

УДК 669.4(477)

Г.Н. Трегубенко, профессор, д.т.н.

Г.А. Поляков, ст. преподаватель

М.В. Кутина, магистрант

Д.В. Лелеко, аспирант

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ВАНАДИЯ В УКРАИНЕ

Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепропетровск

Проаналізовано перспективні методи одержання ванадію з альтернативних видів сировини. Викладено основні способи переробки нетрадиційних для України продуктів, що містять ванадій. Показано принципову можливість одержання ванадію із власної сировини без залучення імпортованих руд.

Ключові слова: ванадій, шлак, випалення, кам'яне вугілля, сланці, технологія

Проанализированы перспективные методы получения ванадия из альтернативных видов сырья. Изложены основные способы переработки нетрадиционных для Украины ванадийсодержащих продуктов. Показана принципиальная возможность получения ванадия из собственного сырья без привлечения импортных руд.

Ключевые слова: ванадий, шлак, обжиг, каменный уголь, сланцы, технология

Promising methods for producing vanadium from alternative raw materials are analyzed. The basic processing methods not traditional for Ukraine vanadium products are written. The principal possibility of obtaining vanadium from their own raw materials, without the involvement of imported ores is shown.

Keywords: vanadium, slag, burning, anthracite coal, shales, technology

Введение. В настоящее время промышленность Украины не производит в заметных количествах ванадий и его продукты из отечественного сырья и полностью удовлетворяет свои потребности за счет импорта, в основном из Российской Федерации и Казахстана. В то же время в Украине существуют реальные перспективы для создания производства ванадия и его соединений на базе собственного минерально-сырьевого потенциала, используя месторождения других полезных ископаемых, где ванадий находится как попутный компонент. Основной базой для получения ванадия в настоящее время являются титаномагнетиты, магнетиты и некоторые другие минералы железа [1].

Наряду с природными геологическими объектами, на территории Украины существуют большие массы техногенного сырья, содержащего относительно значимые концентрации ванадия [2]. Из них наиболее перспективными являются: золы, золошлаки, шлаки, шламы, пыли ТЭС, ТЭЦ, ГРЭС, работающих на мазутах и определенных типах углей; твердые и жидкие отходы (остатки) нефтеперегонных заводов; отходы титанового производства; промышленные растворы и «красные шламы» ОАО «Николаевский глиноземный завод», а также шламоохранилище ОАО «Запорожский алюминиевый комбинат»; шлаки металлургических заводов, работающих на железных рудах, обогащенных ванадием; гидроминеральное сырье (шахтные воды угольных, железорудных и других месторождений).

Проблема промышленного получения ванадия, в основном, решена использова-

нием ванадия, встречающегося в железных рудах. При доменной плавке ванадийсодержащих железных руд или агломератов после магнитного обогащения получают ванадиевый чугуны, в который переходит 80...85 % ванадия.

Технология извлечение ванадия из чугуна предусматривает следующие стадии: получение шлака, обогащенного ванадием, в процессе выплавки стали из чугуна; переработка ванадиевого шлака с получением оксида ванадия, ванадата кальция или ванадата железа; выплавка феррованадия; получение металлического ванадия или его соединений высокой степени чистоты.

Ванадий и другие примеси, находящиеся в чугуне (кремний, марганец, хром, фосфор) в виде оксидов, переходят в шлак. Поэтому для получения шлаков с высоким содержанием оксидов ванадия стремятся выплавлять чугуны с низким содержанием кремния и марганца, но повышенным содержанием ванадия. Состав ванадиевого шлака зависит от характера руды, из которой выплавляют чугуны.

Ванадий в шлаках содержится, в основном, в составе соединений типа шпинели $FeO \cdot V_2O_3$ и $MnO \cdot V_2O_3$. Ванадиевые шлаки представляют собой ванадиевые концентраты, которые можно относительно легко перерабатывать на оксид ванадия или ванадат кальция, поскольку при выплавке стали из чугуна получение ванадиевых шлаков имеет попутный характер. Это обуславливает сравнительно низкую себестоимость ванадия в шлаках. Оксид ванадия, получаемый из шлаков, может конкурировать с оксидом ванадия, получаемым из богатых ванадиевых руд и концентратов. Ванадиевый шлак содержит, %: до 18 V_2O_5 ; 19...20 FeO ; 10...25 MnO ; 12...30 SiO_2 ; 4...6 TiO_2 ; 5...15 Cr_2O_3 ; 10...20 CaO [2].

