

На правах рукописи



БОРНОВОЛОКОВ Алексей Сергеевич

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАРГАНЦА ИЗ КЕКОВ,
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОСЛЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ
ИЗ КОНВЕРТЕРНЫХ ШЛАКОВ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении и науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель

доктор технических наук
Халезов Борис Дмитриевич

Официальные оппоненты:

Сабирзянов Наиль Аделевич, доктор технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией химии соединений рассеянных редких элементов

Смирнов Борис Николаевич, кандидат технических наук, ОАО «Уралгипромез», главный инженер

Ведущая организация

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Защита состоится «18» декабря 2015 года в 12⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук <http://www.imet-uran.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В нашей стране существует потребность в марганцевых продуктах, но практически отсутствует их производство ввиду труднодоступности месторождений, низким содержанием марганца в рудах или сложностью их переработки. Основным потребителем этих продуктов является черная металлургия. Уменьшение зависимости нашей страны от экспортного марганца является насущной задачей по разработке новых экономически эффективных технологий извлечения марганца, как из имеющихся месторождений, так и техногенного сырья. Россия богата титаномагнетитовыми рудами. По существующим технологиям из этого сырья извлекается только ванадий. Кроме ванадия в рудах содержится марганец, который не извлекают. При плавке титаномагнетитов с повышенным содержанием в шихте титана часто появляется необходимость марганцевых добавок для создания нормальных условий горна и снижению потерь металла со шлаком. Последующая продувка чугуна способствует получению конвертерных шлаков с повышенным содержанием ванадия и марганца. В настоящее время Нижнетагильский металлургический комбинат (НТМК) производит марганцовистые конвертерные шлаки. Существующие технологии по переработке марганцовистых ванадиевых шлаков пригодны для использования с низким содержанием марганца. Повышенное содержание в шлаках приводит к оплавлению шихты при окислительном обжиге с натрий и кальций содержащими добавками. При этом марганец из шлаков не извлекают, и весь марганец остается в остатках от выщелачивания ванадия, которые направляются в отвалы. Необходимость комплексной переработки шлаков позволила разработать новую технологию получения оксидов марганца, а также дополнительное извлечение ванадия из кеков, полученных после содового выщелачивания ванадия. Технология имеет замкнутый оборот растворов, а твердые остатки, получаемые после гидрометаллургической переработки, подлежат плавке для получения комплексной лигатуры. Технология призвана частично удовлетворить отечественную промышленность в марганцевых продуктах.

Цель диссертационной работы. Разработать технологию получения оксидов марганца из марганцовистых кеков, полученных после содового выщелачивания ванадия из конвертерных шлаков НТМК.

Задачи исследования состоят в следующем:

проанализировать существующую минерально-сырьевую базу марганца России, методы получения марганца, как из руд, так и нетрадиционных источников марганца;

изучить растворимость сульфата марганца в растворах серной кислоты;

провести исследования по выщелачиванию марганца и дополнительному извлечению ванадия из марганцовистых кеков;

изыскать способ извлечения марганца из марганецсодержащих сернокислых растворов с получением оксидов марганца;

по результатам исследований разработать технологическую схему переработки кеков.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций обеспечена использованием аттестованных и апробированных аналитических методов химического анализа жидких и твердых проб (титриметрического, атомно-абсорбционного, атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой, инфракрасно-абсорбционного), современных методов и оборудования рентгеноструктурного исследования твердых проб (дифрактометр фирмы Bruker AXS – Германия D8 ADVANCE, российский дифрактометр ДРОН-3), а также оборудования для микроструктурного анализа (растровый электронный микроскоп Quanta 3DFEG с энергодисперсионной приставкой для микроанализа EDAX Genesis 2000).

Научная новизна работы заключается в следующем.

Впервые изучена растворимость сульфата марганца в водных растворах серной кислоты при содержании H_2SO_4 в растворе от 5 до 85 г·дм⁻³ и температуре 25, 60, 95 °С.

Впервые использована схема многостадийного последовательного выщелачивания кеков для насыщения марганцем продукционных растворов и дополнительного извлечения ванадия.

