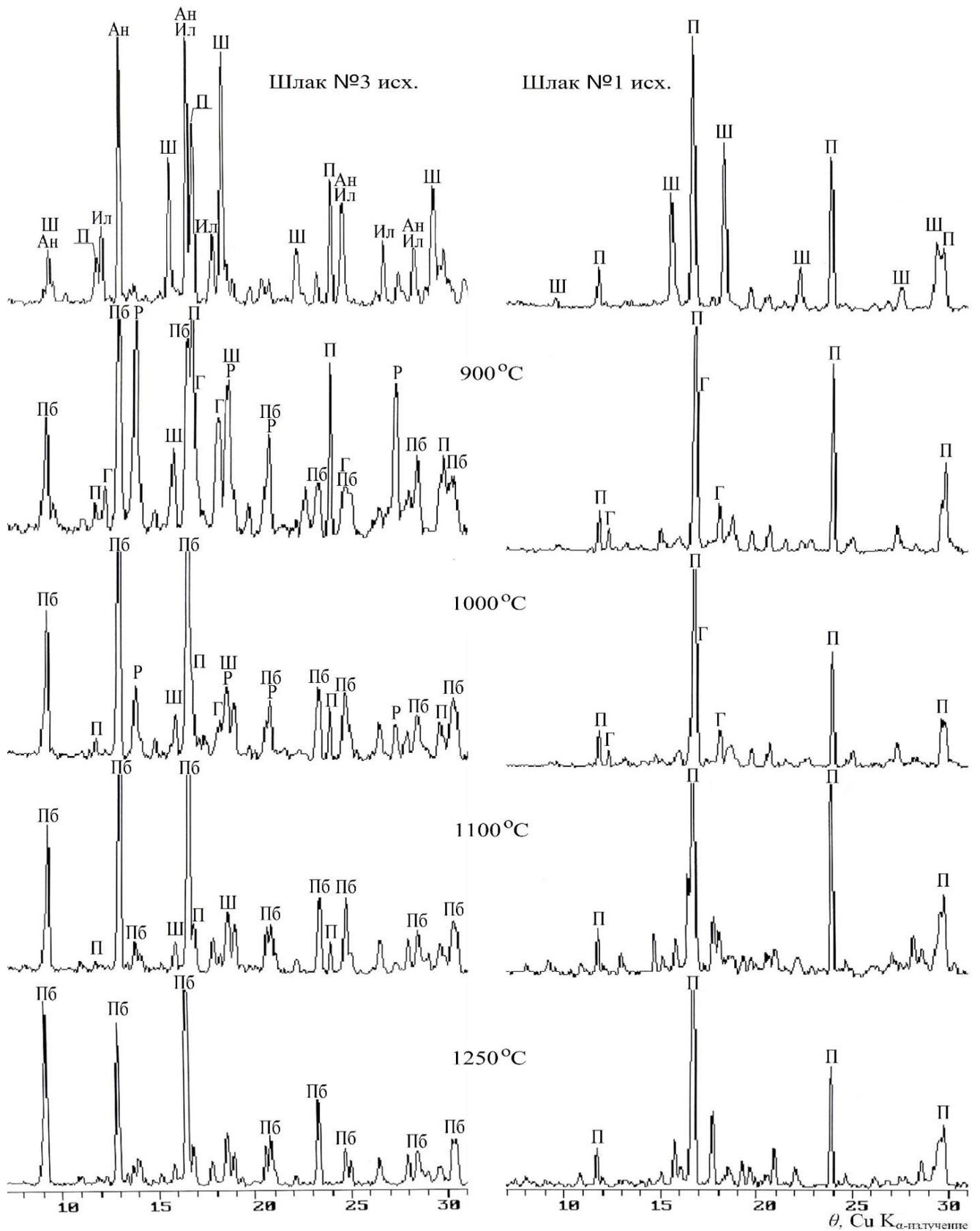


Рисунок 18 – Дифрактограммы продуктов окисления известковых титанованадиевых шлаков №3 (10,1% CaO) и №1 (26,3% CaO) при различной температуре обжига. Ш – шпинель, П – перовскит, Ан – аносовит, Ил – ильменит, Г – гематит, Р – рутил, Пб – псевдобрукит.

При достаточном содержании CaO (не связанного в перовскит) ванадий переходит в растворимые мета- и пированадаты кальция. Одновременно в системе происходит формирование новых фаз из выделенных при окислении Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , SiO_2 и т.д. Это, главным образом, фазы на основе псевдобрукита $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$, а также стекловидная силикатная фаза. Процесс начинается примерно при 900°C и продолжается до температур $1150\text{-}1250^\circ\text{C}$. Образующиеся титанаты, взаимно растворяясь, образуют твердый раствор сложного состава со структурой псевдобрукита – $[(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2] \cdot [\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2]$.

Как было отмечено выше, формирование стекловидной силикатной фазы начинается при $900\text{-}1000^\circ\text{C}$, в результате чего образуется силикатное стекло, состоящее, в основном, из CaO и SiO_2 . С повышением температуры до $1000\text{-}1250^\circ\text{C}$ происходит растворение в стекле других компонентов, в частности Al_2O_3 , и постепенно двойная силикатная система переходит в тройную и более сложную алюмосиликатную систему – $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{SiO}_2$. Не исключено растворение в ней определенного количества оксидов железа, магния и марганца.

В условиях окислительного обжига практически нетронутым остается ванадийсодержащий перовскит $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{V})\text{O}_3$, и выделение ванадия из него сильно затруднено. Поэтому при высоких содержаниях в шлаке CaO, когда большая часть или весь TiO_2 находится в перовските, извлечение ванадия существенно уменьшается.

Таким образом, проведенные исследования показали, что наилучшие результаты по извлечению ванадия обеспечиваются в шлаках, содержащих 10,1-17,9% CaO. При этом оптимальная температура обжига находится в области $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$.

Как было показано выше, при низком содержании CaO (3,4-5,5%) в шлаке степень извлечения ванадия очень низкая (около 64%). В связи с этим были изучены условия извлечения ванадия из шлаков с низким содержанием CaO. Для компенсации нехватки CaO при обжиге шлака были введены добавки CaCO_3 . Обжиг шлака в интервале $800\text{-}1250^\circ\text{C}$ и кислотное выщелачивание продукта обжига проводили по вышеописанной методике.

В первой серии опытов добавка карбоната кальция составила 13,5% от массы шлака №5. При этом общее содержание CaO в смеси составило около 10%, т.е. соответствовало установленному минимальному содержанию CaO в шлаке, необходимому для обеспечения максимального извлечения ванадия. Результаты опытов по извлечению ванадия представлены на рисунке 19.

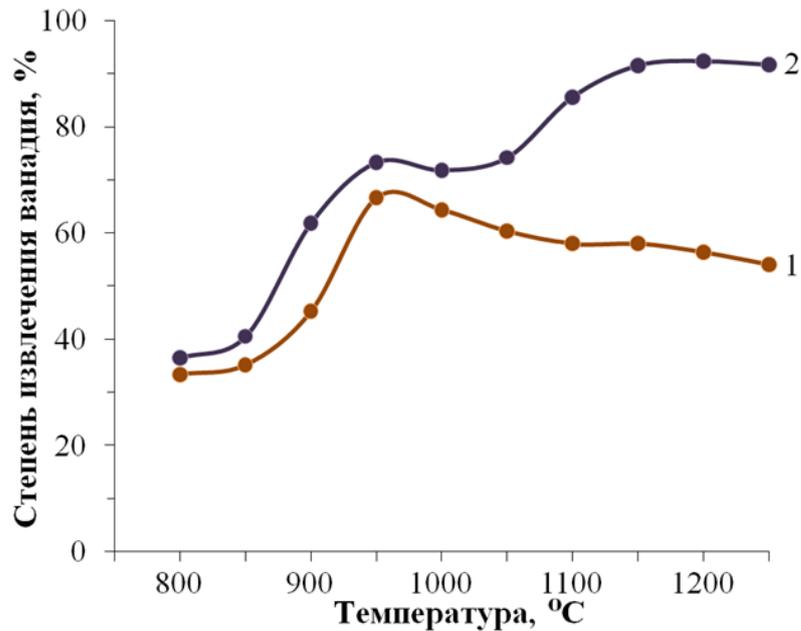


Рисунок 19 – Влияние температуры окислительного обжига на степень извлечения ванадия из шлака №5: 1 – без добавок, 2 – с добавкой CaCO₃.

Как видно из рисунка 19 при температуре обжига до 800-950°C увеличение извлечения ванадия из шлака, полученного при обжиге с добавкой CaCO₃, незначительно. Однако обжиг при температуре 1000°C и выше приводит к плавному росту степени извлечения ванадия, которая достигает максимума (92,3%) при 1150°C. Следовательно, нехватка CaO в системе для связывания ванадия ощущается при температурах выше 1000°C, при которых получают развитие процессы окисления ванадийсодержащих фаз, таких как шпинель и ульвошпинель (рисунок 20). Также как и в предыдущих исследованиях, оптимальная температура процесса находится в области 1100-1200°C. Дальнейшее повышение температуры приводит к спеканию материала.

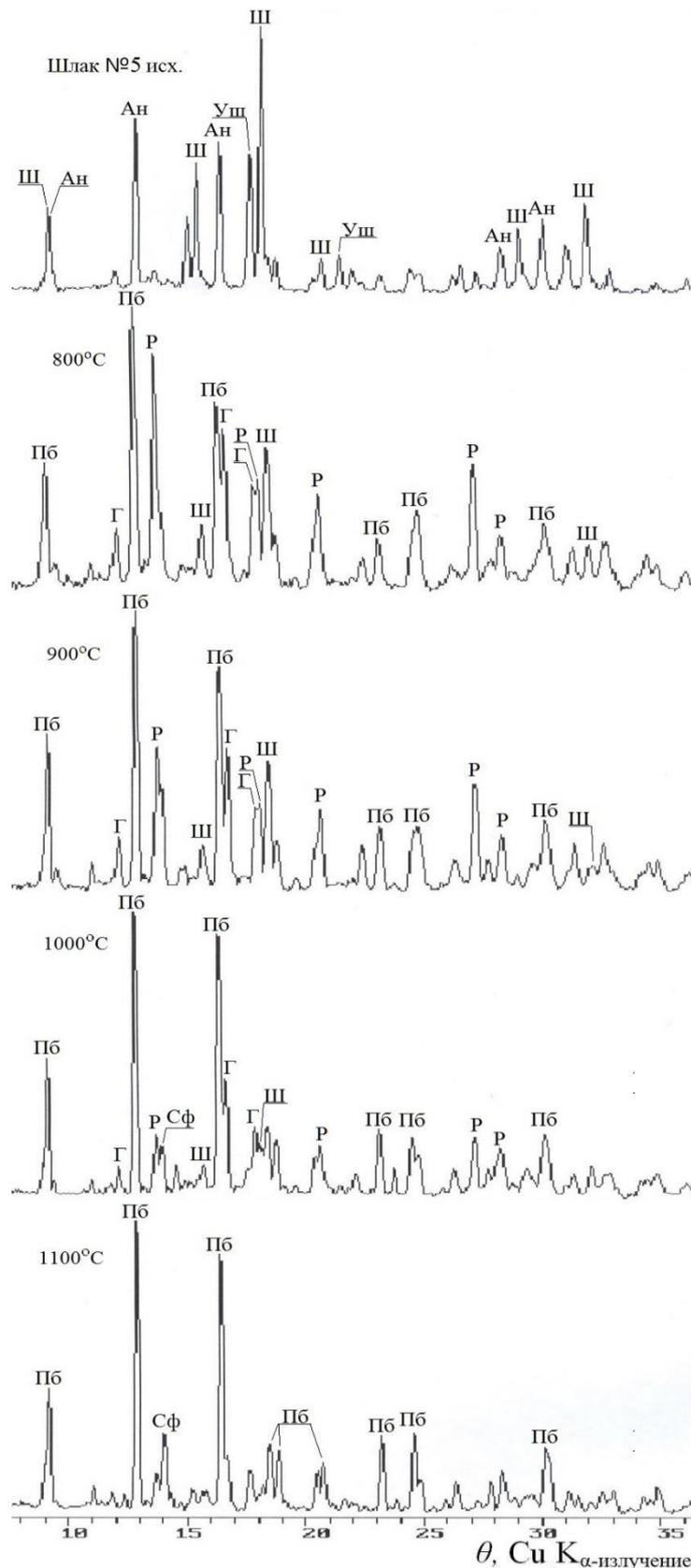


Рисунок 20 – Дифрактограммы продуктов окисления железистого титанованадиевого шлака (№5 – 32,3% FeO) с добавкой 13,4%_{масс} CaCO₃ при различных температурах. Ш – шпинель, Ан – аносовит, Г – гематит, Р – рутил, Пб – псевдобрукит, Сф – сфен.

Во второй серии опытов был определен оптимальный расход добавки CaCO_3 для компенсации нехватки CaO при обжиге шлаков с низким содержанием оксида кальция (3,4-5,5%). Обжиг проводился в области температур – 1100-1200°C в течение 60 мин. Результаты исследований приведены в таблице 11.

Таблица 11 — Результаты по извлечению ванадия при обжиге титанованадиевых шлаков с добавками CaCO_3

№ шлака	Содержание в шлаке, %		Расход CaCO_3 , % _{масс}	Общее содержание CaO в смеси, %	$t_{\text{обжига}}$, °С	Степень извл. V_2O_5 , %
	V_2O_5	CaO				
5	4,66	3,38	-	3,38	1100	63,66
			-	3,38	1120	63,61
			4,5	5,65	1100	82,14
			4,5	5,65	1150	79,38
			9,0	7,72	1150	88,32
			13,5	9,64	1100	85,54
			13,5	9,64	1150	91,46
			13,5	9,64	1200	92,29
4	4,72	5,52	-	5,52	1100	68,12
			-	5,52	1150	65,68
			4,5	7,69	1100	70,07
			9,0	9,69	1150	84,32
			9,0	9,69	1200	87,89
			9,0	9,69	1200	87,89

Согласно полученным данным при обжиге шлаков с добавками CaCO_3 достижение высокой степени извлечения ванадия обеспечивается при содержании общего количества CaO в смеси в пределах 7,7-9,7% и температуре 1150-1200°C. При этом расходы CaCO_3 при обжиге находятся в пределах 9-13,5%. В этих условиях максимальная степень извлечения ванадия из шлаков составляет 87-93%. Таким образом, применение при обжиге реакционной добавки CaCO_3 приводит к сохранению полученных ранее закономерностей и параметров окислительного обжига для шлаков без добавок.

4.1.2. Влияние содержания FeO на извлечение ванадия

Для изучения влияния содержания FeO на образование ванадатов кальция при окислительном обжиге титанованадиевых шлаков были использованы шлаки №2, 7-12, в которых содержание FeO изменялось от 5,0 до 19,0%, а содержание CaO колебалось в пределах 17,9-20,8% (таблица 8). Окислительный обжиг шлаков проводили в интервале температур 800-1200°C в течение 1 часа. Результаты исследований представлены на рисунке 21. Было показано, что изменение содержания FeO в пределах 14-19% практически не влияет на процесс окисления ванадия, и при оптимальной температуре обжига (1100-1200°C) обеспечивается 88-92%-ный переход ванадия в кислоторастворимую форму. При этом ранее установленная температурная зависимость извлечения ванадия из кальцийсодержащих шлаков полностью сохраняется. Уменьшение содержания FeO до 8,3% и ниже приводит к существенному ухудшению результатов. Так, если при содержании FeO 8,3% в оптимальных условиях обжига максимальная степень извлечения ванадия составляет 81%, то при содержании 5,8 и 5,0% FeO это значение находится на уровне 68,8 и 58,6%, соответственно.

