

УДК 669. 292: 669. 054

Шубина М.В., Махоткина Е.С.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НА СТЕПЕНЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНАДИЯ ИЗ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ**

**Аннотация.** Накопление значительных объемов металлургических ванадиевых шлаков оказывает негативное воздействие на окружающую среду. Актуальным является их максимальное вовлечение в промышленную переработку для экстрагирования ванадия. В статье представлены результаты гидрометаллургического извлечения ванадия в виде растворимых ванадатов из шлаков переработки титаномагнетитовых руд (шлак процесса ITmk3 и шлак АО «ЕВРАЗ НТМК») по содовой технологии. Исследовали влияние режимов выщелачивания (температура и время) на степень извлечения ванадия. Образцы шихты из шлака и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  подвергали окислительному обжигу и последующему водному выщелачиванию при разных температурах от 50 до 80 °С в течение 1, 2 и 3 ч. Содержание ванадия в растворе определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) и титриметрическим методом. В результате исследования установили, что на степень извлечения ванадия из шлаков существенное влияние оказывает химический состав шлака и режимы водного выщелачивания. Степень извлечения ванадия из шлака АО «ЕВРАЗ НТМК» в 2 – 2,5 раза выше, чем из шлака процесса ITmk3 при одинаковых режимах выщелачивания. Наибольшая степень извлечения ванадия получена после выщелачивания при температуре 80 °С в течение 3 ч. Применение указанных выше режимов выщелачивания повысило степень извлечения ванадия из шлака АО «ЕВРАЗ НТМК» до 65 – 87 %, а из шлака процесса ITmk3 до 31 – 33 %.

**Ключевые слова:** техногенные отходы, ванадиевый шлак, окислительный обжиг, выщелачивание, степень извлечения ванадия.

**Введение**

Бакальское месторождение железных руд является одним из крупнейших в России. Основу минеральных ресурсов месторождения составляет сидеритовая руда, которая по месту добычи проходит технологические стадии обработки дроблением, классификацией, окислительным обжигом и последующей магнитной сепарацией с получением концентрата обожженного сидерита (КОС).

Энерготехнологический комплекс предприятия представлен шахтными печами для обжига сидеритовых руд. Обжиг сидеритовой руды осуществляют продуктами сгорания природного газа при температуре 1000–1100 °С. Для достижения требуемых температур природный газ сначала сжигают с воздухом с коэффициентом избытка 2,2. Продукты сгорания из камеры сгорания по кернам с жаровыми каналами поступают в центр шахтной печи, где смешиваются с подсасываемым из зоны охлаждения воздухом. Таким образом, суммарный коэффициент избытка воздуха составляет 3,0 [1].

Шахтная печь для обжига сидеритовой руды организована по принципу противотока движения теплоносителя, направляемому снизу вверх, и технологического материала, направляемого сверху в низ. Проходя зону обжига, технологический материал попадает в зону воздушного охлаждения находящуюся ниже уровня керна с жаровыми каналами подвода греющего теплоносителя.

Следует отметить, что теплотехнология обжига сидеритовых руд на Бакальском предприятии ведется по двум тепловым схемам: с регенерацией теплоты обожженного технологического материала и по схеме без регенерации. При этом расход природного газа, приведенный к конечному КОС, после обжига и магнитного обогащения при результирующей степени извлечения железорудного материала 0,59 [1] составляет для первого варианта составляет около 30 м<sup>3</sup>, для второй схемы – около 50 м<sup>3</sup> на тонну концентрата.

По данным технической эксплуатации печей [1] можно определить энергетическую эффективность использования первичного энергетического ресурса в пределах обжиговой печи, которая составляет 41,5%, при этом физические тепловые потери с отходящими газами составляют 45,3% с температурой до 600 °С.

Электрическая энергия используется на всем этапе подготовки руд к обогащению (бурение, экскавация, транспорт), но особенно много на измельчение и дробление – до 40–60 кВт·ч/т [2]. В процессе обогащения также потребляется значительное количество электрической энергии. Например, обогатительная фабрика в составе горно-обогатительного комбината (ГОК) в целом потребляет электроэнергию 65–80 кВт·ч/т руды. Если учесть затраты на карьерные работы и вывоз руды, освещение объектов и другие вспомогательные нужды, то можно оценить общие затраты электроэнергии на ГОК величиной порядка 80–100 кВт·ч/т руды.