Впервые использована очистка производственных марганецсодержащих растворов до $pH = 4-5$ свежей порцией кека, с обогащением его ванадием и возвратом в технологический процесс для выщелачивания совместно со шлаком.

Разработан способ получения оксидов марганца из производственных марганецсодержащих растворов.

Представлена принципиальная технологическая схема переработки марганцовистых кеков с получением оксидов марганца, магния и комплексных лигатур.

Полученный по данной технологии оксид марганца применен в производстве сварочного флюса для медных кристаллизаторов вакуумно-дуговых печей, используемых при производстве слитков из титановых сплавов.

Практическая значимость работы заключается в следующем.

Разработана технология извлечения марганца из кеков с получением чистых оксидов марганца используемых в производстве сварочных флюсов.

Представлена схема переработки марганцовистых кеков, включающая извлечение оксидов марганца и магния с использованием полученных после выщелачивания марганца твердых остатков плавкой на комплексную лигатуру.

Данная технология может быть внедрена как на существующих предприятиях (Ванадий-Тула и ЧМЗ), при условии необходимой корректировки, так и при создании нового производства на ОАО «Уралредмет» или ОАО «НТМК». Технология позволит частично удовлетворить потребности российской металлургии в оксидах марганца.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследований растворимости сульфата марганца в сернокислых растворах при различной кислотности и температуре.
2. Результаты исследований по выщелачиванию марганца и ванадия из «свежих» и «лежалых» кеков.
3. Результаты исследований по трехстадийному выщелачиванию марганца из кеков.
4. Способ очистки производственных марганецсодержащих растворов «свежей» порцией кека и получения чистых оксидов марганца, магния и комплексных лигатур.

5. Результаты исследований и испытаний сварочного флюса с использованием оксидов марганца, полученных по разработанной технологии.
6. Технология переработки марганцовистых кеков с извлечением ценных компонентов.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на следующих форумах: XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 23-28 сентября 2007 года, г. Москва,; I Международный симпозиум «Фундаментальные и прикладные проблемы науки», 14-16 сентября 2010 года, с. Непряхино, Челябинская область; XVI Международная научно-техническая конференция «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья», 6-7 апреля 2011 года, г. Екатеринбург; Научно-техническая конференция, посвященная 310-летию уральской металлургии «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», 16-17 июня 2011 года, г. Екатеринбург; XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 25-30 сентября 2011 года, г. Волгоград; XI Всероссийская научно-техническая конференция «Приоритетные направления развития науки и технологии», 25 апреля 2012 года, г. Тула.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе 2 работы в журналах, рекомендованных ВАК, и 2 патента на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованной литературы из 80 наименований, содержит 117 страниц машинописного текста, 38 рисунков, 23 таблицы.

Содержание

Во введении обоснована актуальность темы разработки технологии получения марганца из кеков, образующихся после содового выщелачивания ванадия из конвертерных шлаков.

В первой главе проведен литературный обзор существующих технологий производства марганца из рудных и нетрадиционных источников сырья на территории России. Основная масса марганцевой продукции на сегодняшний день импортируется. Общим недостатком имеющихся в России марганецсодержащих ресурсов является низкое содержание марганца в рудах (9,11–32,79 %) и сложность их переработки. Существующее производство получения марганцевых

продуктов из очищенных марганецсодержащих растворов осуществляют гидролитическим или электролитическим методом с получением карбонатов, оксидов или металлического марганца. Высокомарганцовистые ванадиевые конвертерные шлаки НТМК в настоящее время в России используют для получения технического пентоксида ванадия и дальнейшего использования его при производстве феррованадия для черной металлургии. Марганец, содержащийся в шлаках, не используют.

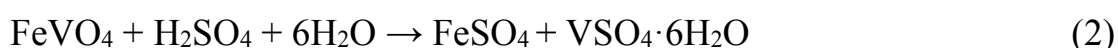
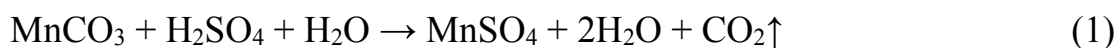
В связи с этим поставлена задача разработать технологию, при которой обеспечивается комплексность использования сырья с получением оксидов марганца и магния, а также комплексных лигатур из кеков и твердых остатков от выщелачивания марганца.

