

Использование марганец-ванадиевого концентрата для интенсификации обжига ванадийсодержащих конвертерных шлаков

Н. Ф. Данилов, А. Г. Старостин, М. М. Сажина

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Аннотация: В содовой технологии переработки ванадийсодержащих конвертерных металлургических шлаков на стадии очистки производственных стоков методом озонирования образуется осадок марганец-ванадиевого концентрата, содержащий оксиды ванадия (V) и марганца (IV). Исследовано влияние этого концентрата при добавлении к шлако-содовой шихте на результаты окислительно-натрирующего обжига при оптимальных температуре и соотношении реагентов. Обнаружено увеличение выхода водо- и кислоторастворимых соединений ванадия в огарке за счёт положительного влияния марганцевых соединений, являющихся переносчиком кислорода из воздуха к соединениям ванадия в шлаке. Определено оптимальное количество добавки концентрата к шихте, зависящее от количественного содержания в нём оксидов ванадия в высшей степени окисленности, которые являются центрами для натрирования при обжиге. Добавка концентрата может быть полезна и рекомендована действующему производству ванадиевых соединений вне зависимости от вида щелочной добавки на стадии обжига.

Ключевые слова: ванадийсодержащий шлак, окислительно-натрирующий обжиг, марганец-ванадиевый концентрат, увеличение выхода ванадия, растворимые соединения ванадия и марганца.

По современным представлениям марганец и его соединения в ванадийсодержащем шлаке, наряду с железом, являются активными окислителями ванадия и переносчиком кислорода из воздуха через твёрдую фазу при обжиге. Представляет интерес добавка соединений марганца в систему. В качестве источника марганца был использован марганец-ванадиевый концентрат (МВК), получаемый при озонировании стоков ванадиевого производства.

Переработку ванадийсодержащих конвертерных шлаков с содовой добавкой осуществляют по патенту [1]. Механизм окисления составляющих шлака подробно изучен в [2-5]. Механизм и характер окисления шлака с щелочными добавками изложен в [6-7]. Особенности взаимодействия в присутствии марганца представлены в [8]. Другие методы получения MnO_2 и механизм его образования изложены в [9-10]. Ранее установлено [11], что осадок МВК, получаемый при озонировании стоков производства на стадии

их очистки, содержит частицы твёрдой фазы, состоящей из зародышевых частиц V_2O_5 , полимерных соединений ванадия и марганца сложного состава и осаждённых на них частиц MnO_2 . Этот осадок нерастворим в воде, слабых растворах кислот и щелочей.

В данной работе в качестве сравнения использовался шлак с содержанием ванадия V_2O_5 и марганца в пересчете на MnO до 23 % масс. И 11 %масс, соответственно. Содержание основных участвующих в процессе обжига компонентов МВК и шлака приведено в таблице № 1.

Таблица № 1

Содержание основных компонентов МВК и шлака (масс. %)

Проба	$V_2O_5 \pm \Delta$	$P \pm \Delta$	$MnO \pm \Delta$	$S \pm \Delta$	FeO
МВК	$14,3 \pm 0,3$	$0,073 \pm 0,01$	$53,4 \pm 0,9$	$0,25 \pm 0,07$	$0,52 \pm 0,05$
Шлак	$22,34 \pm 0,5$	$0,020 \pm 0,005$	$11,0 \pm 0,3$	$0,056 \pm 0,017$	$31,32 \pm 0,5$

Осажденный при получении МВК может содержать до 60 % влаги, которая удаляется полностью при термической обработке выше 400 °С.

В представленной работе определены факторы, влияющие на перевод ванадия в растворимые соединения под влиянием добавки МВК: температура, соотношение $Na_2O:V_2O_5$, режим перемешивания, продолжительность термической обработки шлако-содовой шихты. Анализ обожжённого материала проводился методом титрования по утверждённым методикам.

Действие марганца в МВК при обжиге положительно сказывается при образовании ванадатов натрия. Поэтому его дозировка соответствовала количеству добавляемого в шихту карбоната натрия.

В опытах использовалось количество МВК в соотношениях 0,25; 0,50; 1,00 относительно взятого количества соды. Температура обжига 850 °С, соотношение $Na_2O:V_2O_5=0,5-1$ (мольное), количество МВК – 1,62; 3,25; 6,50 масс. %.

На первом этапе исследований проведен анализ продолжительности проведения окислительно-натрирующего обжига с добавкой [МВК / сода] = [0,50 / 1] для определения оптимальной продолжительности извлечения ванадия (см. рис. 1).