Следует отметить, что рудодобывающие и обогатительные предприятия находятся, как правило, вдали от городской инфраструктуры и электрических станций, поэтому производство электроэнергии на

станции превышает потребление энергии на предприятии на величину потерь при ее транспорте и распределении. Потребитель же (предприятие) оплачивает всё, в том числе и потери электрической энергии при транспорте.

Фактические суммарные потери электроэнергии в российских сетях приблизительно оцениваются в 13,1%, при этом значительная часть потерь электроэнергии (около 20%) не учитываются Росстатом. В отдельных распределительных линиях 0,4-10,0 кВ распределительных сетевых компаний (РСК) фактические относительные потери электроэнергии достигают 30-40% [3].

Таким образом, можно оценить суммарные потери электроэнергии от станций до ГОК в 15-20%. То есть для потребления 80-100 кВт·ч/т руды в добывающем и обогащательном комплексе от станций должно быть отпущено около 100-120 кВт·ч электрической энергии.

В настоящее время интенсивно развивается рынок газотурбинных установок (ГТУ), которые в первую очередь предназначены для выработки электрической энергии. Как правило, ГТУ работают по связке с котлом-утилизатором, который встроен в классический цикл систем генерации электрической энергии. Коэффициент полезного действия современных ГТУ достигает 35-40% при рабочей температуре рабочего тела 1300÷1600°C на входе. При совместном включении ГТУ с котлом-утилизатором в схему тепловой электрической станции тепловой коэффициент полезного действия повышается до 55-60%.

Рассматриваются варианты включения газовых турбин как надстройку над другим энергетическим циклом или для использования вторичных энергетических ресурсов основного технологического процесса, однако практически не рассматривается вопрос включения газовой турбины перед технологическим процессом. Вероятно, это обусловлено низкой темпе-

ратурой отходящих газов из газовой турбины 450-600°C [4].

Следует отметить, что в действующей тепловой технологии обогащения сидеритовой руды её обработка осуществляется продуктами сгорания природного газа при температуре 1000÷1100°C. Таким образом, если рассматривать вариант включения газовой турбины как надстройку над печью для обжига сидеритовой руды, то при этом требуется повысить температуру отходящих газов из газовой турбины 450–600°C до требуемого значения в 1000–1100°C. Для этого необходимо составить математическую модель процесса горения топлива, позволяющую по заданным исходным параметрам системы рассчитать основные компоненты газообразных продуктов, выходящих из газовой турбины, а также рассчитать требуемое дополнительное количество топлива для повышения температуры газообразных продуктов до температуры 1100°C, которая задана на технологией обжига сидеритовой руды [1, 5].

В процессе сгорания топлива, поступающего в газовую турбину, образуются продукты его сгорания с температурой около 2000°C, которые разбавляют воздухом для понижения до требуемой температуры рабочего тела ГТУ. Основные компоненты газообразного природного топлива приведены в табл. 1, 2.

Исследования проводили с образцами шихты, содержащей шлак и щелочную добавку Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Все образцы подвергали окислительному обжигу при температуре 900 °C в течение 1,5 ч [8, 9, 12]. Выщелачивание шихты после обжига проводили при разных температурах от 50 до 80 °C с использованием воды в течение 1, 2 и 3 ч. Содержание ванадия в растворе определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) на энергодисперсионном спектрометре с помощью градуировочного графика, а также титриметрическим методом с применением соли Мора [17, 18].