Согласно результатам РФА (рисунок 22) влияние содержания железа на окисление и переход ванадия в растворимые соединения обусловлено процессами, протекающими в условиях окислительного обжига шлаков. При обжиге шлаков с участием CaO происходит разрушение структуры ванадийсодержащих фаз, вызванное окислением и высвобождением ванадия и приводящее к образованию растворимых соединений мета- и пированадата кальция. Повышенное содержание железа в фазах облегчает процесс разрушения их структуры благодаря окислению FeO до Fe₂O₃. При низких содержаниях железа структурные изменения сильно затрудняются, что отрицательно влияет на высвобождение ванадия из занимаемых позиций в решетке ванадийсодержащих фаз. Поэтому продолжительность процесса увеличивается и определяется только кинетическими условиями. Отсюда следует, что повышение температуры положительно влияет на извлечение ванадия (рисунок 21), благодаря улучшению кинетических условий для миграции в определенных фазах ионов металлов, в частности ванадия.

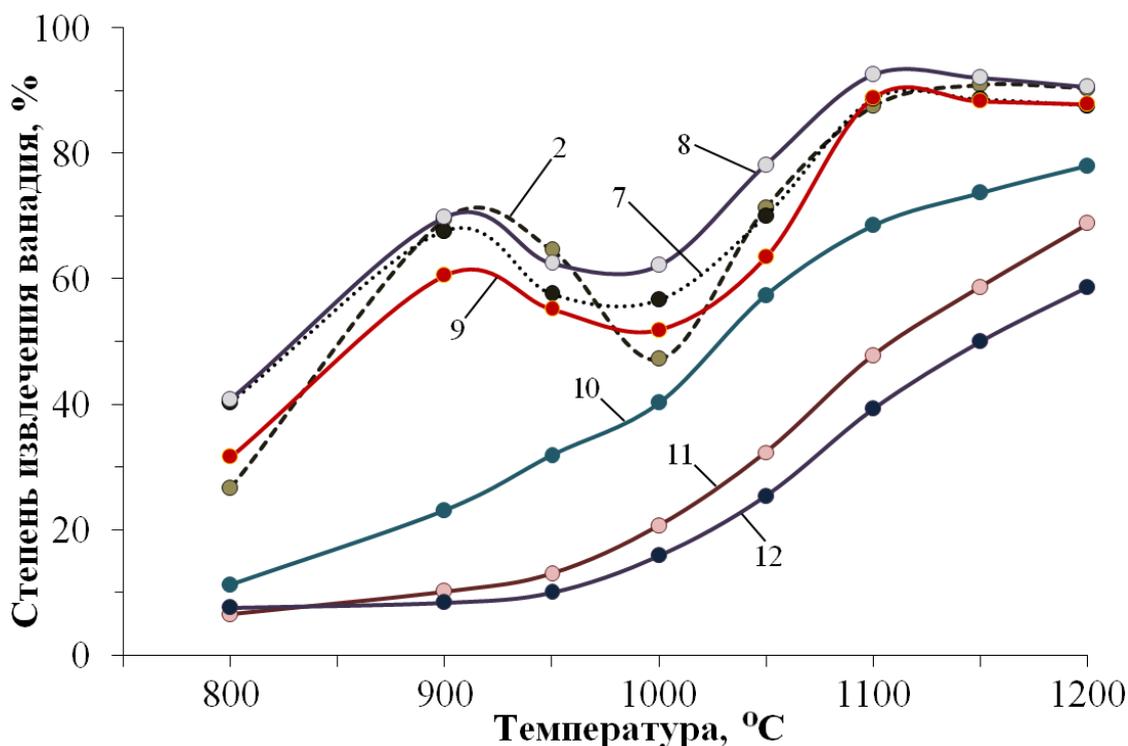


Рисунок 21 – Влияние температуры окислительного обжига на степень извлечения ванадия из шлаков с различным содержанием FeO %: 2 – 19,11; 7 – 17,88; 8 – 14,51; 9 – 11,32; 10 – 8,29; 11 – 5,80; 12 – 5,01 (номера кривых соответствуют номерам шлаков в таблице 9).

Этот факт хорошо прослеживается на дифрактограммах на примере ванадийсодержащей фазы алюмотитаната кальция (рисунок 22). В низко железистых шлаках (№10-12) алюмотитанат кальция является одной из основных ванадийсодержащих фаз. В нем содержание V_2O_5 колеблется в пределах 7-10%. Другой основной ванадийсодержащей фазой является Al-Cr-V-шпинель, в которой содержание V_2O_5 изменяется от 12,5 до 18%. В низко железистых шлаках присутствует в небольшом количестве ванадийсодержащий аносовит. Уменьшение содержания FeO в шлаках с 8,3 до 5,0% одновременно приводит к уменьшению его содержания во всех трех ванадийсодержащих фазах: в алюмотитанате кальция – с 4 до 2%, в шпинели с 14 до 8%, а в аносовите с 6,8 до 1,4%. Данные РФА показывают, что в начале процесса обжига при низких температурах (до 800°C) аносовит практически полностью разрушается, а при более высоких температурах (900-1100°C) разрушается шпинельная фаза. При этом алюмотитанат кальция сохраняется во всей температурной области процесса. Высвобождение ванадия из

нее происходит медленно и растягивается до высоких температур (1150°C и выше), о чем свидетельствуют температурные зависимости извлечения ванадия (рисунок 21).

При отсутствии или незначительном содержании FeO или других низших оксидов (например, MnO, Ti₂O₃, V₂O₃ и т.д.) в шлаковых фазах они при обжиге практически не разрушаются, что приводит к потере ванадия при выщелачивании. К таким фазам можно отнести ванадийсодержащий перовскит, образующийся в титанованадиевых шлаках с повышенным содержанием CaO (рисунки 18 и 22).

Таким образом, на основании вышеизложенного можно утверждать, что высокая степень извлечения (88-92%) ванадия из рассматриваемых шлаков обеспечивается при содержании в них 9-20% CaO и более 8,3% FeO. Оптимальная температура обжига находится в области 1100-1200°C.

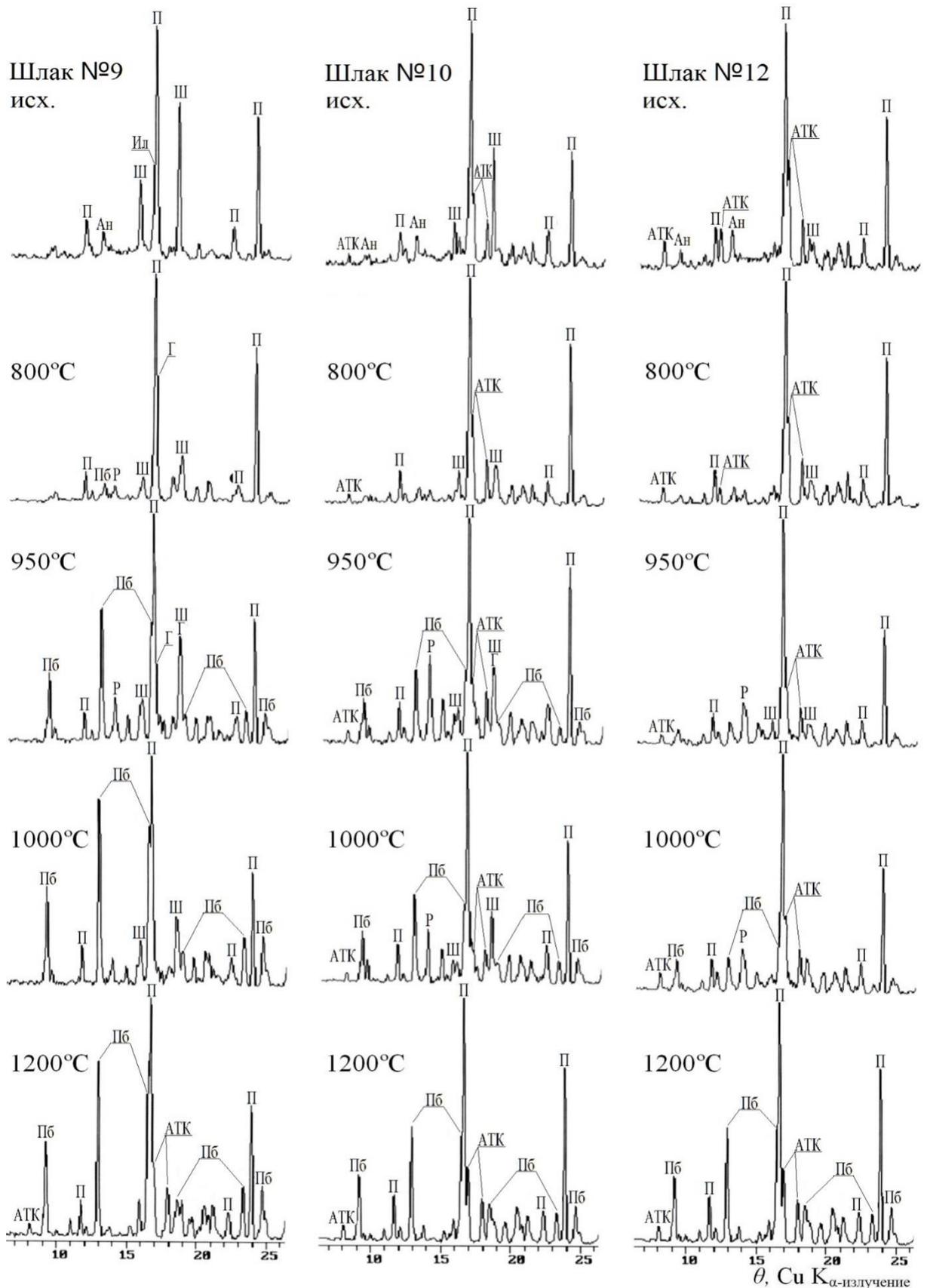


Рисунок 22 – Дифрактограммы продуктов окисления кальцийсодержащих титанованадиевых шлаков с различным содержанием железа при различных температурах. №9 – 18,7% FeO, №10 – 8,3% FeO, №12 – 5,01% FeO. Ш – шпинель, П – перовскит, Ан – аносовит, Ил – ильменит, Г – гематит, АТК – алюмотитанат кальция, Пб – псевдобрукит.

4.1.3. Влияние продолжительности обжига на извлечение ванадия

Полнота разрушения ванадийсодержащих шлаковых фаз при окислительном обжиге с образованием растворимых ванадатов зависит не только от температуры и состава шлака, но и от продолжительности процесса. Влияние продолжительности на степень извлечения ванадия изучали на шлаке оптимального состава (шлак №2), содержащего 17,9% CaO и 19,1% FeO, и при температуре обжига 1100°C. Результаты опытов графически представлены на рисунке 23, из которых видно, что при обжиге в течение 15 минут степень извлечения ванадия достаточно высокая и достигает 82%. За 45 минут степень извлечения ванадия увеличивается лишь на 5%. Дальнейшее увеличение продолжительности до 90 мин не приводит к заметному улучшению результатов, степень извлечения увеличивается всего на 1%. Из полученных результатов следует, что оптимальной продолжительностью окислительного обжига можно считать 60 минут, при которой степень извлечения ванадия из шлака достигает 87,5%.

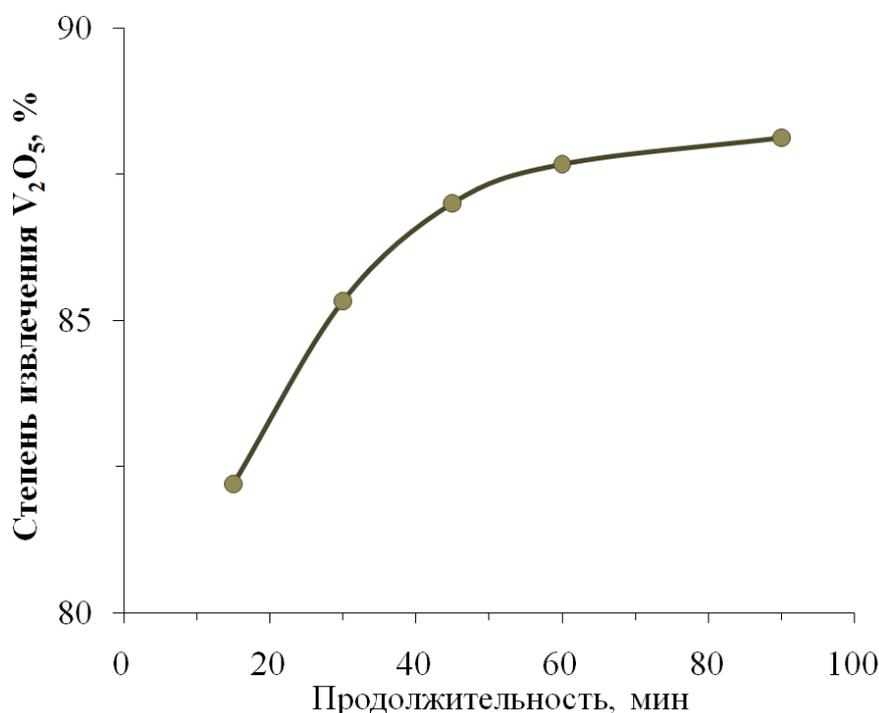
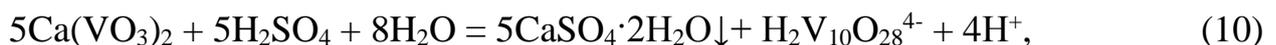


Рисунок 23 – Зависимость степени извлечения ванадия от продолжительности окислительного обжига при 1100°C.

4.2. Определение оптимальных условий процесса выщелачивания продуктов окислительного обжига

В процессе окислительного обжига шлаков происходит высвобождение ванадия из различных фаз шлака с последующим образованием растворимых в кислоте ванадатов кальция. Нахождение оптимальных условий выщелачивания обожженного шлака позволит полностью перевести ванадий в раствор и обеспечить максимальное извлечение ванадия.

В большом количестве исследований [37, 98-111] показаны многообразие и чрезвычайная сложность ионного состояния ванадия в растворах. Известны химические соединения двух-, трех-, четырех- и пентавалентного ванадия. В шлаках, образующихся при окислительном обжиге, ванадий, в основном, присутствует в виде V^{5+} . В зависимости от pH среды V^{5+} в растворах может находиться как в анионной форме, так и катионной. Известно, что в зависимости от валентного состояния ванадия в растворе, процесс выщелачивания может проходить по следующим реакциям [15]:



Из диаграммы преимущественного состояния ванадия (V) в водных растворах в зависимости от pH (рисунок 24) видно, что при pH 2,5 ванадий может находиться в виде катионов VO_2^+ и анионов $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ [2]. В растворах от выщелачивания рассматриваемых шлаков ванадий присутствует в анионной форме, так как нахождение ванадия в катионной форме возможно лишь в очень разбавленных растворах. Следовательно процесс перехода ванадия в раствор можно описать уравнениями (10), (11) и (12). При этом кальций остается в твердой фазе в виде дигидросульфата и образует слой на поверхности частиц обожженного

шлака. Причем, согласно [15], для пиро- и ортованадатов кальция формируется более плотный слой, что приводит к снижению скорости процесса из-за влияния внутренней диффузии.

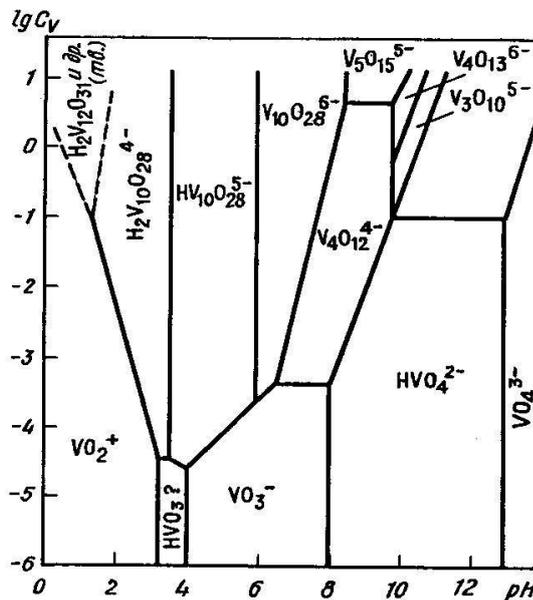


Рисунок 24 – Диаграмма преимущественного состояния V (V) в водных растворах в зависимости от pH и концентрации ванадия в растворе при 25°C.