Вторая глава посвящена выщелачиванию марганца и ванадия из кеков (табл. 1).

Таблица 1 – Химический состав кека, полученного после содового выщелачивания ванадия из шлаков

Содержание элементов, масс. %							
Mn	V	Fe	Si	Cr	Mg	Ca	Na
8,71	1,05	30,3	7,26	2,12	1,72	2,36	0,37

Марганец в кеке находится главным образом в виде $MnCO_3$, а ванадий предположительно – $FeVO_4$ и $CrVO_4$, которые могут быть извлечены водными растворами H_2SO_4 :



Согласно (1) образуется $MnSO_4$. В связи с этим требовалось изучить растворимость $MnSO_4$ в водных растворах H_2SO_4 .

Растворимость сульфата марганца изучена при разной концентрации серной кислоты (5, 25, 45, 65 и 85 г·дм⁻³) и температуре (25, 60 и 95 °С) в термостате с точностью температуры $\pm 0,2$ °С.

В реакционный сосуд наливали приготовленный водный раствор с определенной концентрацией серной кислоты, добавляли порцию порошкообразного сульфата марганца ($MnSO_4 \cdot 5H_2O$) и помещали в термостат при заданной температуре. Массообмен между раствором и осадком осуществляли так, чтобы загруженное вещество находилось во взвешенном состоянии. В результате проведенных исследований была получена зависимость растворимости

сульфата марганца в водных растворах от концентрации кислоты при различных температурах (рис.1). Уменьшение растворимости сульфата марганца при повышении концентрации серной кислоты и температуры следует объяснить влиянием одноименного иона SO_4^{2-} и образованием при повышении температуры менее растворимого соединения. Таким образом выщелачивать марганец из кеков следует при пониженной температуре и концентрации серной кислоты.

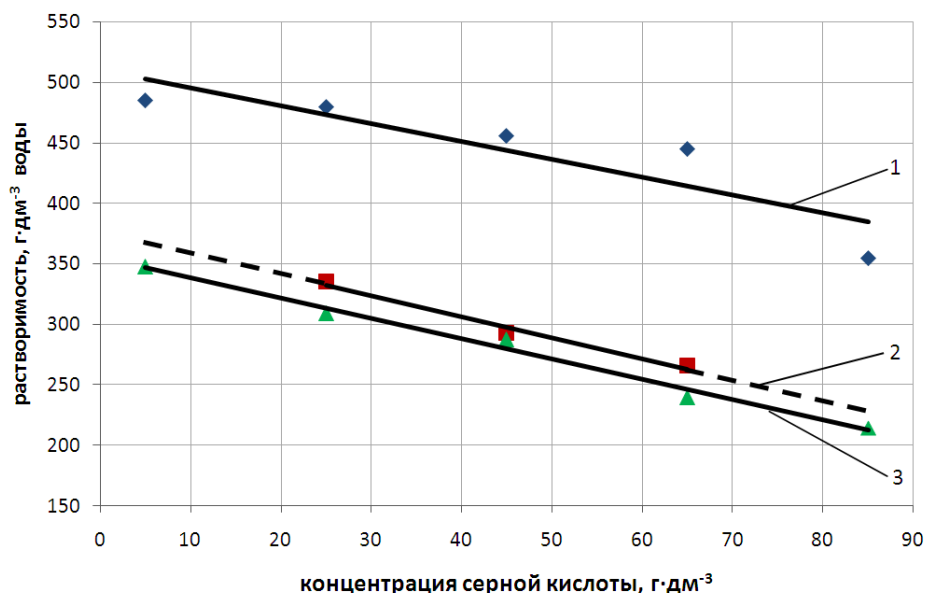


Рисунок 1 – Зависимость растворимости сульфата марганца в водных растворах от концентрации кислоты при различных температурах: 1 – 25 °C; 2 – 60 °C; 3 – 95 °C

После изучения растворимости сульфата марганца были проведены исследования по сернокислому выщелачиванию марганца и ванадия из кеков с целью поиска оптимальных условий.