Таблица 1

Химический состав шлака процесса ITmk3

Массовая доля, %					
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe
1,02 - 1,2	17,1 - 21,0	7,55 - 10,2	22,5 - 26,3	3,4 - 5,93	22,6 - 24,8

Таблица 2

Химический состав шлака АО «ЕВРАЗ НТМК»

Массовая доля, % (не более)					
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe
18,0	12,0	8,0	15,0	5,0	1,5

### Результаты и их обсуждение

Результаты проведенных лабораторных исследований позволили сравнить степень извлечения ванадия из шлаков с разным химическим составом, полученных в разных металлургических процессах [9]. Проведенные эксперименты показали, что при повышении температуры выщелачивания от 50 до 80 °С (рис. 1) степень извлечения ванадия увеличивается на 30 – 50 %. Наибольшая степень извлечения ванадия получена при температуре 80 °С и составила 31 % для шлака процесса ITmk3 и 65 % для шлака АО «ЕВРАЗ НТМК». Степень извлечения ванадия из шлака АО «ЕВРАЗ НТМК» оказалась в 2 раза выше, чем из шлака процесса ITmk3 при всех температурах выщелачивания.

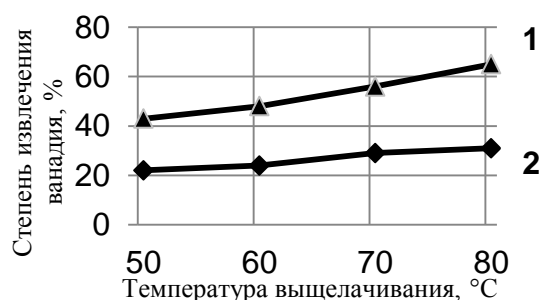


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ванадия от температуры выщелачивания:  
1 – шлак АО «ЕВРАЗ НТМК»;  
2 – шлак процесса ITmk3

При увеличении длительности выщелачивания с 1 до 2 и 3 ч (рис. 2) степень извлечения ванадия возросла на 40 – 80 %.

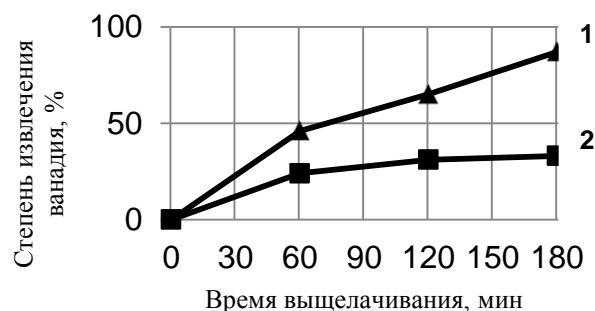


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ванадия от времени выщелачивания:  
1 – шлак АО «ЕВРАЗ НТМК»;  
2 – шлак процесса ITmk3

Наибольшая степень извлечения ванадия получена при обработке в течение 3 ч и составила 33 % для шлака процесса ITmk3 и 87 % для шлака АО «ЕВРАЗ НТМК». Кроме того, степень извлечения ванадия из шлака АО «ЕВРАЗ НТМК» в 2 – 2,5 раза выше, чем из шлака процесса ITmk3.

Более высокая степень извлечения ванадия из шлака АО «ЕВРАЗ НТМК» по сравнению со шлаком процесса ITmk3 связана с особенностями химического состава этих шлаков (табл. 1, 2). Согласно литературным данным, увеличение содержания  $\text{SiO}_2$  в шлаке приводит к значительному ухудшению результатов извлечения ванадия, и уже при содержании  $\text{SiO}_2$  16 % степень извлечения ванадия не превышает 35 % [2, 19]. Исследуемый шлак процесса ITmk3 содержит до 26,3 %  $\text{SiO}_2$ , поэтому ванадий связан химически в стекловидной фазе, т.е. находится в нерастворимой форме. Следовательно, полученная в экспериментах с указанным шлаком степень извлечения 31 % приближалась к максимально возможной [20].

### Заключение

Таким образом, проведенное исследование показало возможность утилизации ванадиевых шлаков гидрометаллургическим методом по содовой технологии и позволило сделать следующие выводы:

- на степень извлечения ванадия из шлаков существенное влияние оказывает химический состав шлака и режимы водного выщелачивания продукта обжига с переходом ванадия из спека в получаемый раствор в виде ванадата;

- степень извлечения ванадия из шлака АО «ЕВРАЗ НТМК» в 2–2,5 раза выше, чем из шлака процесса ITmk3 при одинаковых режимах выщелачивания;

- наибольшая степень извлечения получена после выщелачивания спека при температуре 80°С в течение 3 ч;

- применение указанных режимов выщелачивания повысило степень извлечения ванадия из шлака АО «ЕВРАЗ НТМК» до 65 – 87 %, а из шлака процесса ITmk3 до 31 – 33 %.