Все приведенные выше исследования по изучению степени извлечения ванадия проводились с применением 3%-ной серной кислоты. В этих условиях исключались потери ванадия со шламом из-за возможного недостатка серной кислоты. Однако на действующем предприятии ОАО «Ванадий-Тула» при выщелачивании ванадийсодержащих шлаков используется выщелачивание сернокислым раствором с поддержанием постоянного уровня pH 2,5. Применение слабокислой среды не только уменьшает расход серной кислоты, но и снижает степень загрязнения ванадатных растворов примесными компонентами, так как при pH 2,5 выделяются в осадок основные примесные компоненты шлака – Fe_2O_3 и TiO_2 [112]. В связи с этим были проведены дополнительные исследования процесса выщелачивания.

Изучение выщелачивания при pH 2,5, а также влияния температуры и продолжительности на степень извлечения ванадия проводили на шлаке №8, содержащем 19,03% CaO и 13,56% FeO.

Установлено, что в результате выщелачивания продукта обжига в 3%-ной серной кислоте (рН 0,78) и в сернокислой среде при рН 2,5 степень извлечения ванадия практически не меняется и составляет 89,0% и 88,5%, соответственно.

Зависимость степени извлечения ванадия от продолжительности выщелачивания графически представлена на рисунке 25. Результаты показывают, что при рН 2,5 и комнатной температуре происходит полный переход растворимых соединений ванадия в раствор уже после 15-30 минут выщелачивания, при этом степень извлечения ванадия достигает 89%. С ростом продолжительности выщелачивания увеличения извлечения ванадия не происходит. Следовательно внутренняя диффузия через слой дигидросульфата кальция незначительно влияет на скорость выщелачивания.

Проведенные исследования показали, что оптимальными условиями выщелачивания можно считать: продолжительность 15-30 минут, рН 2,5 без дополнительного нагрева. Выщелачивание при значении рН 2,5 более предпочтительно, чем 3% серной кислотой (рН 0,78).

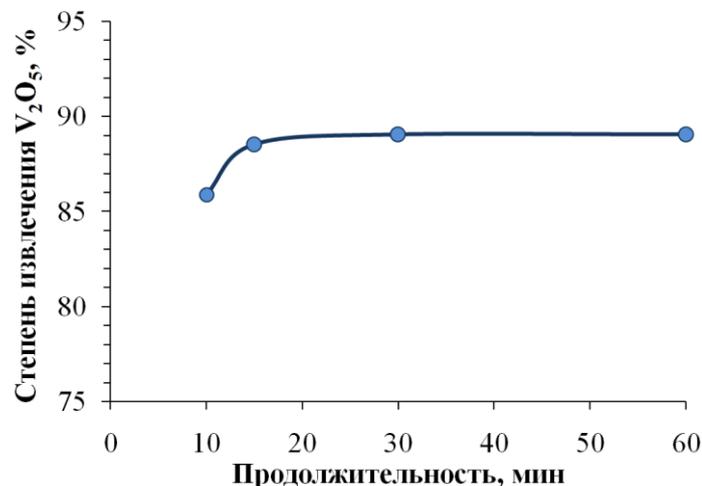


Рисунок 25 – Влияние продолжительности выщелачивания на степень извлечения ванадия. Условия обжига: 1100°C, 60 мин; условия выщелачивания: 20°C, рН 2,5.

Твердый остаток после извлечения ванадия содержит около 30% титана и может стать перспективным сырьем для извлечения титана. В работе [63] предлагается проводить переработку аналогичных титансодержащих остатков гидрометаллургическими способами с получением искусственного рутила. Искусственный рутил по своему составу приближается к рутиловым концентратам

и состоит в основном из анатаза, рутила, и др. Суть этих способов заключается в разложении остатков кислотами, в процессе которого TiO_2 остается в твердой фазе. Окисленные титановые шлаки плохо разлагаются в кислотах, поэтому приходится вести процесс при повышенных температурах под давлением. В качестве агента применяют серную и соляную кислоты. При этом все примеси (за исключением SiO_2) растворяются, а титан в виде TiO_2 остается в твердой фазе. В нашем случае применение серной кислоты не целесообразно из-за присутствия в материале в значительном количестве CaO , который при сернокислотном разложении образует гипс и вместе с TiO_2 остается в твердой фазе. В случае применения соляной кислоты процесс автоклавного разложения происходит при 140-150°C. Однако для полного решения вопроса извлечения титана из полученных при выщелачивании остатков необходимо провести дополнительные исследования.

Выводы по главе 4

1. Исследованы процессы окисления титанованадиевых шлаков с различным содержанием CaO (от 3,4 до 26,3%) и FeO (от 5,0 до 32,3%) в области температур 800-1250°C, а также изучено влияние этих процессов на образование легко растворимых в слабокислых средах ванадатов кальция.

2. Изучено влияние содержания CaO в шлаке на полноту перехода ванадия в растворимые формы при окислительном обжиге шлаков. Установлено, что при содержании CaO в пределах 9-20% достигается высокая степень перехода ванадия в растворимые формы при температурах окислительного обжига 1100-1200°C. При более низких содержаниях CaO в шлаке система испытывает его дефицит для полного связывания V_2O_5 в ванадаты кальция, а при содержаниях CaO более 20% ванадий частично растворяется в перовските, который в условиях окислительного обжига не разрушается. Показано, что в случае окисления шлаков с низким содержанием CaO (менее 10%) его дефицит можно компенсировать введением добавки $CaCO_3$.

3. Установлены температурные области протекания процессов, связанных с окислением ванадийсодержащих шлаковых фаз и с высвобождением оксидов

ванадия. Показано, что окисление ванадийсодержащих фаз происходит последовательно. Процесс начинается при относительно низких температурах (400-600°C) и продолжается до 1150-1250°C. Сначала в области температур 800-900°C происходит окисление аносовита с высвобождением оксидов ванадия. С повышением температуры выше 900°C начинается окисление шпинелидов, а при 1050-1100°C эти фазы полностью разрушаются. При более высоких температурах обжига (1050-1250°C) происходит окисление ванадия в алюмотитанате кальция. В области температур 900-1000°C снижение степени извлечения ванадия связано с частичным растворением ванадата кальция в стекловидной фазе.

4. Изучено влияние содержания в шлаке FeO на процессы окисления ванадийсодержащих фаз при обжиге титанованадиевых шлаков. Показано, что при содержании 14% FeO и выше окисление ванадийсодержащих фаз (за исключением перовскита) в области температур 800-1150°C протекает практически до конца с высокой степенью (88-92,5%) перехода ванадия в растворимые формы. Уменьшение содержания FeO в шлаке до 8% и менее отрицательно влияет на окисление ванадийсодержащих фаз, что приводит к уменьшению доли растворимых ванадатов кальция в шлаках. При содержании FeO 8,3 и 5,0% максимальная степень извлечения ванадия из шлака составляет 81 и 59%, соответственно. Установлено, что при низких содержаниях железа при окислительном обжиге высвобождение оксидов ванадия из алюмотитаната кальция происходит медленно и растягивается до температур 1200-1250°C, но не доходит до конца.

5. Определены основные параметры окислительного обжига и выщелачивания шлаков, позволяющие достичь максимальной степени извлечения ванадия: при обжиге – температура 1100-1200°C, продолжительность 30-60 мин; при выщелачивании – слабокислая среда с pH 2,5, продолжительность 15-30 мин. При этом содержание CaO в шлаке должно находиться в пределах 9-20%, а FeO – не менее 14%. В этих условиях обжига достигается переход 90% ванадия в растворимые формы.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА ТИТАНОМАГНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА НА УГОЛЬНОЙ ПОДЛОЖКЕ ДЛЯ АДАПТАЦИИ ПРОЦЕССА К ПРОМЫШЛЕННЫМ УСЛОВИЯМ

В предыдущих главах был детально исследован процесс металлизации рудноугольных окатышей титаномагнетитового концентрата Куранахского месторождения с получением низкоуглеродистого железа в виде металлических гранул и титанованадиевого шлака, а также окислительный обжиг титанованадиевых шлаков с последующим селективным извлечением из них ванадия в раствор. Установлено, что в оптимальных условиях обжига сквозное извлечение ванадия из концентрата в конечный продукт достигает 88-92%.

Для реализации разработанного процесса восстановительного обжига в промышленности требуется решение очень важного вопроса, связанного с агрессивностью титансодержащих шлаков и с определением возможных путей предотвращения их взаимодействия с футеровкой печи при высоких температурах (1300-1600°C). Для исключения контакта шлака с материалом футеровки печи в японской технологии «ITmk3» предложено использование угольной подложки. Однако ее применение при металлизации титаномагнетитового концентрата создает определенные трудности, связанные с переводом ванадия в шлак, так как при контакте шлака с углем происходит неконтролируемое восстановление железа и ванадия. В связи с этим в данной главе приводятся результаты исследований, направленных на улучшение показателей разрабатываемого одностадийного процесса восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата и гидрометаллургического извлечения ванадия [113, 114].

5.1. Изучение условий восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата на угольной подложке

Известно, что повышение температуры восстановительного процесса существенно облегчает восстановление ванадия и переход его в металлическую фазу. Поэтому для ограничения восстановления ванадия необходимо вести процесс обжига при более низких температурах, но обеспечивающих разделение шлаковой

и металлической фаз, что возможно только в случае получения углеродистого металла – чугуна. Для снижения температуры плавления шлака в качестве флюсующих добавок, наряду с CaCO_3 , была применена марганецсодержащая добавка MnO в виде MnO_2 . Расход CaCO_3 и MnO изменялся в пределах 0-7,0 и 0-2,75% от массы концентрата, соответственно. Добавка MnO также может способствовать, во-первых, пассивации ванадия в шлаковой фазе при высокой степени металлизации железа из титаномагнетитового концентрата, благодаря связыванию избыточного Al_2O_3 в шлаке в шпинелид MnAl_2O_4 , во-вторых, увеличению реакционной способности ванадийсодержащих фаз при окислительном обжиге шлака из-за компенсации недостатка ионов Fe^{2+} в шлаковых фазах.

В исследованиях основное внимание было уделено влиянию температуры обжига, количества твердого восстановителя и флюсующих добавок на степень металлизации железа, а также на распределение ванадия между металлической и шлаковой фазами. Результаты исследований приведены в таблице 12.

Согласно полученным данным использование флюсующих добавок CaCO_3 и MnO существенно снижает температуру плавления шлака. В случае использования только MnO в количестве 2,0% получают тугоплавкие шлаки, температура их плавления находится на уровне 1500°C. Введение до 3,0% CaCO_3 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$) приводит к снижению температуры плавления шлака на 120°C до 1380°C. При этом уменьшение добавки MnO с 2,0 до 1,65% повышает температуру плавления шлака примерно на 20°C – до 1400°C. Увеличение расхода угля с 19,0-20,0 до 21,0-21,5% для получения легкоплавкого шлака приводит к необходимости увеличить расход MnO с 2,0 до 2,75%. Однако введение более 3% CaCO_3 отрицательно влияет на металлизацию, так как температура плавления шлака несколько увеличивается.

При металлизации главным фактором, влияющим на распределение ванадия между металлической и шлаковой фазами, является температура процесса. При этом изменение расхода угля в пределах 19,0-21,0% существенно не влияет на распределение ванадия. Так, если при температуре 1425-1450°C и расходе угля 19,0-21,0% степень восстановления ванадия в металл составляет 42-46%, то при

Таблица 12 — 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
33	21,5	3,0	2,75	1425	0,41	0,36		7,38	2,52	56,8
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

уменьшении температуры до 1380-1390°C степень восстановления снижается до 20-25%. В этих условиях до 75-80% ванадия извлекается в шлак. Повышение расхода угля с 20 до 21% и более приводит к определенному снижению температуры процесса, что обусловлено увеличением содержания в металле углерода. При расходе угля в пределах 19-21,5% полученные шлаки являются плотными и хорошо отделяются от металла (рисунок 26). В микроструктуре шлаков, полученные при температурах 1380-1425°C, заметных изменений не происходит из-за ограничения восстановления железа из шлаковой фазы после разделения продуктов металлизации. Согласно результатам РФА в этих условиях шлаки состоят из аносовита, шпинели $(Fe,Mn)(Al,V)_2O_4$, перовскита и небольшого количества диопсида – $Ca(Mg,Fe,Al)(Si,Al)_2O_6$ (рисунок 27). Все эти фазы располагаются в силикатном стекле, часть которого раскристаллизована с выделением диопсида (рисунок 28).

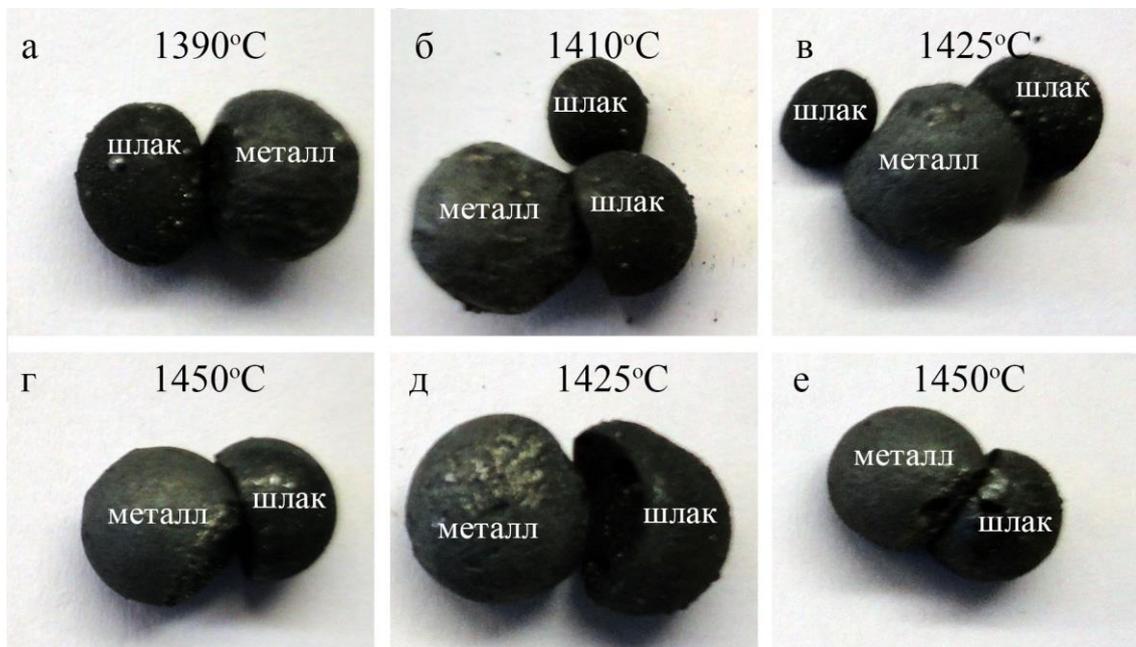


Рисунок 26 – Общий вид продуктов металлизации титаномагнетитового концентрата твердым восстановителем с получением чугуна в области температур 1390-1450°C. № опыта: а- №17, б – №16, в – №15, г – №13, д – №22, е – №21.