Исследования проводили как со «свежими», так и с «лежалыми» кеками, окислившимися под воздействием кислорода воздуха. В водную пульпу «свежего» кека с Т:Ж=1:3 добавляли серную кислоту при интенсивной агитации пульпы и доводили раствор при комнатной температуре до различных рН (от 1,5 до 5,84). Продолжительность каждого опыта составляла 1 час. Извлечение марганца и ванадия в раствор рассчитывали по результатам анализа остатков от выщелачивания кека. Динамику выщелачивания марганца и доизвлечения ванадия определяли по содержанию их в растворах.

Полнота извлечения марганца зависит от снижения кислотности раствора. Установлена линейная зависимость извлечения марганца и ванадия в раствор от остаточной кислотности раствора (рис. 2).

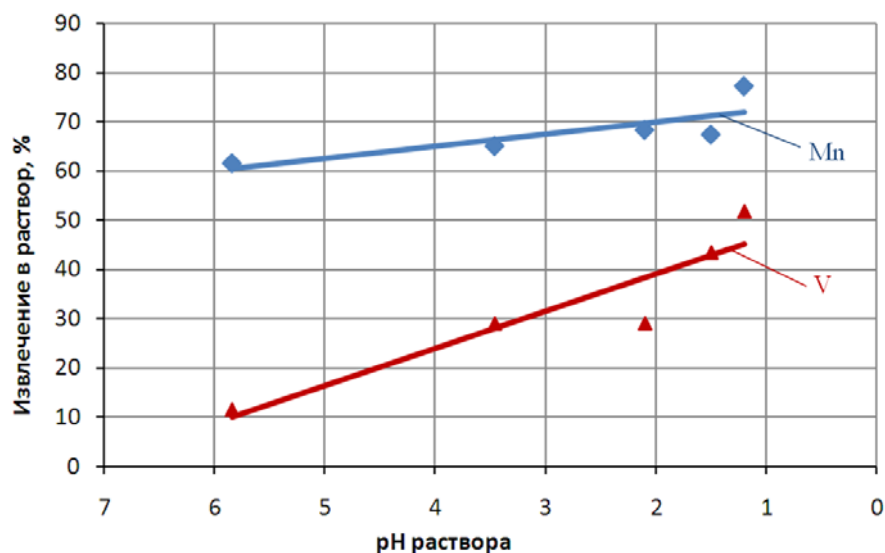


Рисунок 2 – Зависимость извлечения марганца и ванадия в раствор из «свежих» кеков, полученных после содового выщелачивания, от кислотности раствора

Оптимальная остаточная кислотность раствора при выщелачивании марганца и довыщелачивания ванадия находится в области $\text{pH} < 2$.

При уточнении остаточной кислотности раствора, позволяющей максимально эффективно извлекать ванадий и марганец в раствор было обнаружено, что извлечение марганца и доизвлечение ванадия в раствор резко снизилось при выщелачивании «лежалых» кеков (рис. 3).