### Список литературы

1. Goonan T.G. Vanadium recycling in the United States in 2004//Flow studies for recycling metal commodities in the United States: U.S. Geological Survey Circular. 2011. P.1 – 17.
2. Mahdavian, A. Recovery of vanadium from Esfahan Steel Company steel slag; optimizing of roasting and leaching parameters / A. Mahdavian, A. Shafyei, E. Keshavarz Alamdari, D.F. Haghshenas // International Journal of ISSI. 2006. Vol. 3. № 2. P. 17 – 21.
3. Чижевский В.Б., Шавакулева О.П., Гмызина Н.В. Обогащение титаномагнетитовых руд Южного Урала // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2012. № 2. С.5 – 7.
4. Перспективы вовлечения в переработку новых видов железосодержащего сырья / Никифоров Б.А., Тахавудинов Р.С., Бигеев В.А., Бигеев А.М. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2004. № 1. С.9 – 11.

5. Рабинович Е., Гринберг Е. Области применения ванадия // Национальная металлургия. 2002. № 2. С. 33-36.
6. Ванадийсодержащие минеральные и техногенные материалы /Шубина М.В., Махоткина Е.С., Горбунова А.В., Мукаев Е.Г., Чурилов А.Е. // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. 2017. № 2. С. 72-75.
7. Махоткина Е.С., Шубина М.В. Шлаки процесса прямого восстановления железа как источник получения ванадия и титана // Теория и технология металлургического производства, 2015. № 2 (17). С 60 – 65.
8. Zhang, G. Extraction of vanadium from vanadium slag by high pressure oxidative acid leaching / G. Zhang, T. Zhang, G. Lu, Y. Zhang, Y. Liu, Z. Liu // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 2015. Vol. 22. № 1. P. 21 – 23.
9. Шубина М.В., Махоткина Е.С. Гидрометаллургический способ извлечения ванадия из шлака // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сборник материалов III Всероссийской конференции с международным участием / отв. ред. К.В. Липин. Чебоксары: Изд-во «Новое время», 2013. С. 151 – 152.
10. Махоткина Е.С., Шубина М.В. Извлечение титана из шлака процесса прямого восстановления титаномагнетитов // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2015. Т. 1. С. 255-258.
11. Махоткина Е.С., Шубина М.В. Извлечение ценных компонентов из шлака процесса ITmk3 // Металлургия: технологии, инновации, качество / под ред. Е.В. Протопопова. Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2015. Ч.1. С. 340 – 344.
12. Махоткина Е.С., Шубина М.В. Исследование режимов обработки шлака процесса ITmk3 для извлечения ванадия // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2014. Т.1. С. 279 – 282.
13. Махоткина Е.С., Шубина М.В. Экологические и ресурсосберегающие аспекты использования техногенного ванадийсодержащего сырья // Черная металлургия. 2018. №3 (1419). С.81–86.
14. Махоткина Е.С., Шубина М.В. Извлечение ванадия из рудного и техногенного сырья Кусинского месторождения титаномагнетитов // Теория и технология металлургического производства. 2017. № 3 (22). С. 22-25.
15. Махоткина Е.С., Шубина М.В. Извлечение ванадия из шлака процесса ITMK3 // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2013. Т. 1. С. 168-171.
16. Исследование физико-химических свойств отходов ОАО «ЕВРАЗ Ванадий Тула» /Симонов М.М., Даценко К.С., Смоленская Л.М., Пендюрин Е.А., Старостина И.В. / КАЗАНТИП-ЭКО-2012. Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения: сборник трудов XX Юбилейной Междунар. науч.-практ. конф., 2012 г., г.Щелкино, АР Крым: в 3 т. Т.3. /Щелкино, 2012.
17. Махоткина, Е. С. Растворы : учебное пособие / Е. С. Махоткина, М. В. Шубина, С. А. Крылова ; МГТУ. Магнитогорск : МГТУ, 2014. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). - Загл. с титул. экрана. URL: <https://magtu.informsystema.ru/uploader/fileUpload?name=1346.pdf&show=dcatalogues/1/1123798/1346.pdf&view=true> (дата обращения: 04.10.2019). Макрообъект. Текст : электронный. Сведения доступны также на CD-ROM.
18. Махоткина, Е. С. Классические методы анализа : учебное пособие / Е. С. Махоткина, М. В. Шубина ; МГТУ. Магнитогорск : МГТУ, 2016. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). - Загл. с титул. экрана. URL: <https://magtu.informsystema.ru/uploader/fileUpload?name=2680.pdf&show=dcatalogues/1/1131503/2680.pdf&view=true> (дата обращения: 04.10.2019). Макрообъект. Текст : электронный. Сведения доступны также на CD-ROM.
19. Окисление ванадиевых шлаков. /Ватолин Н.А., Молева Н.Г., Волкова П.И., Сапожникова Т.В. М.: Наука, 1978. 153 с.
20. E.S. Makhotkina, M.V. Shubina. Industrial, Ecological and Resource-Efficient Aspects of Vanadium Production and Use of Technogenic Vanadium Sources // Solid State Phenomena. 2017. № 265. P. 994-998.