Повышение расхода угля с 19,0 до 20% практически не влияет на фазовый состав шлаков. Ванадий в шлаках концентрируется в аносовите и шпинели. В остальных фазах он практически отсутствует. При массовом отношении $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$ образование в шлаке перовскита обусловлено связыванием части SiO_2 с MnO в силикатных фазах. Помимо этого значительная часть MnO связана с Al_2O_3 в шпинели.

Шлаки, полученные в температурной области 1390-1425°C, имеют мелкокристаллическую структуру. С повышением температуры в пределах этой области размер кристаллов несколько увеличивается (рисунок 28). Мелкозернистая структура шлаков объясняется тем, что все кристаллические шлаковые фазы являются тугоплавкими и начинают быстро кристаллизоваться в первую очередь в момент снижения температуры.

Химический состав металлических гранул, полученных в условиях металлизации при 1410-1425°C, приведен в таблице 13. Разброс по содержанию элементов, в частности ванадия, хрома и марганца, связан с осуществлением процесса металлизации на угольной подложке, взаимодействие которой с продуктами металлизации не регулируется. С увеличением продолжительности контакта с угольной подложкой при высоких температурах происходит науглероживание металлического расплава, которое одновременно сопровождается восстановлением оксидов ванадия, хрома, марганца и т.д. из шлаковой фазы. Полученные чугуны содержат 2,5-3,0% С, 0,07-0,08% S и 0,01-0,016% P. Металл является низко кремнистым: содержание Si колеблется в пределах 0,011-0,033%.

Таблица 13 — Химический состав образцов металла

№ опыта	Содержание элементов, %							
	C	Si	Mn	Ti	V	Cr	S	P
22	2,73	0,022	0,084	0,048	0,228	0,252	0,076	0,016
23	2,95	0,033	0,247	0,030	0,326	0,354	0,080	0,012
15	2,82	0,011	0,148	0,017	0,201	0,238	0,070	0,007

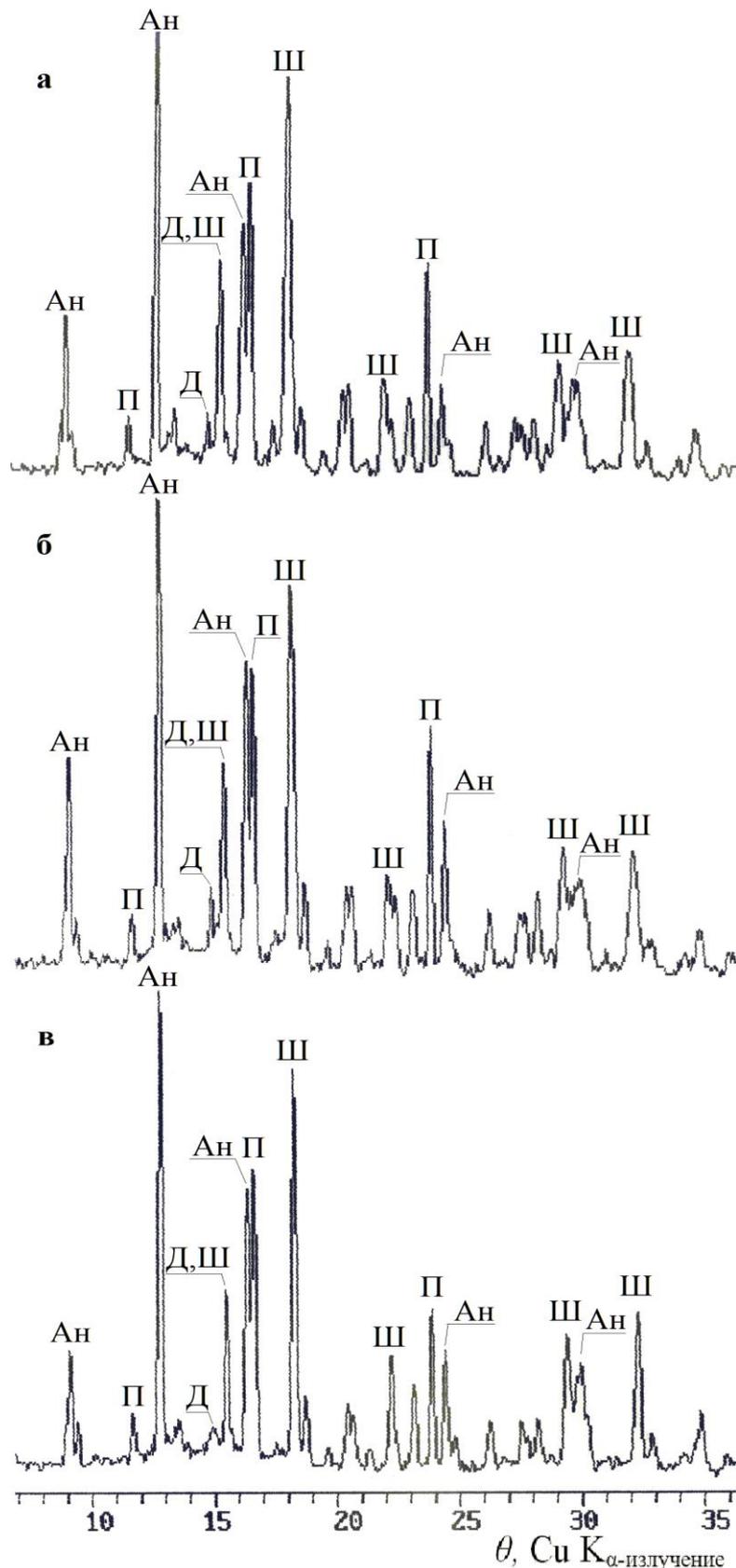


Рисунок 27 – Дифрактограммы шлаков (а – №22, б – №23, в – №16), полученных при металлизации титаномагнетитового концентрата при расходе угля 19% (в) при температуре 1410°C и 20% (а, б) при температуре 1425°C. Ан – аносовит, Ш – шпинель, П – перовскит, Д – диопсид.

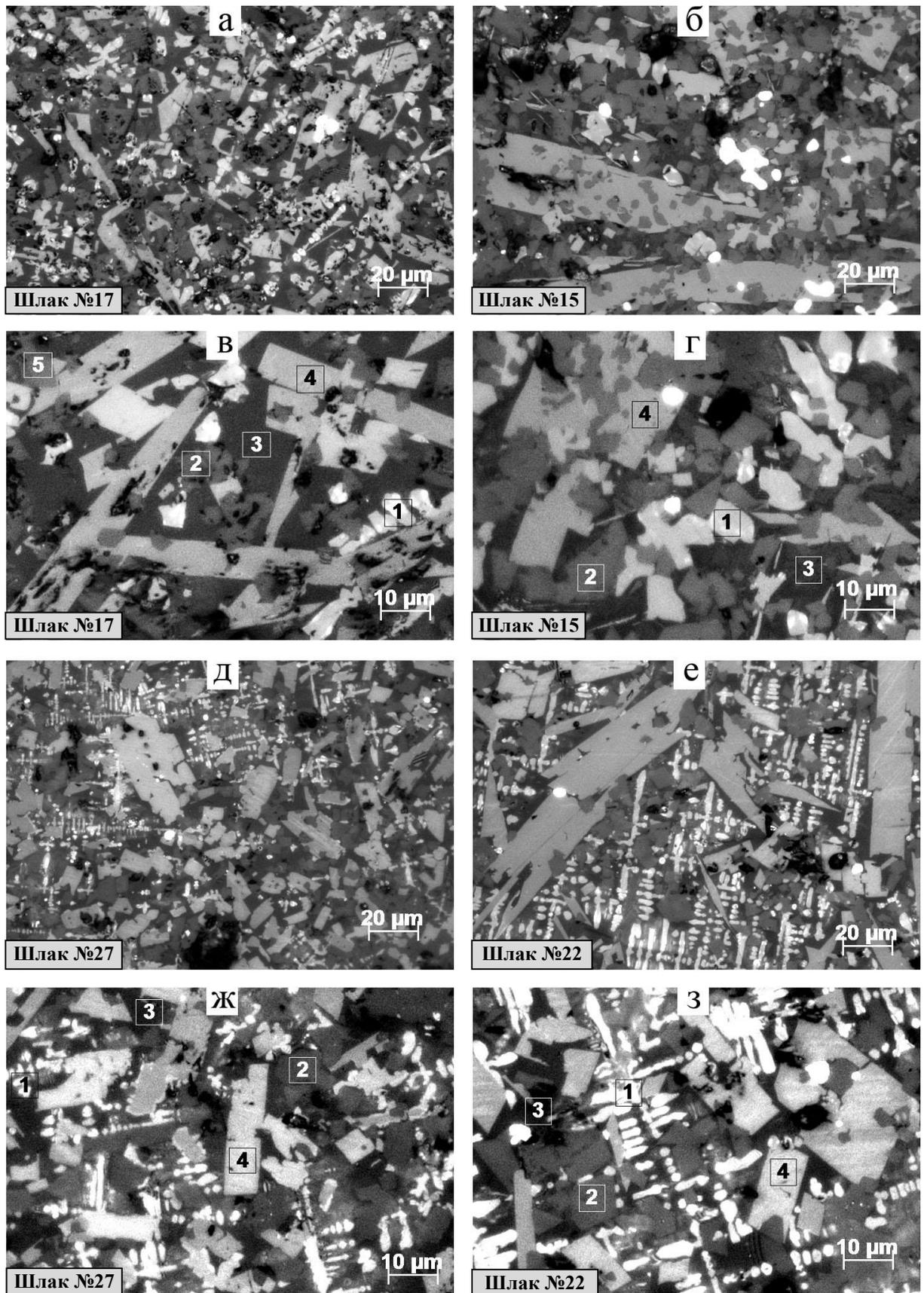


Рисунок 28 – Влияние температуры на микроструктуру шлаков, полученных при металлизации титаномагнетитового концентрата при расходе угля 19% (а-г) и 20% (д-з). Температура металлизации: а, в, д, ж – 1390°C; б, г, е, з – 1425°C. 1- перовскит, 2 – шпинель, 3 – стекло, 4 – аносвит, 5 – диопсид.

Полученный металлический продукт может быть успешно использован для производства качественной легированной стали, а также может служить высококачественным охладителем при конвертировании ванадиевого чугуна, особенно высококремнистых чугунов с низким содержанием ванадия (0,25-0,35% V). Этот продукт также можно использовать для непосредственного легирования стали. Как известно, одним из основных способов легирования стали ванадием является введение в сталь металлических ванадиевых и ванадийсодержащих сплавов (феррованадия, лигатур, ванадиевого чугуна и др.). При производстве низколегированных сталей с 0,03-0,1% V во многих случаях вместо феррованадия считается целесообразным использовать промежуточные продукты ванадиевых переделов, например, ванадиевый чугун. Помимо снижения себестоимости стали это позволяет увеличить сквозную степень извлечения ванадия по сравнению с применением феррованадия с 40-45% до 70-80%, что дает возможность экономить ресурсы ванадия [45, 115].

Увеличение расхода угля с 21 до 23% и повышение температуры до 1450-1500°C приводит к существенному увеличению степени восстановления ванадия в металлическую фазу. Так, при расходе угля 23% и при температуре 1450 и 1500°C содержание ванадия в металле составляет 0,65 и 0,76%, соответственно. При этом содержание V_2O_5 в шлаке уменьшается до 1,16-1,45%. Дальнейшее увеличение расхода угля в указанной температурной области практически не влияет на процесс восстановления ванадия (таблица 12).

В случае проведения процесса металлизации титаномагнетитового концентрата без угольной подложки, несмотря на то, что температура процесса несколько увеличивается, восстановление ванадия в металл заметно уменьшается. При этом содержание ванадия в металле снижается до 0,14-0,15%, а степень извлечения ванадия в шлак достигает 85% и выше. Однако, как было отмечено выше, проведение процесса металлизации с получением гранулированного металла без применения угольной подложки в промышленных условиях сопряжено с

определенными трудностями, связанными с защитой материала огнеупорной футеровки печи от воздействия шлака.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при металлизации рудно-угольных окатышей титаномагнетитового концентрата с использованием угольной подложки в области температур 1380-1425°C около 75% ванадия (но не более 80%) может концентрироваться в шлаковой фазе, остальная часть ванадия восстанавливается и переходит в металлическую фазу. В оптимальных условиях процесса содержание ванадия в металле колеблется в пределах 0,2-0,3%, а содержание V_2O_5 в шлаке составляет 4,0-4,5%.

5.2. Изучение условий извлечения ванадия из марганецсодержащих титанованадиевых шлаков

В отличие от шлаков, исследованных в предыдущей главе, рассматриваемые в данной главе шлаки содержат значительное количество марганца (до 10% MnO). Двухвалентные ионы марганца замещают ионы Fe^{2+} в шлаковых фазах, в частности в ванадийсодержащем шпинелиде – $(Fe,Mn,Mg)(Al,V)_2O_4$. При окислительном обжиге шлаков в определенной температурной области вместе с FeO окисляется и MnO до Mn_2O_3 , что должно способствовать разрушению кристаллической решетки шпинелида, высвобождению оксидов ванадия и образованию легкорастворимых ванадатов кальция и марганца.

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 V_2O_5 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 29. 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 29). Хотя повышение температуры до 1200°C способствует существенному увеличению степени извлечения ванадия, но при этом происходит сильное спекание материала.

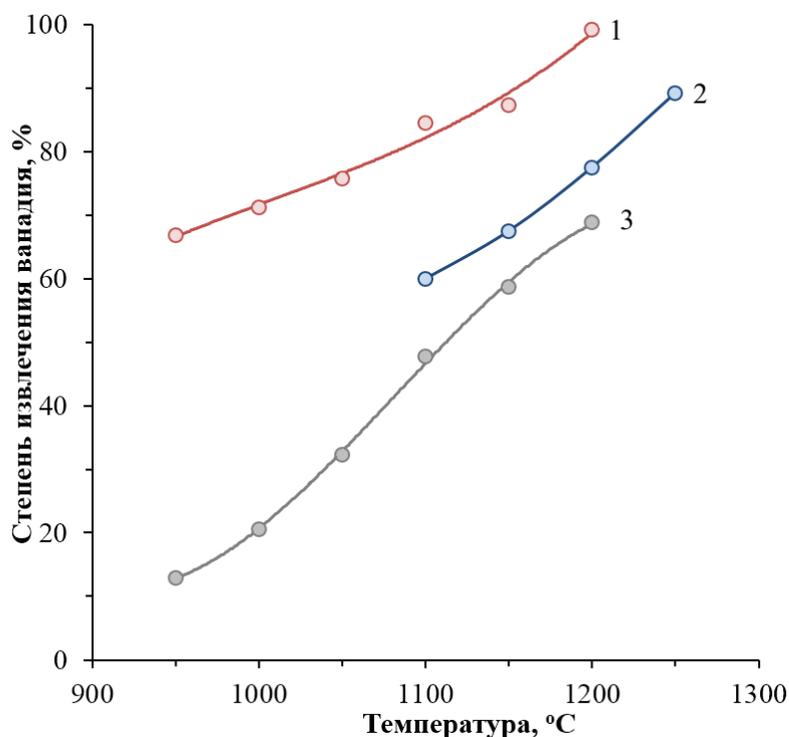


Рисунок 29 – Сравнение степени извлечения ванадия из шлаков, полученных при окислительном обжиге титанованадиевых шлаков с различными содержаниями FeO, MnO и V₂O₅. 1 – шлак №22, 2 – шлак №37, 3 – шлак №11.

Как видно из рисунка 29, 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 (рисунок 30) разрушение шпинелида ускоряется при окислении титанованадиевых шлаков 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.