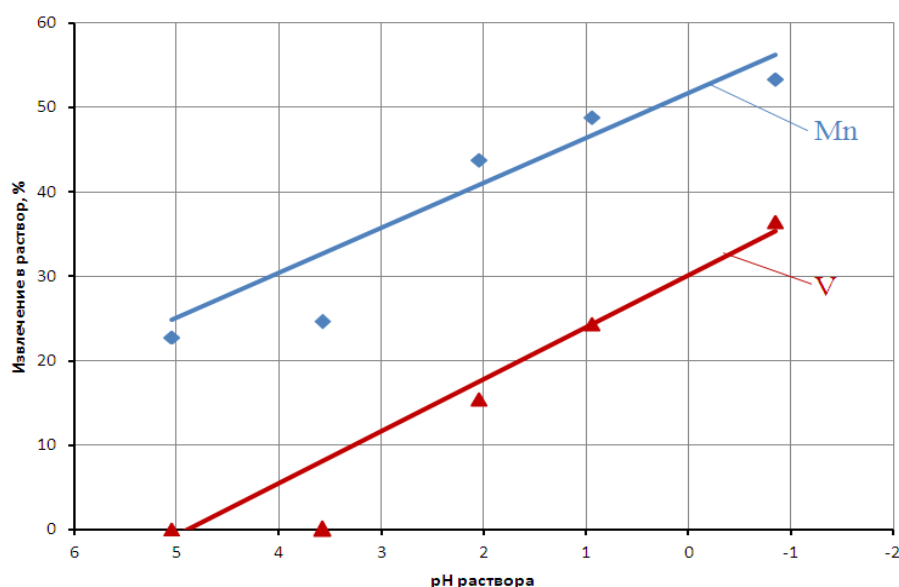


Рисунок 3 – Зависимость извлечения марганца и ванадия в раствор из «лежалых» кеков от остаточной кислотности раствора

Из рентгеноструктурного анализа кека следует, что карбонат марганца в кеке с течением времени под воздействием кислорода воздуха подвергся окислению до Mn_2O_3 , что явилось причиной низкого извлечения марганца (рис. 4).