#### Сведения об авторах

**Шубина Марианна Вячеславовна** – канд. техн. наук, доцент каф. МиХТ ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова». E-mail: [shubina\\_mar@mail.ru](mailto:shubina_mar@mail.ru)

**Махоткина Елена Станиславовна** – канд. техн. наук, доцент каф. МиХТ ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова».

---

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

---

---

INVESTIGATION OF LEACHING CONDITION INFLUENCE ON THE DEGREE OF VANADIUM EXTRACTION FROM METALLURGICAL SLAGS

---

**Shubina Marianna Vyacheslavovna** – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor of Metallurgy and Chemical Technology Chair, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. E-mail: [shubina\\_mar@mail.ru](mailto:shubina_mar@mail.ru).

**Makhotkina Elena Stanislavovna** – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of Metallurgy and Chemical Technology Chair, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

**Abstract:** *The accumulation of significant amounts of metallurgical vanadium slags has a negative impact on the environment. It is relevant to maximize their involvement in industrial processing for the vanadium extraction. The article presents the results of hydrometallurgical vanadium extraction in the form of soluble vanadates from titanomagnetite ore processing slags (ITmk3 process slag and EVRAZ NTMK slag) using soda technology. The effect of leaching conditions (temperature and duration) on the vanadium extraction degree was investigated. Samples with a charge of slag and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> were processed to oxidative roasting and subsequent water leaching at different temperatures from 50 °C to 80 °C for 1, 2 and 3 hours. The vanadium content in the solution was determined with X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and by titrimetric method. It was found that the slag chemical composition and the water leaching conditions had a significant effect on vanadium extraction degree. The vanadium extraction degree from the EVRAZ NTMK slag was 2–2,5 times higher than from the ITmk3 process slag under the same leaching conditions. The highest degree of vanadium extraction was obtained after leaching at a temperature of 80 °C for 3 hours. Application of the above leaching conditions increased the vanadium extraction degree from the EVRAZ NTMK slag to 65 – 87%, and from the ITmk3 process slag to 31 – 33%.*

**Keyword:** *technogenic waste, vanadium slag, oxidizing roasting, leaching, vanadium extraction degree.*

---

Ссылка на статью:

Шубина М.В., Махоткина Е.С. Исследование влияния режимов выщелачивания на степень извлечения ванадия из металлургических шлаков // Теория и технология металлургического производства. 2019. №4(31). С. 13-17.

Shubina M.V., Makhotkina E.S. Investigation of leaching condition influence on the degree of vanadium extraction from metallurgical slags *Teoria i tehnologia metallurgiceskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2019, vol. 31, no. 4, pp. 13-17.