Из полученных результатов следует, что присутствие MnO в шпинелиде способствует его разрушению в окислительной атмосфере, но не так интенсивно как при высоком содержании железа (более 10% FeO в шлаке). Таким образом, введение MnO при глубокой металлизации рудно-угольных брикетов титаномагнетитового концентрата с флюсовыми добавками CaCO₃ позволяет получить титансодержащие шлаки, пригодные для гидрометаллургического извлечения ванадия. Возможность извлечения остаточного ванадия из титансодержащих шлаков с низким содержанием железа позволяет применять эффективную пирометаллургическую переработку титаномагнетитов с получением чугуна при максимальном извлечении ванадия.

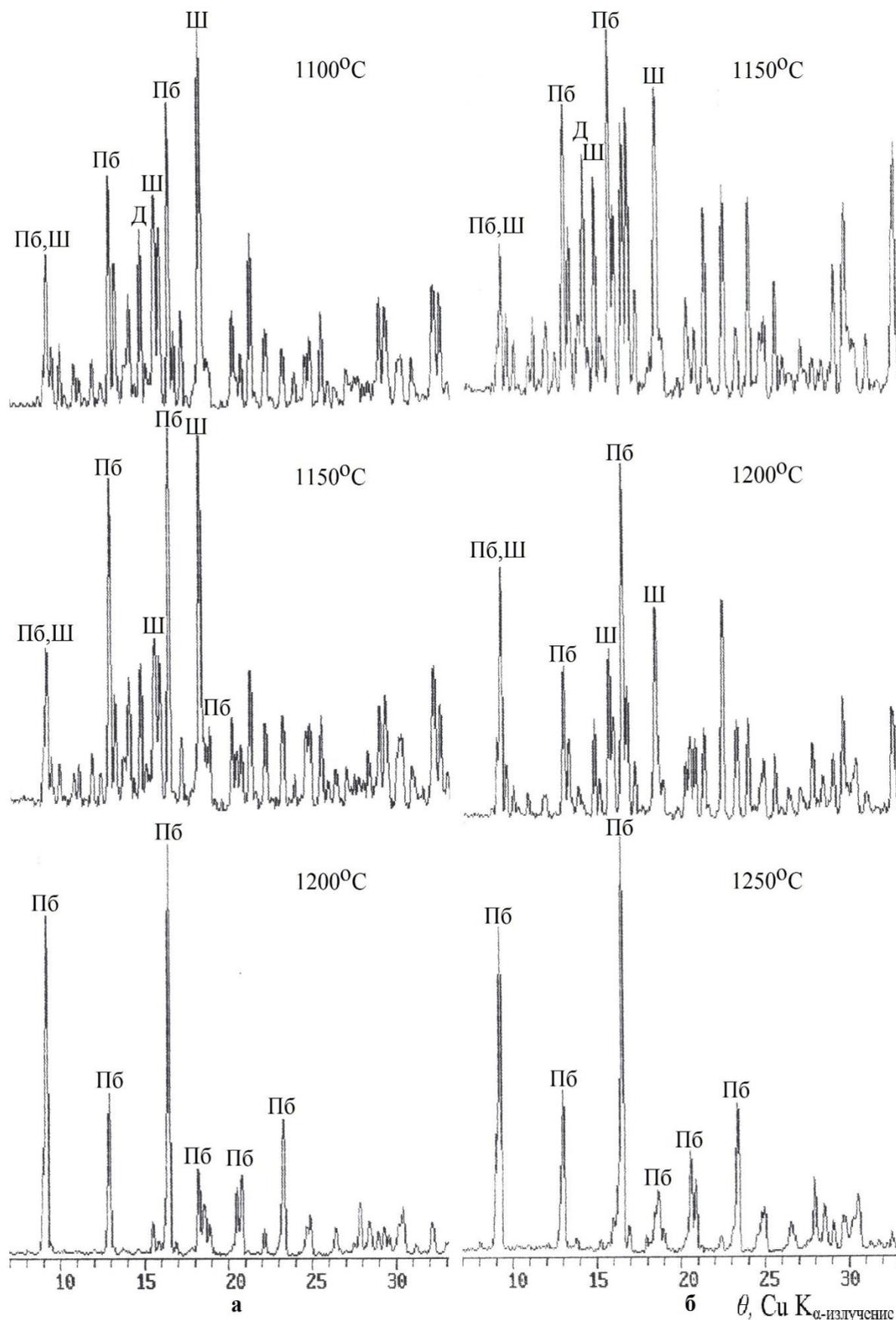


Рисунок 30 – Дифрактограммы окисленных при разных температурах титанованадиевых шлаков: а – шлак №22, б – шлак № 37. Ш – шпинель, Д – диопсид, Пб – псевдобрукит.

5.3. Разработка принципиальной технологической схемы

На основании проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема переработки титаномагнетитового концентрата с получением гранулированного чугуна и титанованадиевого шлака с последующим извлечением из него ванадия в товарный V_2O_5 (рисунок 31). Процесс состоит из двух основных этапов. Первый включает в себя восстановительный обжиг рудно-угольных окатышей на угольной подложке в печи с вращающимся подом, в результате которого получают металлические гранулы и комплексный титанованадиевый шлак. В процессе второго этапа полученный титанованадиевый шлак подвергается гидрометаллургической переработке, включающей окислительный обжиг, сернокислотное выщелачивание, осаждение и прокалку с получением товарного пентаоксида ванадия.

Подготовка смеси концентрата с твердым восстановителем и флюсующими добавками. В качестве восстановителя при обжиге титаномагнетитового концентрата используют уголь. Расход угля зависит от многих факторов, таких как содержание летучих и минеральных компонентов, а также от условий проведения процесса. В каждом случае количество восстановителя необходимо определять опытным путем и контролировать по содержанию железа в шлаковой фазе с целью максимального перевода ванадия в шлак. Выбор угля ограничивается также содержанием в нем серы (0,2-0,5% S) и количеством минеральных составляющих (зольностью). Считается целесообразным использование угля с зольностью до 16,5%, но более предпочтительно около 10% [116]. В случае использования высокозольного угля минеральные составляющие, концентрируясь в шлаковой фазе, снижают в ней содержание оксидов ванадия и титана.

В схеме предусматривается использование кальцийсодержащей и марганецсодержащей добавок, которые вводят в шихту перед окатыванием концентрата. В промышленных условиях в качестве кальцийсодержащей добавки предполагается использовать известняк, а в качестве марганецсодержащей добавки – пиролюзит MnO_2 . Расход $CaCO_3$ составляет 3%, а пиролюзита – 2% в пересчете

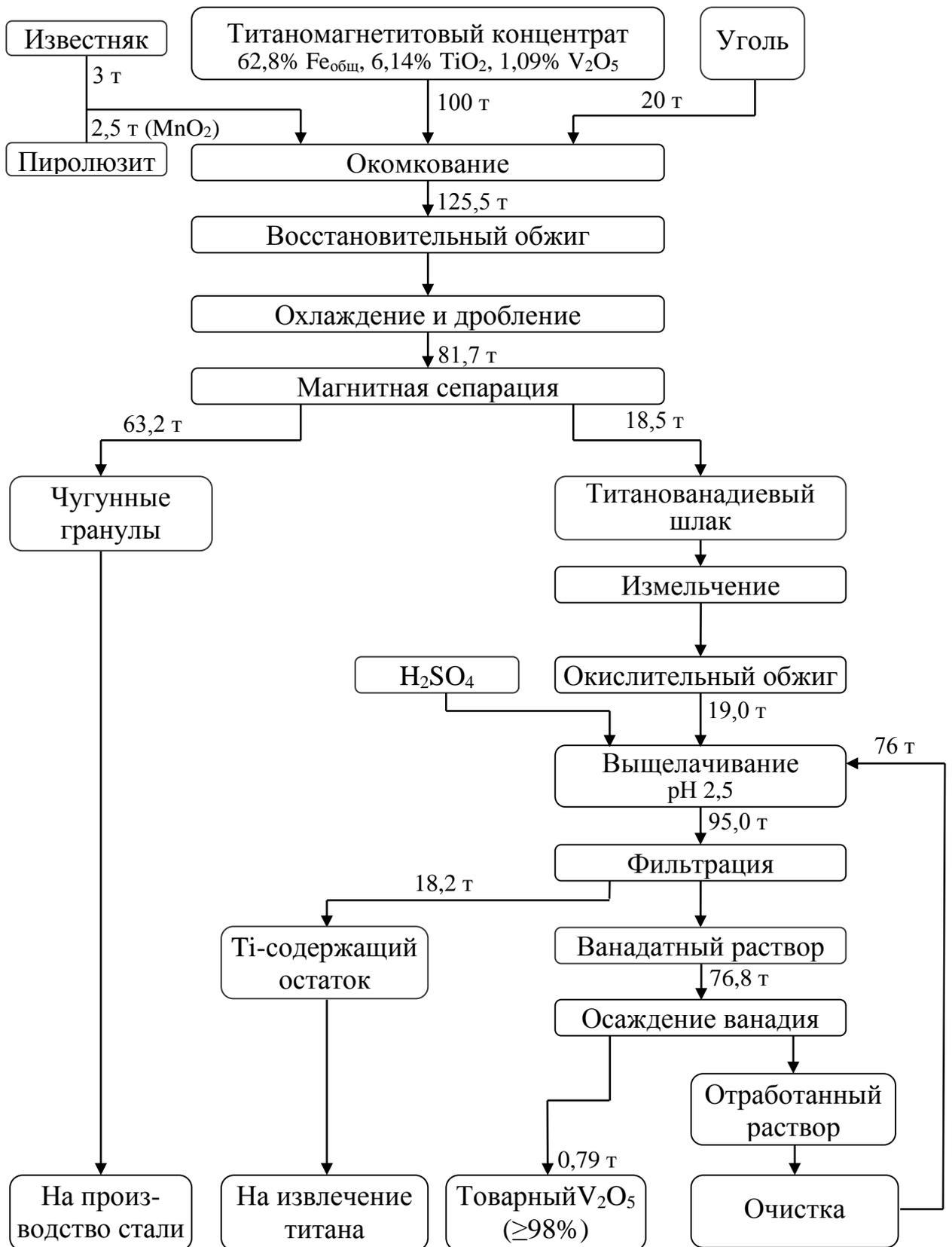


Рисунок 31 – Принципиальная технологическая схема комплексной переработки титаномагнетитовых концентратов с прямым получением железа и извлечением ванадия.

на MnO. В этих условиях для поддержания количества серы в металле на уровне 0,05-0,08% отношение CaO/SiO₂ в смеси поддерживают в пределах 2,0-3,25.

Титаномагнетитовый концентрат, уголь и вводимые флюсующие добавки измельчают до крупности -0,1 мм, затем смешивают в заданном массовом соотношении. Для получения рудно-угольных окатышей смесь окатывают в барабанных или тарельчатых грануляторах водой с применением связующих, а затем сушат.

Восстановление рудно-угольных окатышей. Окатыши загружают тонкими слоями в горячую печь с вращающимся подом на угольную постель. По мере продвижения в печи температура окатышей быстро поднимается. При достижении температуры 1380-1425°C происходит завершение процесса восстановления с одновременным плавлением и разделением фаз. При этом образуются монолитные металлические (чугунные) гранулы и титанованадиевый шлак. Продолжительность процесса восстановления составляет 10-20 минут. По окончании процесса продукт восстановительного обжига частично охлаждают и выгружают из печи. Затем продукт охлаждают до температуры ниже 100°C, подвергают дроблению и магнитной сепарации для отделения металлических гранул от шлака. Полученные гранулы содержат 0,18-0,23% V, 2,5-3,0% C, 0,011-0,033% Si, 0,07% S и 0,01-0,016% P. При этом до 80% ванадия переводится в титанованадиевый шлак, содержащий 3,5-4,5% V₂O₅ и около 30% TiO₂.

Чугунные гранулы можно перерабатывать в электропечах или кислородных конвертерах для получения качественной стали, использовать при производстве низколегированных сталей или добавлять в качестве охладителя при конвертировании ванадиевого чугуна.

Титанованадиевый шлак направляется на гидрометаллургическую переработку для селективного извлечения ванадия по схеме «окислительный обжиг-выщелачивание».

Окислительный обжиг титанованадиевого шлака.

Титанованадиевый шлак, содержащий 3,6-4,3% V_2O_5 , до 20% CaO, не менее 11% FeO, 25-30% TiO_2 , 18-20% Al_2O_3 , 6-8% SiO_2 , 2,4-2,7% Cr_2O_3 , 2,4-2,7% MgO, около 10% MnO и 0,3-0,5% $(Na,K)_2O$, измельчают до крупности -0,1мм и отмагничивают от мелких частиц металлического железа, которые вместе с крупными металлическими гранулами направляются на сталеплавильное производство. Измельченный шлак поступает на окислительный обжиг во вращающейся печи при температуре 1100-1200°C в течение 60 минут. В результате обжига ванадий переходит в кислоторастворимые ванадаты кальция.

Сернокислотное выщелачивание обожженного шлака.

Выщелачивание обожженного шлака проводят раствором H_2SO_4 (pH 2,5) в течение ~30 минут при Т:Ж=1:3-4 и при комнатной температуре, т.е. без дополнительного нагрева. Степень извлечения ванадия из шлака в раствор составляет 85-90%. Раствор, содержащий около 20 г/л V_2O_5 , отделяют от твердого остатка фильтрованием и направляют на осаждение ванадия.

Остаток, содержащий более 30% TiO_2 , может стать перспективным сырьем для извлечения титана. Наиболее целесообразным вариантом его переработки является автоклавное выщелачивание соляной кислотой при температуре 140-150°C с получением искусственного рутила – качественного сырья для производств титана и пигментного TiO_2 хлорным способом [63].

Осаждение ванадия и получение товарного V_2O_5

Осаждение ванадия из растворов проводится известными способами при температуре около 100°C либо термогидролизом при pH 1,5-1,7 в виде гидрата пентаоксида ванадия $V_2O_5 \cdot xH_2O$, либо осаждением в присутствии $(NH_4)_2SO_4$ в виде поливанадата аммония. При этом степень осаждения ванадия из раствора составляет 98-99%. При использовании обоих способов полученный осадок направляется на сушку и плавку с получением плавленного пентаоксида ванадия. В первом случае товарный продукт содержит 90-94% V_2O_5 , а во втором получается более качественный продукт, содержащий $\geq 98\%$ V_2O_5 .

При необходимости путем очистки продукта осаждения в замкнутом технологическом цикле можно получить чистые марки V_2O_5 (99,5-99,9%), пригодные для производства ответственных ванадийсодержащих сплавов и металлического ванадия [117-122].

После осаждения ванадия отработанный раствор направляется на очистку для повторного использования.

Утилизация отработанного раствора

Решение проблемы очистки, утилизации и рециклинга отработанных растворов исследовалось многими авторами [123-134]. Обсуждалось применение сорбции, экстракции, а также поглощение ванадия из водных растворов диализными культурами цианобактерий. В зависимости от выбранного метода осаждения ванадия предлагаются следующие способы очистки.

При нейтрализации растворов после гидролитического осаждения применяется используемый в промышленности процесс очистки с помощью оксида кальция. После осаждения ванадия отработанный кислый раствор (рН 1,5-2) содержит до 0,5г/л V_2O_5 и небольшое количество примесей железа, марганца, кальция, алюминия, кремния. Этот раствор подвергают нейтрализации оксидом кальция до рН 7-8 с получением осадка в виде гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. При нейтрализации содержащиеся в растворе примеси (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2) выделяются в осадок в виде гидроксидов и выводятся из системы вместе с гипсом. Техническую воду после фильтрации возвращают в процесс выщелачивания обожженного шлака, что позволяет создать замкнутый цикл по водным растворам.

В случае осаждения ванадия в виде поливанадата аммония отработанные сернокислые растворы, содержащие сульфат аммония, подвергаются очистке с применением разработанного нами способа электродиализа. При этом наряду с очисткой от марганца и других примесей происходит регенерация серной кислоты из раствора. Серная кислота и очищенный от примесей раствор сульфата аммония без дополнительной обработки возвращаются в процесс выщелачивания обожженного шлака. Это позволяет создать замкнутый технологический цикл по сливной воде и используемым реагентам.