Для переработки ванадиевых шлаков применяют следующие способы: окислительный обжиг с хлоридом натрия или сильвинитом; окислительный обжиг с карбонатом натрия; хлорирование конверторных шлаков.

При переработке высокоизвестковых шлаков (содержание CaO более 10 %) обжиг с карбонатом натрия обеспечивает более высокую степень извлечения ванадия, чем обжиг с хлоридом натрия. Хлорированием из конверторных шлаков наряду с ванадием извлекают также и титан. При обжиге с хлоридами или карбонатом натрия ванадий образует водорастворимые ванадаты, при переработке хлорированием получают оксохлорид ванадия.

В работе [3] сталеплавильные шлаки подвергали окислительному обжигу с добавкой Na_2CO_3 и последующему водному выщелачиванию ванадата натрия. В качестве оптимального режима рекомендовано: температура обжига – 700 °С, добавка 18 % Na_2CO_3 , продолжительность обжига – 2,5 ч, температура выщелачивания – 90 °С, продолжительность – 0,5 ч, отношение Ж:Т = 5:1. Извлечение пентаоксида ванадия в раствор составляет 89,5 %, а его чистота – 99 %.

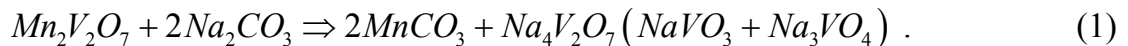
Выполняли спекание шлаков, содержащих 8,07 % V_2O_3 , с CaO [4] и изучали влияние его режима на последующее кислотное выщелачивание ванадия из спека. Показано, что при температуре 600...900 °С в спеке образуются ванадаты различного состава: CaV_2O_6 , $Ca_3V_2O_8$ и CaV_3O_7 в зависимости от состава шихты и температуры. Степень выщелачивания ванадия возрастает с 55,3 до 69,2 % при повышении отношения $CaO : V_2O_3$ с 0,48 до 1,125, а далее его величина снижается. С ростом температуры от 750 до 825 °С степень извлечения ванадия возрастает с 56,3 до 69,7 %, однако при дальнейшем росте температуры – понижается. Оптимальная продолжительность спекания составляет 2 ч.

Для получения ванадиевых шлаков с высоким содержанием кальция и имею-

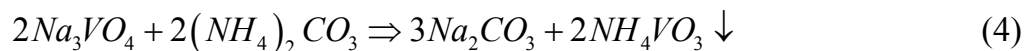
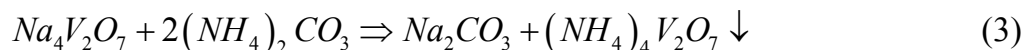
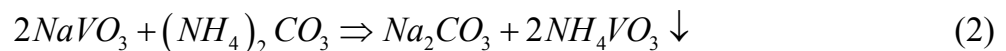
ших массовое соотношение $CaO : V_2O_5$ от 0,5 до 1,4 в работе [5] обжиг полученных ванадиевых шлаков выполняли в печи с псевдоожженным слоем при температуре 850...950 °С и средней продолжительности нахождения в печи 30...150 мин. Затем осуществляли выщелачивание обожженного клинкера в растворе серной кислоты и получение ванадиевых шлаков из выщелачивающего раствора. Данный технологический процесс характеризуется высокой эффективностью производства, низкими энергетическими затратами, высокой производительностью оборудования и простой реализацией массового производства.

В работе [6] изучали процесс выщелачивания ванадия из шлаков производства стали, которые предварительно обрабатывали щелочью (KOH) при температуре ниже точки ее плавления. При спекании разлагаются нерастворимые в воде шлаковые фазы Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5 и $Ca_2Fe_2O_5$ и образуются растворимые K_3VO_4 , $Ca(OH)_2$ и K_2SiO_3 . При этом извлечения ванадия в раствор более 90 % можно достичь при температуре спекания 220...240 °С в течение одного часа и массовом отношении щелочи к шлаку равном четырем. По сравнению с традиционным способом высокотемпературного обжига достигается экономия энергии и повышение степени извлечения ванадия.