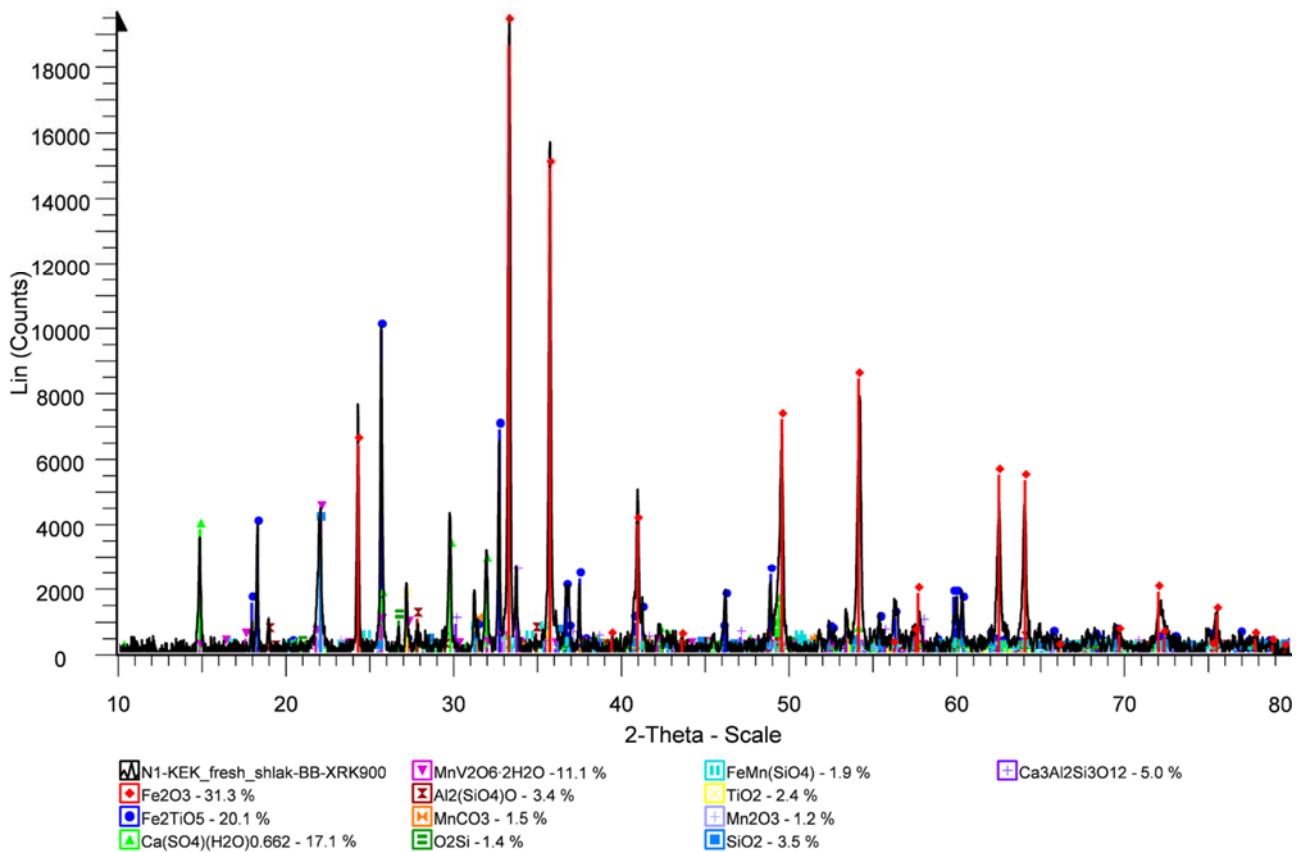


Рисунок 4 – Дифрактограмма «лежалого» кека

Для определения влияния соотношения Т:Ж проводили исследование на «лежалых» кеках без предварительного восстановления Mn^{3+} до Mn^{2+} (рис. 5).

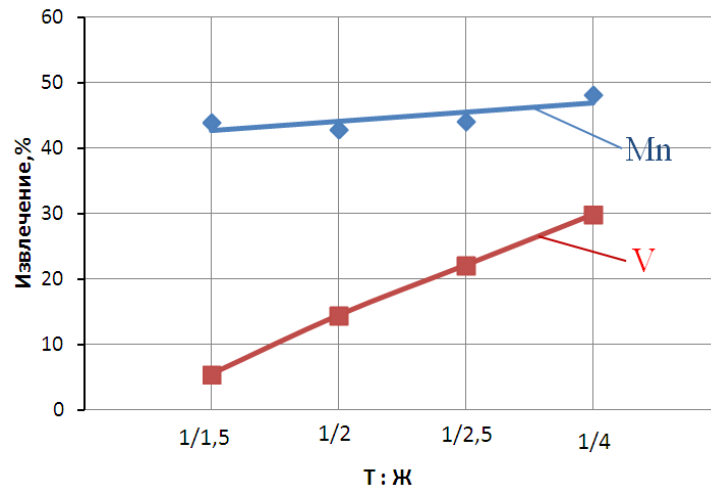


Рисунок 5 – Зависимость извлечения марганца и ванадия из «лежалых» кеков в раствор от Т:Ж при $pH = -1,01 \div 0,67$ и $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Из рисунка 5 следует, что уменьшение количества жидкой фазы в пульпе приводит к резкому снижению извлечения ванадия из кека. Оптимальным соотношением для извлечения марганца и ванадия из кеков следует считать Т:Ж в пределах от 1:3 до 1:4.

Следующим этапом исследований по определению технологических режимов выщелачивания был поиск оптимальных значений температуры раствора и продолжительности выщелачивания. Пониженное извлечение марганца из «лежалых» кеков, связанное с частичным окислением до Mn^{3+} , поставило задачу увеличения извлечения марганца (рис. 4, табл. 2).

Для повышения извлечения были выбраны в качестве восстановителей металлическое железо и сульфат железа (II). Опыты проводили в течении 1, 3 и 5 ч при температуре 25, 60, 95 °С с добавлением восстановителей (табл. 2).

Для определения причин неполного выщелачивания марганца ($\leq 80\%$), провели дополнительное исследование фазового состава твердого остатка на дифрактометре фирмы Bruker (D8 ADVANCE) (рис. 6).

Марганец, который не был извлечен в процессе сернокислого выщелачивания, находится в виде родонита ($Mg_{0,6}Mn_{0,4}SiO_3$), а ванадий – в виде $CrVO_4$, которые в водных растворах серной кислоты не растворяются.