5.4. Сравнительный анализ разработанной технологической схемы с существующей схемой переработки титаномагнетитов

Результаты сравнительной технико-экономической оценки различных способов производства чугуна из железорудного сырья, представленные в главе 1, показали, что наиболее перспективным является процесс ITMk3, отличающийся относительно низкой себестоимостью чугуна и низкими капитальными затратами. Применение этой технологии для переработки титаномагнетитовых концентратов позволит получить не только железный продукт, но и титанованадиевый шлак – комплексное сырье для извлечения ванадия и титана.

Для оценки эффективности разработанной схемы переработки титаномагнетитовых концентратов был проведен сравнительный анализ с существующей технологией переработки титаномагнетитовой руды рудника Marochs Бушвельдского комплекса по бескоксовой схеме компании Highveld Steeland Vanadium Limited – «Highveld» (ЮАР), которая подробно описана в главе 1. Результаты сравнительного анализа представлены в таблице 14.

Главное отличие разработанной схемы по сравнению со схемой Highveld заключается в том, что получение чугуна и титаносодержащего шлака из титаномагнетита осуществляется в процессе одностадийного восстановительного обжига в области температур 1380-1425°C вместо двухстадийного восстановительного процесса по схеме «восстановительный обжиг – электроплавка». При этом большая часть (до 80%) ванадия вместе с титаном концентрируется в титаносодержащем (титанованадиевом) шлаке, который используется непосредственно для гидрометаллургического извлечения ванадия. Извлечение ванадия из титанованадиевых шлаков осуществляется по известково-сернокислотной схеме.

Применение одностадийного восстановительного обжига позволяет уменьшить энергетические затраты, исключить конвертерный передел ванадиевого чугуна для извлечения ванадия, существенно увеличить сквозное извлечение ванадия из титаномагнетитов, а также получить титаносодержащий продукт (после извлечения ванадия), пригодный для извлечения титана в виде товарного продукта.

Таблица 14 — Сравнительный анализ предлагаемой схемы с Highveld (ЮАР)

Highveld (ЮАР)		Предлагаемая схема	
Операции, материалы	Значение	Операции, материалы	Значение
Состав шихты			
Титаномагнетитовая руда (куски 4-25мм), %:		Титаномагнетитовый концентрат (-0,1мм), %:	
Fe _{общ} ,	56	Fe _{общ} ,	62,5
V ₂ O ₅	1,6	V ₂ O ₅	1,09
TiO ₂	14,5	TiO ₂	6,1
Флюсующие добавки, кг/т руды:		Флюсующие добавки, кг/т конц-та:	
-уголь	430	-уголь	200
-доломит	220	-известняк	30
-кварц	40	-пирролюзит	25
Получение чугуна и шлака			
1. Предварительная металлизация во вращающейся печи:		1. Восстановительный обжиг в печи с вращающимся подом:	
-температура, °С	1100	-температура, °С	1400
		-продолжительность, ч	0,3
		-расход природного газа, м ³ /т чугуна	180
		-расход электроэнергии, МВт·ч/т чугуна	0,2
2. Электроплавка горячей восстановленной шихты в руднотермической печи:	1600		
-температура, °С	1,4		
-расход электроэнергии, МВт·ч/т чугуна	3,5-4		
-продолжительность, ч			
Ванадиевый чугун, %:		Ванадийсодержащий низкокремнистый чугун, %:	
V	1,2-1,4	V	0,1-0,3
C	3,4-4,0	C	2,5-3,0
Si	0,2-0,4	Si	~0,02
S	0,07	S	0,07
P	0,08	P	0,015
Извлечение V ₂ O ₅ из руды в чугун, %	90	Извлечение V ₂ O ₅ из конц. в чугун, %	20
Титанистый шлак, %:		Титанованадиевый шлак, %:	
V ₂ O ₅	0,9	V ₂ O ₅	3,5-4,5
TiO ₂	32	TiO ₂	30
Выход шлака, кг/т чугуна	780	Выход шлака, кг/т чугуна	380
Извлечение V ₂ O ₅ из руды в шлак, %	10	Извлечение V ₂ O ₅ из конц. в шлак, %	80
Направляют в отвал		Направляют на извлечение ванадия и титана	

Продолжение таблицы 14

Переработка ванадиевого чугуна			
Кислородная продувка в виброковше: -температура, °С -охладитель (лом), т/т чугуна	1400 0,2		
Ванадиевый шлак, % V ₂ O ₅ TiO ₂	23-27		
Выход шлака, кг/т чугуна	4,5		
Извлечение ванадия из чугуна в шлак, %	35		
Передельный чугун	91		
Переработка передельного чугуна в конвертере на сталь		Применение ванадийсодержащего низкокремнистого чугуна: -непосредственно для производства стали; -в качестве охладителя при конвертировании; - при производстве низколегированных сталей	
Гидрометаллургическое извлечение ванадия из шлака по известково-сернокислотной технологии			
Окислительный обжиг: -температура, °С -продолжительность, ч	850 1-2	Окислительный обжиг: -температура, °С -продолжительность, ч	1100 1
Добавки, кг/т шлака: -известняк -ванадиевый шлам	200 300		
Сернокислотное выщелачивание при pH -2,5, с последующим осаждением ванадия: -извлечение ванадия из шлака в р-р, % -извлечение ванадия из шлака в товарный V ₂ O ₅ , %	80 99	Сернокислотное выщелачивание при pH -2,5, с последующим осаждением ванадия: -извлечение ванадия из шлака в р-р, % -извлечение ванадия из шлака в товарный V ₂ O ₅ , %	90 99
Шлам в отвал		Титансодержащий остаток (около 30% TiO ₂) предусматривается использовать для получения искусственного рутила	
Сквозное извлечение ванадия из руды в товарный V ₂ O ₅ , %	65%	Суммарное полезное использование ванадия, %, в том числе: -сквозное извлечение ванадия из концентрата в товарный V ₂ O ₅ , % -извлечение ванадия из концентрата в сталь, %	87,3 71,3 16

Выводы по главе 5

1. На основании проведенных исследований разработан одностадийный процесс восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата, позволяющий моделировать его промышленное осуществление в печи с вращающимся подом на угольной подложке с получением гранулированного чугуна и комплексного титанованадиевого шлака, пригодного для гидрометаллургического извлечения ванадия и титана.

2. Показано, что при восстановительном обжиге рудно-угольных брикетов из титаномагнетитового концентрата на угольной подложке введение в шихту флюсующих добавок (3% CaCO_3 и 2% MnO) позволяет снизить температуру процесса до 1380-1425°C, при которой существенно ограничивается восстановление ванадия в металлическую фазу. Установлено, что при содержании в шлаке 8-10% FeO около 80% ванадия концентрируется в шлаковой фазе, содержание V_2O_5 в которой составляет 3,6-4,3%.

3. Полученный гранулированный чугун содержит 0,18-0,23% V, 2,5-3,0% C, 0,07-0,08% S и 0,01-0,016% P и отличается незначительным содержанием кремния (0,011-0,033% Si). Такой низкокремнистый чугун может быть успешно использован для производства качественной легированной стали, а также при производстве низколегированных сталей или служить высококачественным охладителем при конвертировании ванадиевого чугуна, особенно высококремнистых чугунов с низким содержанием ванадия (0,25-0,35% V).

4. 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.

5. Установлено, что присутствие повышенного количества MnO в шлаке облегчает разрушение ванадийсодержащих фаз при окислительном обжиге

титанованадиевых шлаков, приводящее к образованию растворимых ванадатов. Оптимальная температура окислительного обжига марганецсодержащих шлаков находится в пределах 1100-1140°C, при этом степень извлечения ванадия составляет 84,5-87%.

6. Разработана новая принципиальная технологическая схема комплексной переработки титаномагнетитового концентрата, включающая одностадийный восстановительный обжиг с получением гранулированного чугуна и титанованадиевого шлака, гидрометаллургическое извлечение ванадия из титанованадиевого шлака известково-сернокислотным способом. При этом сквозное извлечение ванадия из титаномагнетитового концентрата достигает 87%, что в 1,4-1,8 раза выше, чем при применении существующих пирометаллургических способов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании выполненных фундаментальных исследований разработаны и научно обоснованы новый одностадийный процесс высокотемпературного восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата с прямым получением гранулированного чугуна и титанованадиевого шлака и процесс гидрометаллургического селективного извлечения ванадия из полученного шлака по схеме «окислительный обжиг – слабокислотное выщелачивание». Основные результаты работы следующие:

1. Установлены общие закономерности восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата с флюсующей добавкой CaCO_3 при температуре 1530-1540°C с получением железа и титанованадиевого шлака, а также выявлены закономерности распределения ванадия между металлической и шлаковой фазами. Показано, что при содержании в шлаке 8-14% FeO практически весь ванадий (95-99,4%) концентрируется в шлаковой фазе, при этом степень металлизации железа составляет 93-99%.

2. 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°C), ограничивающих восстановление из шлакового расплава оксидов ванадия и железа до металлического состояния, что дает возможность получать углеродистый металл (чугун), содержащий 2,5-3% С, а также сконцентрировать около 80% ванадия в шлаковой фазе.

3. Металлическая фаза представляет собой гранулированный низкокремнистый чугун, содержащий 0,18-0,23% V, 2,5-3,0% С, 0,011-0,033% Si, 0,07-0,08% S и 0,01-0,016% P, который может быть успешно использован в производстве качественной легированной стали, а также как высококачественный охладитель при конвертировании ванадиевого чугуна, особенно с высоким содержанием кремния.

4. Изучены особенности фазового состава титанованадиевых шлаков и межфазного распределения ванадия и других элементов в зависимости от содержания CaO и FeO в шлаке в пределах 3,4-26,3% и 5,0-32,3%, соответственно. Установлено, что при содержании в шлаке до 10% CaO и $\geq 10\%$ FeO основными фазами являются ванадийсодержащий аносовит, ванадийсодержащие шпинелиды и железистое стекло, в котором ванадий отсутствует. Увеличение содержания CaO до $\geq 18\%$ и уменьшение FeO до 5%, благодаря связыванию TiO_2 с CaO, приводит к формированию ванадийсодержащих титанатов кальция: перовскита и новой кристаллической фазы сложного состава – алюмотитаната кальция с общей формулой $8CaO \cdot 5MgO \cdot 2FeO \cdot Cr_2O_3 \cdot 18Al_2O_3 \cdot 11TiO_2 \cdot 2V_2O_5 \cdot 3SiO_2$.

5. Определены общие закономерности процессов, протекающих при окислительном обжиге титанованадиевых шлаков в области температур 800-1250°C, и влияние этих процессов на переход ванадия в легкорастворимые ванадаты кальция. Выявлено, что в области температур 800-900°C происходит избирательное окисление и разрушение ванадийсодержащего аносовита; а при температурах 900-1100°C – шпинелидов. Окисление ванадия из алюмотитаната кальция начинается при температуре выше 1100°C и растягивается до 1200-1250°C, но не идет до конца. В этих условиях самой устойчивой фазой в шлаках является перовскит. Устойчивость структуры алюмотитаната кальция и перовскита в условиях окислительного обжига обусловлена небольшим содержанием в них низковалентных элементов, в частности двухвалентного железа.

6. Установлено, что при восстановительном обжиге титаномагнетитового концентрата при температурах 1380-1425°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°C, продолжительность 30-60 минут, содержание СаО 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 титансодержащий остаток, содержащий $\geq 30\%$ TiO_2 , можно перерабатывать с получением высокотитановых продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нукаву, J. Vanadium: The Supercharger [Электронный ресурс] / J. Нукаву, А. Thomas // Byron Capital Markets Industry Report. – 2009. – Режим доступа: <http://vanitec.org/wp-content/uploads/2010/07/Vanadium-the-Supercharger.pdf>.
2. Коровин, С. С. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга 2: Учебник для вузов. / С. С. Коровин, Д. В. Дробот; под ред. С. С. Коровина. – М.: МИСиС, 1996. – 376 с.
3. Kagawa, A. Absorption of hydrogen by vanadium-titanium alloys / A. Kagawa // Reports of the Faculty of Engineering, Nagasaki University. – Vol. 25, № 45. – pp. 233-239.
4. Жеваго, Н. К. Микрокапиллярные емкости для хранения водорода / Н. К. Жеваго, В. И. Глебов, Э. И. Денисов и др. // Альтернативная энергетика и экология. – 2012. – №09. (113). С. 106-115.
5. Kear, G. Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects / G. Kear, A. A. Shah, F. C. Walsh // International Journal of Energy Research. – 2012. – Vol. 36, № 11. – pp. 1105–1120.
6. Kumar, K. Vanadium Flow Batteries Could Capture a Fifth of Grid Storage Market by 2017 [Электронный ресурс] / К. Kumar // August 15, 2012. – Режим доступа: <http://resourceinvestingnews.com/41494-vanadium-flow-batteries-could-capture-a-fifth-of-grid-storage-market-by-2017.html>.
7. World Steel in Figures 2014 [Электронный ресурс] / International Iron and Steel Institute (IISI), Brussels. – Режим доступа: <http://www.worldsteel.org/dms/internetDocumentList/bookshop/World-Steel-in-Figures-2014/document/World%20Steel%20in%20Figures%202014%20Final.pdf>.
8. Субботин, М. Л. Социально-экономические аспекты использования конструкционных материалов, критичных для развития термоядерной энергетики. Ванадиевые сплавы / М. Л. Субботин, Д. К. Курбатов, Л. Г. Голубчиков // ВАНТ. Серия: Термоядерный синтез. – 2009. – №1. С. 30-41.

9. Вышегородский, Д. В. Титаномагнетитовые руды – перспективная сырьевая база металлургии. / Д. В. Вышегородский // Уральский рынок металлов. – 2006. - №1. – С. 49-53.
10. Michael J. Magyar. Vanadium. [Электронный ресурс] / Michael J. Magyar // U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. – 2009. – Режим доступа: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/vanadium/mcs-2009-vanad.pdf>.
11. Désirée E. Polyak. Vanadium. [Электронный ресурс] / Désirée E. Polyak // U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. – 2015. – Режим доступа: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/vanadium/mcs-2015-vanad.pdf>.
12. Рудные месторождения СССР. Т.1. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1977. - 184 с.
13. Тигунов, Л. П. Титановые руды России: состояние и перспективы освоения. «Минеральное сырье». Серия геолого-экономическая / Л. П. Тигунов, Л. З. Быховский, Л. Б. Зубков. – М.: Изд-во ВИМС, 2005. - № 17 -104 с.
14. Быховский, Л. З. Ильменитовые и титаномагнетитовые месторождения России в связи с ультрабазитовыми и базитовыми комплексами: перспективы освоения и комплексного использования / Л. З. Быховский, Л. П. Тигунов, Ф. П. Пахомов. // Материалы третьей международной конференции Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей и связанные с ними месторождения. – Екатеринбург: 2009. - Т. 1. - С. 93–96.
15. Мизин, В. Г. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология. / В. Г. Мизин, Е. М. Рабинович. - Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 416 с.
16. Официальный сайт компании IRC Ltd. [Электронный ресурс] / IRC Ltd. – Режим доступа: http://www.ircgroupp.com.hk/html/bus_kuranakh.php.
17. Сирина, Т. П. Извлечение ванадия и никеля из отходов теплоэлектростанций / Т.П. Сирина, В. Г. Мизин, Е. М. Рабинович, Б. В. Слободин, Т. И. Красненко. - Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 240 с.
18. Черноусов, И. П. Ванадий: производство, потребление, структура рынка / И. П. Черноусов, И. Н. Монахов // Снабженец. – 2005. -№11 (421). - С. 124-129.