Новая технология получения чистого пентаоксида ванадия из марганцовистых ванадийсодержащих металлургических шлаков разработана в работе [7]. В данной технологии использовали окислительный обжиг без каких-либо кальций- и натрийсодержащих добавок с получением ванадатов марганца и содовый способ выщелачивания обожженного шлака при концентрации соды 150 г/дм³:



Согласно реакции (1), ванадий в растворе находится в виде различных соединений: мета-, пиро- и ортованадатов натрия. Далее раствор смешивают с этиловым спиртом и после отстаивания получают содоспиртовой раствор и «донную фазу» с концентрацией ванадия 130 г/дм³ и 50...60 г/дм³ Na_2CO_3 . Из полученных растворов ванадий осаждают карбонатом аммония:



Расход осадителя зависит не только от ионного состояния ванадия в растворе, но и от остаточного содержания соды. Усовершенствование технологии, предлагаемое в работе [7], заключается в изменении режима выщелачивания, а также уменьшении расхода карбоната аммония и раствора для промывки осадка ванадата аммония, содержащего примеси. Задачу решали трехкратным противоточным режимом выщелачивания шлака, позволяющим уменьшить исходную концентрацию соды в выщелачивающем растворе до 120 г/дм³, и дополнительным смешиванием первичной «донной фазы» с этиловым спиртом.

В работе [8] предложен способ переработки ванадийсодержащих конверторных шлаков и шламов ферросплавного производства, который включает приготовление из сырья водной пульпы, введение в нее серной кислоты и анионита для выщелачивания и извлечения ванадия сорбцией из пульпы. После сорбции осуществляют выведение насыщенного анионита, его промывку, десорбцию ванадия из анионита и введение

регенерированного анионита на стадию выщелачивания и сорбции. При этом водную ванадиевую пульпу готовят из ванадийсодержащего сырья, в качестве которого используют окисленные шлак и шлам при pH 11,5...7,5. Ввод серной кислоты в приготовленную водную пульпу выполняют при Т:Ж = 1 : 2 и до pH 4,5...4,0. Извлечение ванадия из пульпы осуществляют противоточной сорбцией при pH 4,5...1,8 с последующей промывкой насыщенного ионита на дренаже. При выводе насыщенного анионита в пульпе поддерживают pH 4,5...4,0, а при вводе отрегенерированного анионита – pH 2,0...1,8. Техническим результатом изобретения служит повышение извлечения ванадия, устранение высадки труднорастворимых форм ванадия в момент выщелачивания, обеспечение полноты насыщения сорбента и минимального концентрирования на нем примесей, сокращение расхода серной кислоты, а также сокращение операций технологической схемы.

Способ выщелачивания металлов, преимущественно ванадия, из шлака разработан в работе [9] и предусматривает проведение дезинтеграции, температурной обработки, выщелачивания и осаждения соединений ванадия. Шлак измельчают до крупности 0,2...0,3 мм, ванадий и другие металлы переводят из шлака в раствор сульфатов металлов с использованием теплоты экзотермической химической реакции «ванадиевый шлак – сернокислотный водный раствор», которую осуществляют при температуре от 75 до 85 °С, достигаемой изменением концентрации кислоты от 20 до 30 % пропорционально увеличению крупности частиц выщелачиваемого шлака. Ванадий и другие металлы осаждают в виде гидроксидов путем обработки сульфатного раствора оксидом магния при соотношении $MgO : H_2SO_4$ от 1:2,6 до 1:2,7 и pH 10,0...10,4.

В последнее время появилось большое количество работ, связанных с изучением возможности эффективного извлечения ванадия из угля, угольных сланцев и руды с высоким содержанием углерода. Так, в работе [10] усовершенствована технология «обжиг - выщелачивание» ванадия из каменного угля с использованием выщелачивания разбавленной кислотой и ионов Fe^{2+} для осаждения ванадия, а промпродукт, содержащий ванадий, возвращают на обжиг и подвергают циклическому окислению в присутствии малых добавок натрия. По новой технологии эффективность выщелачивания возрастает с 69,3 до 85,4 %. В работе [11] предложено осуществлять ступенчатое окисление ванадия в последовательности получения ионов V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} с добавлением $KClO_3$, что повышает степень извлечения ванадия до 85,8 %.

Технологическая схема извлечения ванадия из каменного угля, основанная на его кислотном выщелачивании, совместным с железом осаждением, выщелачивании из осадка ванадия щелочью и получении V_2O_5 , разработана в работе [12]. Осаждение ванадия из раствора кислотного выщелачивания осуществляли добавкой 3,64 ч Na_2CO_3 на 1 л раствора с начальным pH 1,73 при перемешивании в течение 0,5 ч и температуре 95 °С. Осадок спекали с добавкой 22,5 ч $NaOH$ на 25 ч осадка при температуре 170 °С в течение одного часа и выщелачивали из него ванадий водой при температуре 98 °С с перемешиванием при Ж:Т = 3,3 : 1 мл/ч в течение одного часа. Извлечение ванадия составляет 97 %. После очистки получили V_2O_5 чистотой 99,3 %.