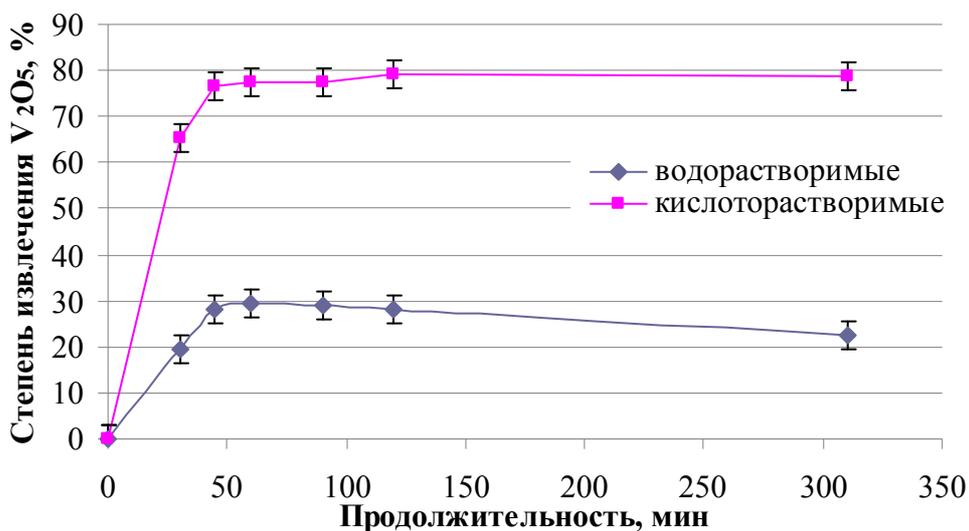


Рис. 1. – Влияние продолжительности обжига шлака при 850 °С с МВК 0,5-1 на степень извлечения водорастворимых и кислоторастворимых соединений ванадия, в пересчете на V_2O_5

Полученные результаты показывают, что наиболее оптимальным временем окислительно-натрирующего обжига является интервал времени от 90 до 120 минут как для извлечения водорастворимых соединений ванадия, так и для кислоторастворимых.

Далее были получены результаты обжига шихты в присутствии МВК с разным его содержанием, представленные в таблице № 2 в виде зависимости количеств образовавшихся растворимых соединений ванадия в пересчете на V_2O_5 от продолжительности обжига.

Из результатов анализа влияния добавки МВК в шлак при окислительно-натрирующем обжиге можно заключить, что ведение МВК при соотношении 0,25-0,5 положительно влияет на выход водорастворимых соединений ванадия, но на кислоторастворимые соединения добавка оказывает меньшее

влияние. Повышение соотношения МВК/сода до 1,00 не приводит к увеличению выхода. Также стоит учитывать, что максимальный эффект выхода водо- и кислоторастворимых соединений наблюдается через 2 часа после загрузки шихты в печь при этом облегчается перемешивание и снижается спекание шихты.

Таблица № 2

Влияние добавки [МВК / сода] = [0,25; 0,50; 1,00 / 1,00] на степень извлечения водорастворимых и кислоторастворимых соединений ванадия

№ пп.	Без добавки		0,25 МВК		0,50 МВК		1,00 МВК	
	α В/Р V ₂ O ₅ , %	α К/Р V ₂ O ₅ , %	α В/Р V ₂ O ₅ , %	α К/Р V ₂ O ₅ , %	α В/Р V ₂ O ₅ , %	α К/Р V ₂ O ₅ , %	α В/Р V ₂ O ₅ , %	α К/Р V ₂ O ₅ , %
90 мин	28,15	76,34	30,18	80,39	29,16	79,99	28,51	70,83
	26,62	75,34	30,47	83,37	28,51	76,63	28,51	74,31
	26,63	76,36	30,20	78,14	29,66	75,28	27,66	72,52
120 мин	30,19	75,15	27,78	77,53	28,50	78,90	29,52	77,30
	29,95	73,95	28,84	77,57	28,50	79,02	29,16	73,72
	29,86	77,17	28,46	80,75	27,82	80,06	29,69	78,65
310 мин	24,08	74,97	23,08	78,72	22,70	79,56	21,34	76,67
	23,07	69,92	22,03	75,62	22,71	77,24	21,53	74,08
	23,60	72,95	19,67	75,94	22,35	78,98	21,72	75,36

Полученный результат можно объяснить следующим образом. В процессе обжига смеси шлак+MnO₂ происходит разложение MnO₂ и повышение избыточного давления кислорода в образце. Образуются метаванадат и пированадат марганца, а также происходит образование ванадатов и оксидов, имеющих различную растворимость в кислых растворах. При 850 °С образуется твёрдый раствор. Марганец переходит в фазу Mn₂O₃, находящуюся в равновесии с твёрдым раствором на основе пированадата марганца, а присутствие железа приводит к образованию фазы

со структурой гематита, которая представляет собой сложный твёрдый раствор $Fe_{2x-2y-2z}Mn_{2x}Cr_{2y}Al_{2z}O_3$, где $x+y+z \leq 1$.

Таким образом установлено, что добавка в шихту МВК оказывает положительное влияние на перевод ванадия в растворимые соединения, доза ее должна составлять от 0,25 до 0,5 % масс от количества соды или 1,62-3,25 % масс. шлака.

Литература

1. Пат. 2230128 Рос. Федерация, МПК С22В34/22. Способ переработки ванадийсодержащих конвертерных шлаков / Данилов Н.Ф., Вдовин В.В., Карпов А.А., Каменских А.А., Кудряшов В.П. - № 2003109343/02; заявл. 03.04.2003; опубл. 10.06.2004, Бюл. №16.– 5 с.