19. Букин, В. И. О возможности извлечения некоторых редких металлов при комплексной переработке алюминиевого сырья / В. И. Букин, А. М. Резник, Е. И. Лысакова. // Национальная металлургия. – 2003. - №1, - С. 61-65.
20. Michael J. Magyar. Vanadium. [Электронный ресурс] / Michael J. Magyar // U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. – 2002. – Режим доступа: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/vanadium/vanadmyb02.pdf>.
21. Désirée E. Polyak. Vanadium. [Электронный ресурс] / Désirée E. Polyak // U.S. Geological Survey, 2013 Minerals Yearbook. – 2014. – Режим доступа: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/vanadium/myb1-2013-vanad.pdf>.
22. Désirée E. Polyak. Vanadium. [Электронный ресурс] / Désirée E. Polyak // U.S. Geological Survey, 2011 Minerals Yearbook. – 2012. – Режим доступа: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/vanadium/myb1-2011-vanad.pdf>.
23. Обзор рынка ванадия и ванадийсодержащей продукции в СНГ.- М.: 2009, – с. 13.
24. Официальный сайт компании Atlantic. [Электронный ресурс] / Atlantic. – Режим доступа: <http://atlanticltd.com.au/projects/windimurra>.
25. Официальный сайт компании Rutila Resources Ltd. [Электронный ресурс] / Rutila Resources Ltd. – Режим доступа: <http://www.rutila.com.au/Balla-Balla/ProjectsDetails.aspx>.
26. Официальный сайт компании Bushveld Minerals Limited. [Электронный ресурс] / Bushveld Minerals Limited. – Режим доступа: <http://www.bushveldminerals.com>.
27. Официальный сайт компании Largo Resources. [Электронный ресурс] / Largo Resources. – Режим доступа: <http://www.largoresources.com>.
28. ММК разработал технологию восстановления железа из титаномагнетитовых руд. [Электронный ресурс] / ОАО "Магнитогорский металлургический комбинат" – Режим доступа: http://mmk.ru/press_center/57792/.
29. Panishev, N. Direct Redaction of TI-V Magnetite Via ITmk3 Technology / N. Panishev, B. Dubrovsky, A. Starikov, E. Redin, and E. Knyazev // 4th International

Symposium on High Temperature Metallurgical Processing – March 3-7, 2013. San-Antonia, Texas, USA: John Wiley and Sons Ltd. -2013. - pp. 45-48.

30. Panishev, N. V. A laboratory investigation of the reduction of the iron carbonate bearing ore to iron nugget by means of the itm3 technology / N. V. Panishev, R. S. Tahautdinov, M. V. Buryakov, V. V. Bastrygin // TMS 2010 annual meeting and exhibition – February 14-18, 2010. Seattle, WA, USA: – 2010. – pp. 599-602.

31. Махоткина, Е. С. Извлечение ванадия из шлака процесса ИТМКЗ / Е. С. Махоткина, М. В. Шубина // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: материалы 71-й межрегион. научн.-техн. конференции. – Магнитогорск: изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2013. – Т.1. - №71. – С. 168-171.

32. Махоткина, Е. С. Исследование режимов обработки шлака процесса ИТМКЗ для извлечения ванадия / Е. С. Махоткина, М. В. Шубина // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования – Магнитогорск: изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова, 2014. – Т.1. - №1. – С. 279-282.

33. Шубина, М. В., Махоткина Е. С. Исследование возможности извлечения ванадия из шлаков переработки титаномагнетитов / М. В. Шубина, Е. С.Махоткина Е.С. // Теория и технология металлургического производства – Магнитогорск: изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2013. – №1 (13). – С. 75 -76.

34. Дерябин, Ю. А. Перспективы переработки чинейских титаномагнетитов. / Ю.А. Дерябин, Л. А. Смирнов, А. А. Дерябин.– Екатеринбург: Сред.-Урал. кн. Изд-во, 1999. - 368 с.

35. Чумарова, В. И. Производства ванадиевых сплавов за рубежом. Обзорная информация. / В. И. Чумарова // Черметинформация. Серия: Ферросплавное производство, вып. 2. – М.: 1986. – 22 с.

36. Rohrmann B. Vanadium in South Africa. / B. Rohrmann // Metal Review Series no. 2: J. S. Afr. Inst. Min. Metall. – Vol. 85. – №5. – 1985. – pp. 141-150.

37. Hall J. The Extraction of Iron and Vanadium from Titaniferous Magnetite Ore with Particular Reference to the Contribution by the Republic of South Africa. / J. Hall // Proceedings of International Symposium on Exploitation and Utilization of Vanadium-

- Bearing Titanomagnetite, Panzhihua, China/Beijing: The Metallurgical Industry Press. – 1989. – pp. 38-48.
38. Смирнов, Л. А. Metallургическая переработка ванадийсодержащих титаномагнетитов. / Л. А. Смирнов, Ю.А. Дерябин, С. В. Шаврин. - Челябинск: Metallургия. Челябин. отд-ние, 1990. – 256 с.
39. Ровнушкин, В. А. Бескоксовая переработка титаномагнетитовых руд. / В.А. Ровнушкин, Б. А. Боковиков. – М.: Metallургия, 1988. – 247 с.
40. Зеликман, А. Н. Metallургия редких металлов: учебное пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. / А. Н. Зеликман, Б. Г. Коршунов. – М.: Metallургия, 1991. - 432 с.
41. Смирнов, Л. А. Переработка титаномагнетитового сырья с получением ванадиевого шлака и стали. / Л. А. Смирнов, Ю. А. Дерябин // Физическая химия и технология в metallургии: Сб. научн. тр. – Екатеринбург-изд.-во УрО РАН, 1996. – С. 248-260.
42. Проблемы ванадия в черной metallургии / Науч. тр. УралНИИЧМ (г. Свердловск). - М.: Metallургия, 1966. – 268 с.
43. Гаврилюк Г. Г. Доменная плавка титаномагнетитов / Г. Г. Гаврилюк, Ю. А. Леконцев, С. Д.Абрамов // - Тула: АССОД, – 1997. – 216 с.
44. Смирнов Л. А. Переработка титаномагнетитового сырья с получением ванадиевого шлака и стали / Л. А. Смирнов, Ю. А. Дерябин // Физическая химия и технология в metallургии. – Екатеринбург: Изд.-во УрО РАН, 1996. – С. 248 – 260.
45. Елохин, Ф. М. Титаномагнетиты и metallургия Урала / Ф. М. Елохин, В. И. Довгопол, А. А. Медведев, А. К Рябов. - Екатеринбург: Сред.-Урал. Кн. Изд-во. - 1982. - 144 с.
46. Производство технической пятиокиси ванадия. Технологическая инструкция ТИ 115-ф-10-95. – Чусовой: Чусовая типография, 1996. – 83 с.

47. Смирнов, Л. А. Производство и использование ванадиевых шлаков. / Л. А. Смирнов, Ю. А. Дерябин, А. А. Филиппенков, Ф. С. Раковский, Л. В. Коваленко, Л. Е. Колпаков. - М.: Металлургия, 1985. - 126 с.
48. Производство технического пентоксида ванадия Технологическая инструкция ТИ 127-Ф-01-2002. – Тула, 2002. – 85 с.
49. Пат. 2228965 Российская Федерация, С 22 В 34/22. Способ извлечения ванадия из ванадийсодержащих материалов / Ватолин Н. А., Халезов Б. Д., Леонтьев Л. И. и др.; патентообладатель Государственное учреждение Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ГУ ИМЕТ УрО РАН); заявл. 30.12.2002; опубл. 20.05.2004.
50. Пат. 2248407 Российская Федерация, С 22 В34/22. Способ извлечения ванадия из растворов / Ватолин Н. А., Халезов Б. Д., Неживых В. А., Леонтьев Л. И.; патентообладатель Государственное учреждение Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ГУ ИМЕТ УрО РАН); заявл. 02.07.2003; опубл. 20.03.2005.
51. Пат. 2263722 Российская Федерация, С 22 В3/18. Способ переработки ванадийсодержащих шлаков / Ватолин Н. А., Халезов Б. Д., Неживых В. А. и др.; патентообладатель ОАО "Чусовской металлургический завод", Государственное учреждение Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ГУ ИМЕТ УрО РАН); заявл. 25.05.2004 ; опубл. 10.11.2005.
52. Пат. 2310003 Российская Федерация, С 22 В34/22. Способ извлечения ванадия из ванадийсодержащих материалов / Ватолин Н. А., Халезов Б. Д., Леонтьев Л. И. и др.; патентообладатель Государственное учреждение Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ГУ ИМЕТ УрО РАН); заявл. 29.12.2005 ; опубл. 10.11.2007.
53. Пат. 2348716 Российская Федерация, С 22 В34/22. Способ извлечения ванадия / Ватолин Н. А., Халезов Б. Д., Крашенинин А. Г., Борноволоков А. С. и др.; патентообладатель Государственное Учреждение Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ГУ ИМЕТ УрО РАН), ОАО

"Корпорация "ВСМПО-АВИСМА" (Верхне-Салдинское металлургическое производственное объединение) ; заявл. 22.05.2007 ; опубл. 10.03.2009.

54. Ватолин, Н. А. Новая технология извлечения ванадия из металлургических шлаков / Н. А. Ватолин, Б. Д. Халезов, А. Г. Крашенинин и др. // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2008. – № 4. – С. 72-75.

55. Крашенинин, А. Г. Новая технология получения чистого пентоксида ванадия из конвертерных марганцовистых шлаков / А. Г. Крашенинин, Н. А. Ватолин, Б. Д. Халезов // Тр. I Междунар. симпозиума «Фундаментальные и прикладные науки». – М.: – 2010. –Т. 2. – С. 110-122.

56. Ватолин, Н. А. Разработка и усовершенствование технологии извлечения ванадия из конвертерных марганцовистых ванадийсодержащих шлаков / Н. А. Ватолин, Б. Д. Халезов, А. Г. Крашенинин, С. А. Петрова, Р. Г. Захаров // Материалы XVI Междунар. конф. «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург: – № 1. – С. 42-45.

57. Ватолин, Н. А. Комплексная экологически чистая технология переработки марганцовистых ванадиевых шлаков с получением пентоксида ванадия повышенной чистоты / Н. А. Ватолин, Б. Д. Халезов, А. Г. Крашенинин, А. С. Борноволоков // Доклады XI Всероссийской науч.-техн. конф. — Тула: Изд-во «Инновационные технологии», – 2012. – С. 8-12.

58. Li, X., Extraction of vanadium from high calcium vanadium slag using direct roasting and soda leaching / X. Li, B. Xie // Int. J. Min. Met. Mater. – 2012. – Vol. 19, – № 7. – pp 595-601.

59. Mu, W. Z. φ -pH diagram of V-Ti-H₂O system during pressure acid leaching of converter slag containing vanadium and titanium / W. Z. Mu, T. A. Zhang, Z. H. Dou, G. Z. Lü, Y. Liu // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2011. – Vol. 21, – №9, – p. 2078.

60. Пат. 201010514573.8 Китай. A Hydrometallurgy Method for Extraction the Vanadium from the Converter Slag Containing Vanadium and Titanium / T. A. Zhang, W. Z. Mu, Z. H. Dou, G. Z. Lü, Y. Liu, Q. Y. Zhao, J. C. He // – 2010.

61. Zhang, G. Q. Extraction of vanadium from vanadium slag by high pressure oxidative acid leaching / G. Q. Zhang, T. A. Zhang, G. Z. Lü, Y. Zhang, Y. Liu, Z. L. Liu // *Int. J. Min. Met. Mater.* – 2015. – Vol. 22, – № 1, – pp 21-26.
62. Резниченко, В. А. Титаномагнетиты – сырье для новой модели производства / В.А. Резниченко, Г. Б. Садыхов, И. А. Карязин. // *Металлы.* – 1997. - № 6. - С. 3-7.
63. Садыхов Г. Б. Разработка научных основ и технологии комплексного использования титаномагнетитов с высоким содержанием диоксида титана : дисс. ... д-ра. техн. наук : 05.16.02/ Садыхов Гусейнгулу Бахлул оглы – М., 2001. – 311 с.
64. Пат. 2096510 Российская Федерация, С 22 В 34/22. Способ извлечения ванадия из титанистых шлаков / Г. Б. Садыхов, В. А. Резниченко, И. А. Карязин, Л. О. Наумова; патентообладатели Г. Б. Садыхов, В. А. Резниченко, И. А. Карязин, Л.О. Наумова; заявл. 07.06.1996 ; опубл. 20.11.1998.
65. Jena, B. C. Extraction of titanium, vanadium and iron from titanomagnetite deposits at Pipestone Lake / B. C. Jena, W. Dresler, I. G. Reilly // *Minerals Engineering, Manitoba, Canada:* – 1995. – Vol. 8, № 1-2, – pp. 159-168.
66. Gupta, C. K. Extractive metallurgy of Vanadium process Metallurgy / C. K. Gupta, N. Krishnamurthy // Elsevier Science Publishers B. V, Netherlands: – 1992. – pp. 295-302.
67. Zhang, Shou-Rong. The Trends of Ironmaking Industry and Challenges to Chinese Blast Furnace Ironmaking in XXI Century / Shou-Rong Zhang // *The 5th Int. Congr. on the Science and Technology of Ironmaking, Shanghai, China:* – 2009. – Vol. 1. – pp. 1-13.
68. Официальный сайт компании Kobe Steel. [Электронный ресурс] / Kobe Steel Ltd. – Режим доступа: <http://www.kobelco.co.jp>
69. Chen, S. Metalizing reduction and magnetic separation of vanadium titanomagnetite based on hot briquetting / S. Chen, M. Chu // *Int. J. of Miner. Metall. Mater.:* – 2014. № 21. – pp. 225-233.
70. Chen, S. A new process for the recovery of iron, vanadium, and titanium from vanadium titanomagnetite / S. Chen, M. Chu // *J. South. Afr. Inst. Min. Metall:* – 2014. – № 114. – pp. 481-487.

71. Резниченко, В. А. Титаномагнетиты. Месторождения, металлургия, химическая технология / В. А. Резниченко, В. И. Шабалин. - М.: Наука, 1986. – 294 с.
72. Лякишев, Н. П. Ванадий в черной металлургии. / Н. П. Лякишев, Н. П. Слотвинский-Сидак, Ю. Л. Плинер, С. И. Лаппо. - М.: Металлургия, 1983. -192 с.
73. Леонтьев, Л. И. Пирометаллургическая переработка комплексных руд /Л. И. Леонтьев, Н. А. Ватолин, С. В. Шаврин, Н. С. Шумаков. – М.: Металлургия, 1997. – 432 с.
74. Садыхов, Г. Б. Исследование титанованадиевых шлаков процесса прямого получения железа из титаномагнетитовых концентратов / Г. Б. Садыхов, И. А. Карязин. // Металлы. – 2007. - № 6, - С.3-12.
75. Рощин, А.В. Селективное восстановление и пирометаллургическое разделение металлов титаномагнетитовых руд / А. В. Рощин, В. П. Грибанов, А. В. Асанов. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2006. – Вып. 7. – №10. – С. 49–55.
76. Вольский, А. Н. Теория металлургических процессов / А. Н. Вольский, Е. М. Сергиевская. – М.: Металлургия, 1968, –344 с.
77. Пономарев, А. И. Метода химического анализа железных, титаномагнетитовых и хромовых руд / А. И. Пономарев. – М.: Наука, 1966, – 406 с.
78. Рачинский, Ф. Ю. Техника лабораторных работ / Рачинский, Ф. Ю., М.Ф. Рачинская. – Л.: Химия, 1982. – 432 с.
79. 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.
80. 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.

81. 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.

82. Гончаров, К. В. Изучение фазового состава ванадийсодержащих титановых шлаков, полученных при металлизации 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.

83. 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.

84. 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.

85. 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.