В работе [13] изучение выщелачивания ванадия из карбонатных сланцев разбавленной серной кислотой показало, что максимального извлечения (92 %) можно достичь в течение 8 ч при отношении Ж:Т = 4, начальной концентрации H_2SO_4 18 %, температуре 95 °С. Добавка 4,8 % NH_4F от массы сланцев повышает извлечение ванадия с 56 до 92 % за счет разрушения $V-Fe$ слюды. Работы выполняли со сланцами следующего химического состава, %: 34,9 Si; 12,87 Fe; 5,34 Al, 0,922 V; содержавши-

ми кварц, слюду и лимонит.

При переработке углеродистых сланцев месторождения «*Jiangxi*» (КНР) и извлечения из них V_2O_5 [14] сланцы сначала подвергали окислительному обжигу для удаления углерода. Затем огарок выщелачивали серной кислотой, а из раствора ванадий экстрагировали реагентами P_2O_4 + ТБФ. После рекстракции разбавленной серной кислотой выполняют обработку раствора аммиаком, осаждая продукт, содержащий 98 % V_2O_5 . Сквозное извлечение V_2O_5 оценивается в 86...93 %. Процесс отличается простотой, низкой стоимостью и незначительной нагрузкой на окружающую среду.

Результаты выщелачивания ванадия из углистых сланцев с использованием H_2SiF_6 [15], показали, что эффективность данного процесса может достигнуть 80 % при следующих условиях: 15 % H_2SO_4 , 8 % H_2SiF_6 при температуре 95 °С в течение 16 ч при Ж:Т = 1. Выщелачивающее действие H_2SiF_6 объясняется образованием плавиковой кислоты, которая легко разрушает устойчивую структуру илеита.

Угольные сланцы провинции Хенан (КНР) подвергали микроволновому нагреву в течение 20 мин. и выщелачивали H_2SO_4 [16]. Показано, что микроволновая обработка повышает извлечение ванадия на ~15 % и достигает 85 %. Растворы очищали от алюминия на 82,31 % при pH = 2 и от кремния на 84,55 % добавкой $MgCl_2$ в количестве, превышающем в 1,2 раза стехиометрическую величину.

В работе [17] процесс получения V_2O_5 из углеродистых и кремнистых руд включает обжиг, сернокислотное выщелачивание, жидкостную экстракцию с использованием P_2O_4 + ТБФ + авиационное топливо и осаждение аммиаком. Руду обжигали при температуре 500 °С в течение 5 ч, огарок дробили до -75 мкм и дважды выщелачивали H_2SO_4 , переводя в раствор 96,83 % ванадия. После осаждения NH_4OH получали общее извлечение ~93 % V_2O_5 чистотой 98,52 %. При этом процесс отличается экологичностью, малозатратностью и высоким качеством получаемой продукции.

Выводы. Рассмотрены перспективные технологии получения ванадия из шлаков металлургических заводов, угля и сланцев. Показано, что применение указанных технологий может позволить эффективно и рентабельно использовать нетрадиционное для Украины ванадийсодержащее сырье: шлаки Никопольского, Стахановского и Запорожского ферросплавных заводов, сланцы Кривбасса, угли Донбасса и т.п.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ванадий в породах и рудах Украины [Текст] / Е. Ф. Шнюков, Е. А. Кулиш, Г. Н. Орловский и др. – Киев : ОМГОР, 2009. – 216 с. – Библиогр. : с. 196-214. – ISBN 978-966-02-5315-5.
2. Колобов, Г. А. Переработка вторичного ванадийсодержащего сырья [Текст] / Г. А. Колобов, С. Г. Грищенко // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2012. – № 1 (272). – С. 75-77.
3. Извлечение пентаоксида ванадия из низкосортных шлаков с высоким содержанием кремния и кальция [Текст] / Li Xincheng, Xie Bing, Ran Junfeng // Xiyou jinshu = Chin. J. Rare Metals. – 2011. – Vol. 35, No 5. – P. 747-752.
4. Влияние обжига с оксидом кальция на выщелачивание ванадиевых шлаков [Текст] / Li Xiao-jun, Zhang Run-ping, Xie Bing // Guocheng gongcheng xuebao = Chin. J. Process Eng. – 2012. – Vol. 12, No 1. – P. 54-58.
5. Способ получения ванадиевых продуктов с использованием метода флюидизации [Текст] : пат. 2441083 Рос. Федерация: МПК С22В 34/2 (2006.01), С22В 1/04 (2006.01), С22В 1/10 (2006.01). / Пэн И, Чжоу Ипин, Чжу Шэню и др. ; заявитель и патентообладатель «Пань-