2. Амирова С. А., Печковский В.В., Варской Б.Н. Исследование механизма окисления ванадийсодержащего шпинелида // Журнал физической химии.– 1963.– Т. 37, № 7.– С . 1603-1606

3. Ватолин Н. А., Молева Н. Г., Волкова Г. И., Сапожникова Т. В. Окисление ванадиевых шлаков / М.: Наука, 1978.– 153 с.

4. Амирова С. А., Печковский В. В., Прохорова В. Г., Жебелева Т. В., Лежнёва А.А. Окисление марганец-ванадиевой шпинели кислородом // Журнал физической химии.– 1964.– Т. 38, № 1.– С. 108-112

5. Амирова С. А., Печковский В. В., Прохорова В. Г., Островская Т.В., Лежнёва А.А. Окисление железо-ванадиевой шпинели кислородом // Журнал физической химии.– 1964.– Т. 38, № 4. – С. 916-920

6. C.P.J. Vanvuuren, P.P. Stander. The oxidation of FeV_2O_4 by oxygen in a sodium carbonate mixture”, Miner. eng., Vol. 14, No.7, 2001, pp. 803-808.

7. Wen-chen Song, et al. Extraction of vanadium from molten vanadium bearing slag by oxidation with pure oxygen in the presence of CaO /Trans. nonferrous met. soc. China, Vol. 24, 2014, pp. 2687–2694.



8. Фотиев А.А., Сураг Л.Л., Козлов В.А. Физико-химические основы переработки ванадийсодержащих концентратов с добавками пиролюзита / Екатеринбург: УрО РАН, 1994. – 131 с.

9. Старостин А.Г., Потапов И.С. Особенности получения покрытия диоксида марганца методом термолиза на танталовом аноде конденсатора // Инженерный вестник Дона, 2014, №1 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2014/2270/.

10. Старостин А.Г., Кузина Е.О., Федотова О.А. Прогнозирование продуктов разложения нитрата марганца // Инженерный вестник Дона, 2014, №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2014/2581/.

11. Данилов Н. Ф., Каменских А. А., Карпов А. А., Красавин А. П. и др. Технические предложения по процессу очистки сливной воды ферросплавного производства с использованием метода озонирования // Химия, технология и применение ванадия: доклады VIII Всероссийской конференции:– Чусовой: ЧМЗ, 2000. – С. 54-58.

References

1. Danilov N.F., Vdovin V.V., Karpov A.A., Kamenskikh A.A., Kudryashov V.P Sposob pererabotki vanadiysoderzhashchikh konverternykh shlakov [The method of vanadium-containing converter slag processing]. Patent Rossiyskaya Federatsiya no. 2230128 IPC C22B34/22 (2004).

2. Amirova S. A, Pechkovskiy V. V., Varskoy B. N. Zhurnal fizicheskoy khimii, 1963, vol. 37, no. 7, pp. 1603-1606.

3. Vatolin N. A., Moleva N. G., Volkova G. I., Sapozhnikova T. V. Okislenie vanadievnykh shlakov [Oxidation of vanadium slags]. Moscow, Nauka, 1978, 153 p.

4. Amirova S. A., Pechkovskiy V. V., Prokhorova V. G, Zhebeleva T. V., Lezhneva A. A. Zhurnal fizicheskoy khimii, 1964, vol. 38, no 1, pp. 108-112.



5. Amirova S. A., Pechkovskiy V. V., Prokhorova V. G., Ostrovskaya T. V., Lezhneva A. A. Zhurnal fizicheskoy khimii, 1964, vol. 38, no. 4, pp. 916-920.
6. C.P.J. Vanvuuren, P.P. Stander. The oxidation of FeV_2O_4 by oxygen in a sodium carbonate mixture”, Miner. eng., vol. 14, no.7, 2001, pp. 803-808.
7. Wen-chen Song, et al. Extraction of vanadium from molten vanadium bearing slag by oxidation with pure oxygen in the presence of CaO. Trans. nonferrous met. soc. China, vol. 24, 2014, pp. 2687–2694.
8. Fotiev A. A, Surat L. L., Kozlov V. A. Fiziko-khimicheskie osnovy pererabotki vanadiysoderzhashchikh kontsentratov s dobavkami piroluzita [Physicochemical principles of vanadium-containing concentrate processing with pyrolusite addition]. Ekaterinburg, Ural'skoe otделение Rossiyskoy akademii nauk, 1994, 131 p.
9. Starostin A.G., Potapov I.S. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2014, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2014/2270/.
10. Starostin A.G., Kuzina E.O., Fedotova O.A. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2014, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2014/2581/.
11. Danilov N. F., Kamenskikh A. A., Karpov A. A., Krasavin A. P. et. al. Khimiya, tekhnologiya i primeneniye vanadiya: doklady VIII Vserossiyskoy konferentsii. Chusovoy, “Chusovoi steel plant” Co LTD, 2000, pp. 54-58.