86. LEE, Y. S. Viscous behaviour of CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-FeO slag / Y. S. LEE, J. R. KIM, S. H. YI, D. J. MIN // VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, South. Afr. Inst. Min. Metall: – 2004. – pp. 225-230.
87. Кобелев, В. А. Десульфурация и дефосфация при прямом получении железа / В.А. Кобелев, А. П. Казаков, Б. З. Кудинов, Л. И. Леонтьев // Теория и практика прямого получения железа. – М.: Наука, 1986, – С. 47-49.
88. Садыхов, Г. Б. Исследование титанованадиевых шлаков процесса прямого получения железа из титаномагнетитовых концентратов / Г. Б. Садыхов, И. А. Карязин // Металлы. – 2007. – № 6, – С. 3-12.
89. Руднева, А. В. О составе байковита / А. В. Руднева, Т. Я. Малышева // ДАН СССР. – 1960. – Т. 130. – №6. – С. 1329-1332.
90. 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.
91. 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.
92. 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.
93. 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.
94. 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.
95. 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.
96. 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.
97. Фотиев, А. А. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства / А. А. Фотиев, Б.В. Слободин. – М.: Наука, 1988. – С. 145-148.
98. Evans, H. T. Geochemistry and mineralogy of the Colorado Plateau Uranium Ores / H. T. Evans, R. M. Garrels, E. S. Larsen // U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 320. – Washington: – 1959. – pp. 91-112.
99. Schiller, K. Spektrophotometrische Untersuchung von Vanadatgleichgewichten in verdünnten wässrigen Lösungen / K. Schiller, E. Thilo // Z. anorg und allgem. Chem. – 1961. – Vol. 310. №4-6. – pp. 261-285.
100. Ивакин, А. А. Потенциометрическое изучение ионных равновесий ванадия (V) / А. А. Ивакин, Л. Д. Курбатова, М. В. Кручинина и др. // ЖНХ. – 1986. – Т. 31. – Вып. 2. – С. 388-392.
101. Livage, J. Coordination Chemistry Rev / J. Livage. – 1998. – Vol. 178-180, - №2. pp.

999-1018.

102. Музгин, В. Н. Аналитическая химия ванадия / В. Н. Музгин, Л. Б. Хамзин, В. Л. Золотавин, И. Я. Безруков – М.: Наука, 1981. – 216 с.

103. Безруков, И. Я. Изучение взаимодействия сульфата алюминия с мета-, пиро- и ортованадатами лития в водных растворах / И. Я. Безруков, С. Ю. Романцева, В. А. Спиридонов // ЖНХ. – 1977. – Т. 22. – С. 343.

104. Гончаренко, А. С. Электрохимия ванадия и его соединений / А.С. Гончаренко. – М.: Metallurgiya, – 1969. – 173 с.

105. Luca, V. Study of the structure and mechanism of formation through self-assembly of mesostructured vanadium oxide / V. Luca, J. M. Hook // Chem. Mater., – 1997. – Vol. 9. – pp. 2731—2744.

106. Ростокер, У. Metallurgiya vanaדיя / У. Ростокер. – М.: Изд-во иностр. лит., – 1959, – 195 с.

107. Сырокомский, В. С. Ванадатометрия / В. С. Сырокомский, Ю. Б. Клименко. – М.: Metallurgizdat, – 1950. – 171 с.

108. Морачевский, Ю. В. Спектрофотометрическое изучение водных растворов пятивалентного ванадия / Ю. В. Морачевский, А. И. Беляева // Ж. анал. хим.. – 1956. – №11. – С. 672-677.

109. Sillen, L. Polynuclear complexes formed in the hydrolysis of metal ions / L. Sillen // Chemistry. Kopenhagen: – 1953. – pp. 74-76.

110. Rossotti, F. J. C. Equilibrium Studies of Polyanions / F. J. C. Rossotti, H. Rossotti // Acta chem. Scand. – 1956. – Vol. 10. – pp. 957-984.

111. Ивакин, А. А. Химия пятивалентного ванадия в водных растворах / А. А. Ивакин, А. А. Фотиев // Тр. Ин-та химии УНЦ АН СССР. Свердловск. – 1971. – Вып. 24. – 191 с.

112. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия, – 1971. – 456 с.

113. 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.

114. 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. науч.-практич. конф. с международным участием и элементами школы молодых ученых. – Екатеринбург: Уральский рабочий, 2015. – С. 83-87.

115. Филиппенков, А. А. Эффективные технологии легирования стали ванадием / А. А. Филиппенков, Ю. А. Дерябин, Л. А. Смирнов. - Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, – 2001. – 207 с.

116. ГОСТ Р 51588-2000 Угли каменные и антрациты Кузнецкого и Горловского бассейнов для технических целей. Технические условия. – М. : Изд-во стандартов, 2000. – с. 3-4.

117. Ивакин, А. А. Химия поливанадатов и гидролитическое осаждение ванадия / А. А. Ивакин // Химия, технология и применение ванадиевых соединений: тез. докл. IV Всесоюз. совещан. – Свердловск: – 1982. – С. 129.

118. Сирина, Т. П. Снижение содержания примесей в технической пятиокиси ванадия / Т. П. Сирина, В. В. Вдовин, Ю. П. Шумилин // Ванадий. Химия, технология, применение: тез докл. VIII Всерос. конф. – Чусовой: – 2000. – С. 135.

119. Тарабрин, Г. К. Теоретическое обоснование и создание технологии получения пятиокиси ванадия повышенного качества / Г. К. Тарабрин, В. А. Бирюкова, Е. М. Рабинович // Ванадий. Химия, технология, применение: тез докл. VIII Всерос. конф. – Чусовой: – 2000. – С. 155.

120. Кудрявский, Ю. П. Исследование и разработка технологии получения V_2O_5 из промпродуктов и отходов производства, переработка технического пентаоксида ванадия, очистка от примесей с получением товарного V_2O_5 / Ю. П. Кудрявский, Ю. П. Трапезников, В. А. Колесников и др. // Ванадий. Химия, технология, применение: тез докл. VIII Всерос. конф. – Чусовой: – 2000. – С. 160.

121. Кудрявский, Ю. П. Переработка технического пентаоксида ванадия с получением товарной продукции / Ю. П. Кудрявский // Цвет. Metallургия. – 1995. – № 7-8. – С. 33-37.
122. Кудрявский, Ю.П. Исследования и разработка технологии очистки ванадия от примесей с получением товарного пентаоксида ванадия / Ю. П. Кудрявский // Компл. исполъз. мин. сырья. – 1997. – № 1 (199). – С. 56-61.
123. А. с. 1057427 СССР, МПК С 01 G 31/00. Способ получения пятиокиси ванадия из технической пятиокиси / Г. Файезов, Х. Темурджанов, А. С. Белкин и др. (СССР). – 3419113/23-26; заявлено 01.02.1982; опубл. 30.11.83, бюл. 44.
124. Выговская, И. В. Разработка физико-химических основ и технологии утилизации техногенных ванадийсодержащих отходов в известково-серноокислотном производстве пентаоксида диванадия : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.02 / Выговская Ирина Васильевна. – Тула: Гос. ун-т; ОАО «Ванадий-Тула», 2002. – 23 с.
125. Сирина, Т. П. Извлечение ванадия и никеля из отходов теплоэлектростанций / Т. П. Сирина, В. Г. Мизин, В. М. Рабинович и др. – Екатеринбург: УрО РАН, –2001. – 236 с.
126. Фофанов, А. А. Оптимизация технологии очистки сливных вод ферросплавного производства Чусовского металлургического завода / А. А. Фофанов, О. В. Фролова, С. А. Васильева и др. // Ванадий. Химия, технология, применение: тез докл. VIII Всерос. конф. – Чусовой: – 2000. – С. 27.
127. Кудрявский, Ю. П. Сорбционное извлечение ванадия из сточных вод / Ю. П. Кудрявский, В. В. Стрелков, Ю. Ф. Трапезников и др. // Ванадий. Химия, технология, применение: тез докл. VIII Всерос. конф. – Чусовой: – 2000. – С. 28.
128. Головкин, Б. Г. Универсальный метод очистки загрязненных вод / Б. Г. Головкин // Ванадий. Химия, технология, применение: тез докл. VIII Всерос. конф. – Чусовой: – 2000. – С. 35.
129. Сирина, Т. П. Обезвреживание токсичных ванадийсодержащих сливных вод с использованием шлаков от выплавки феррованадия / Т. П. Сирина, В. М. Минсадыров, В. В. Вдовин, Ю. П. Шумилин // Ванадий. Химия, технология, применение: тез докл. VIII Всерос. конф. – Чусовой: – 2000. – С. 147.

130. Фролов, С. П. Реализация целевой экологической программы по предотвращению загрязнения реки Чусовой марганцем и ванадием, содержащихся в сточных водах ОАО "Чусовской металлургический завод" на 1999—2004 г. / С. П. Фролов, А. А. Карпов, В. М. Минсадыров и др. // Ванадий. Химия, технология, применение: тез докл. VIII Всерос. конф. – Чусовой: – 2000. – С. 25.
131. Греков, С. Д. Использование технологических сточных вод в производстве пятиоксида ванадия / С. Д. Греков, Т. П. Сирина, В. Г. Добош // Очистка воздушного и водного бассейнов заводов черной металлургии. – М: – 1970. – Сб. № 4. – С. 27-30.
132. Рабинович, Е. М. Извлечение ванадия из осадков нейтрализации сливных вод гидрометаллургического производства пентаоксида диванадия / Е. М. Рабинович, Л. Л. Сухов, И. В. Выговская, О. В. Беликова // Изв. Тул. ГУ. Сер. металлургия, экология, физика. Вып. 2. Научные основы решения проблем металлургических производств. – Тула: – 2002. – С. 135-142.
133. Птицын, А. Н. Исследование сорбционного доизвлечения ванадия из растворов и регенерации щелочи / А. Н. Птицын, А. П. Яценко, В. Л. Золотавин, Х. А. Курумчин // Тр. Ин-та химии УФАН СССР. Вып. 25. – Свердловск: – 1973. – С. 132-138.
134. Ивакин, А. А. Экстракция ванадия вторичными жирными спиртами / А. А. Ивакин, Н. И. Петунина // Исследование в области химии и технологии минеральных солей и окислов. – М.: Л. – 1965. – С. 180-185.
135. Соболев, М. Н. Получение ванадия из керченских железных руд / М. Н. Соболев. – М.: ОНТИ, 1935.
136. Меерсон, Г. А. Металлургия редких металлов / Г. А. Меерсон, А. Н. Зеликман М.: Металлургия, 1973. — 608 с.
137. Ивакин, А. А. Исследования в области химии и технологии минеральных солей и окислов / А. А. Ивакин, В. Л. Волков. – М., 1965. – С. 166.
138. Соболев, М. Н. Извлечение ванадия и титана из уральских титаномагнетитов / М. Н. Соболев. – М.: ОНТИ, 1936. – 312 с.
139. Садыхов, Г. Б. Особенности процессов окисления ванадийсодержащих

титановых шлаков / Г. Б. Садыхов, В. А. Резниченко, И. А. Карязин, Л. О. Наумова // *Металлы*. – 1998. – №1. – С. 17-24.

140. Ковба, Л. М. Рентгенография в неорганической химии: Учеб. Пособие / Л. М. Ковба. – М.: Изд-во МГУ. – 1991. – 256 с.

141. Вест, А. Химия твердого тела. Теория и приложения. В 2-х частях. Часть 1 / А. Вест. – М.: Мир. – 1988. – С. 112-115.

142. Бердышева, Т. Т. Комплексное использование железных руд за рубежом / Т. Т. Бердышева // *Черная металлургия. Бюл. НТИ*. – 1972, – № 8 (676). – С.3-21.

143. Основы металлургии. Т. 4. Редкие металлы. М.: Металлургия. – 1967. – С. 128-167.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение 1

**Заключение о возможности использования результатов исследований
диссертационной работы**

Исх. № 454/4/15 от 17.08.2015

Зам.директора ИМЕТ РАН

д.т.н. Колмакову А.Г.

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 49.

Заключение

**о возможности использования результатов исследований диссертационной работы
Гончарова Константина Васильевича
«Одностадийный процесс прямого получения железа и титанованадиевого шлака из
титаномагнетитовых концентратов и гидromеталлургическое извлечение ванадия из
шлака»**

Результаты исследований имеют практическое значение для компании ООО «Петропавловск - Черная металлургия».

Гончаровым К.В. разработан процесс получения гранулированного чугуна и ванадиевого шлака восстановительным обжигом (восстановитель – уголь) из титаномагнетитового концентрата в условиях одного печного агрегата – кольцевой печи с вращающимся подом.

Восстановительный обжиг рудно-угольных окатышей железорудных концентратов с получением гранулированного чугуна в печи с вращающимся подом является новым и очень перспективным направлением в черной металлургии. Этот способ позволяет использовать для производства чугуна энергетический уголь и значительно уменьшить энергетические затраты в сравнении с другими промышленными технологиями. Наша компания хорошо знакома с этим направлением и серьезно рассматривает вопрос о возможности создания на Дальнем Востоке производства гранулированного чугуна из железорудных концентратов Кимкано-Сутарского и Гаринского месторождений компании. С этой целью были выполнены тестовые испытания концентратов у японского разработчика технологии – компании Kobe Steel и разработано ТЭО строительства установки получения гранулированного чугуна.

Результаты исследований, выполненных в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) Гончаровым К.В., позволяют расширить границы использования этой технологии на титаномагнетиты, что приводит к одностадийному процессу получения чугуна (чугунных гранул) и ванадиевого шлака. Для переработки ванадиевого шлака Гончаровым К.В. разработан способ безреагентного обжига в рамках гидromеталлургического процесса с высокой степенью извлечения пентаоксида ванадия.

180
8.09.15

ООО «ПЕТРОПАВЛОВСК – ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ»
109544, Россия, г. Москва, бульвар Энтузиастов, д. 2
Т.: +7 (495) 775 66 30, Ф.: +7 (495) 775 66 31
E-mail: info@petropavlovsk-io.ru, www.petropavlovsk-io.ru

Юридический адрес:
127055, Россия, Москва, ул. Лесная, 43, офис 313
ИНН 7707525774, КПП 770701001,
ОГРН 1047796631992

Компания в настоящее время разрабатывает небольшое по объёму Куранахское ильменит-титаномагнетитовое месторождение в Амурской области. Титаномагнетитовый концентрат с содержанием V_2O_5 1,06% экспортируется в Китай, где перерабатывается по классической схеме доменного производства ванадиевого чугуна, из которого в конвертере получают ванадиевый шлак и в дальнейшем извлекают из него ванадий гидрометаллургическим способом по схеме «окислительный обжиг-выщелачивание». Окислительный обжиг шлака проводят с добавками карбоната натрия.

На Дальнем Востоке отсутствует доменное производство чугуна. Поэтому ещё одно крупное ильменит-титаномагнетитовое месторождение Большой Сейим (рядом с Куранахским), которое подготавливается к освоению, планировалось как поставщик концентратов на экспорт. В настоящее время компания, кроме того, планирует разработку ТЭО строительства на Дальнем Востоке установки по переработке титаномагнетитового концентрата с получением чугуновых гранул и ванадиевого шлака, используя результаты исследований Гончарова К.В. Чугунные гранулы рассматриваются для реализации в пределах России, а ванадиевый шлак, учитывая его некондиционный состав, мог бы перерабатываться на месте с использованием предложенной Гончаровым К.В. технологии извлечения пентаоксида ванадия.

Компания оперативно изучала результаты исследований Гончарова К.В. (которые он выполнял с использованием Куранахского титаномагнетитового концентрата) и высоко оценивает их с позиций возможного практического использования.

Ген. директор

ООО «Петропавловск-Черная металлургия»

Ю.В. Макаров

Главный технолог, к.т.н.

Г.Г. Самойлова