- ган Групп Стил Ванadium энд Титаниум Ко. Лтд, Паньган Групп Ко. Лтд». – № 2010121753/02; заявл. 21.10.2008; Оpubл. 27.01.2012.
6. Выщелачивание ванадия из сталелитейных шлаков после спекания с КОН при температуре ниже точки его плавления [Текст] / *Gao Ming-lei, Chen Dong-hui, Li Lan-jie* // *Guocheng gongcheng xuebao = Cnin. J. Process Eng.* – 2011. – Vol. 11, No 5. – P. 761-766.
 7. Разработка и усовершенствование технологии извлечения ванадия из конверторных марганцовистых ванадийсодержащих шлаков [Текст] / *А. Г. Крашенин, Б. Д. Халезов, Н. А. Ватолин и др.* // Материалы XVI междунар. науч.-техн. конф. «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург, 2011. – С. 343.
 8. Способ переработки ванадийсодержащего сырья [Текст]: пат. 2437946 Рос. Федерация: МПК С22В 34/22 (2006.01), С22В 3/08 (2006.01), С22В 3/24 (2006.01) / *Козлов В. А., Аймбетова И. О., Карпов А. А. и др.*; заявитель и патентообладатель ИГД УрО РАН. – № 2010107984/02; заявл. 05.03.2010; опубл. 27.12.2011.
 9. Способ выщелачивания металлов, преимущественно ванадия, из шлака [Текст]: пат. 2453619 Рос. Федерация: МПК С22В 34/22 (2006.01), Е21В 43/28 (2006.01) / *Борисков Ф. Ф.*; заявитель и патентообладатель ИГД Ур О РАН – № 2010136609/03; заявл. 31.08.2010; опубл. 20.06.2012.
 10. Изучение извлечения ванадия из каменного угля с использованием циклического окисления [Текст] / *T. Chen, Y. Zhang, T. Liu, J. Huang* // XXV International Mineral Processing Congress «Smarter Processing for the Future». – Carlton Victoria: Australas. Inst. Mining and Met., 2010. – P. 1511-1520.
 11. Извлечение ванадия из каменного угля, используя технологию кислотного выщелачивания, благоприятную для окружающей среды [Текст] / *X. Tong, F. Rao, X. Luo, G. Ye* // Там же. – P. 1625-1631.
 12. Извлечение ванадия из каменного угля кислотным выщелачиванием, осаждением, спеканием со щелочью и водным выщелачиванием [Текст] / *Ye Puhong, Wang Xuewen, Wang Mingyu* // *Hydrometallurgy.* – 2012. – Vol. 117-118, No 4. – P. 108-115.
 13. Выщелачивание ванадия из карбонатных сланцев [Текст] / *Zhou Xiangyang, Li Changlin, Li Jie* // *Hydrometallurgy.* – 2009. – Vol. 99, No 1-2. – P. 97-99.
 14. Извлечение ванадия из углеродистых сланцев по технологии: кислотное выщелачивание-жидкостная экстракция-аммонийное осаждение [Текст] / *Pu Shi-kun, Jin Lin, Xiao Chun-hing, Feng Zhang-qi* // *Xiyou jinshu yu yingxhi hejin = Rare Metals and Cem. Carbides.* – 2012. – Vol. 40, No 1. – P. 14-17.
 15. Выщелачивание ванадия из углистых сланцев с использованием фторсиликатной кислоты [Текст] / *Zhang Xiaoyun, Yang Kang, Tian Xueda, Qin Wenqing* // *Int. J. Miner. Process.* – 2011. – Vol. 100, No 3-4. – P. 184-187.
 16. Извлечение ванадия из угольных сланцев с предварительной микроволновой обработкой и очисткой раствора от примесей [Текст] / *Chen Hui, Zhang Yan-yan, Li Jian-wen, Si Shi-hui* // *Xiyou kinshu yu yingzhi hejin = Rare Metals and Cem. Carbides.* – 2011. – Vol. 39, No 2. – P. 1-5.
 17. Извлечение ванадия из руды с высоким содержанием углерода и кремния [Текст] / *Jin Lin, Pu Shi-kun, Li Shan-jie* // *Xiyou jinshu yu yingxhi hejin = Rare Metals and Cem. Carbides.* – 2011. – Vol. 39, No 2. – P. 6-9.

Стаття надійшла до редакції 28.03.2014 р.
Рецензент, проф. І.Ф. Червоний