Таблица 2 – Результаты выщелачивания марганца из «лежалых» кеков при различной продолжительности и температуре с использованием восстановителей

№ опыта	рН	Т:Ж	Добавка	Т, °С	τ, час	Извлечение, %	
						Mn	V
1-16	0,9	1:4	Fe	25	1	70,3	41,41
1-19	1,33	1:3	Fe	25	3	70,9	33,71
1-20	1,2	1:3	Fe	25	5	66,29	37,52
1-23	0,8	1:3	Fe	60	1	72,38	
1-31	0,93	1:3	Fe	60	3	74,68	
1-26	1,36	1:3	Fe	60	5	71,15	
1-28	1,94	1:3	Fe	95	1	75,91	41,94
1-14	1,8	1:3	Fe	95	3	78,24	34,02
1-30	0,9	1:3	Fe	95	5	70,56	
1-18	0,99	1:3	FeSO ₄	25	1	64,00	23,33
1-17	0,84	1:3	FeSO ₄	25	3	64,76	28,98
1-21	0,99	1:3	FeSO ₄	25	5	62,81	22,35
1-22	1,33	1:3	FeSO ₄	60	1	68,64	12,11
1-23	0,74	1:3	FeSO ₄	60	3	70,51	11,93
1-25	0,65	1:3	FeSO ₄	60	5	63,80	26,28
1-27	0,97	1:3	FeSO ₄	95	1	62,52	13,11
1-15	1,8	1:3	FeSO ₄	95	3	76,71	30,66
1-29	0,92	1:3	FeSO ₄	95	5	63,34	23,38

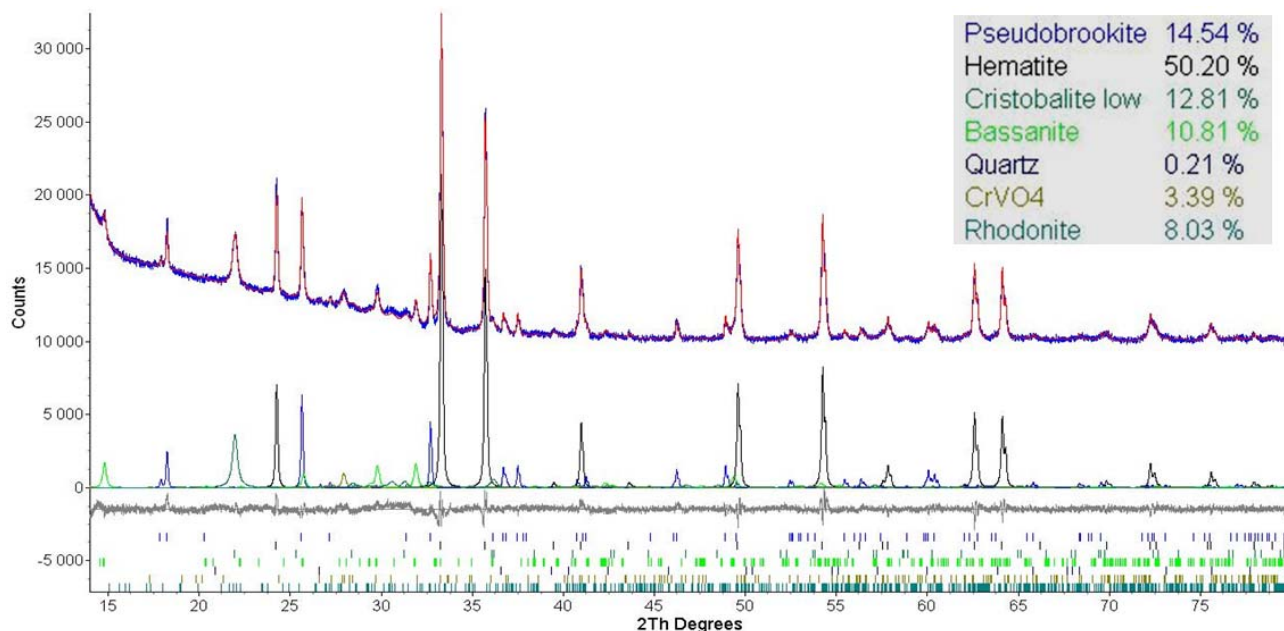


Рисунок 6 – Дифрактограмма твердого остатка после кислого выщелачивания марганца и ванадия из кека

Для увеличения концентрации марганца и уменьшения объемов растворов, поступающих на переработку, было предложено проводить последовательное многостадийное выщелачивание марганца. Исходя из данных теоретических исследований по растворимости сульфата марганца, проводили серию опытов при двух - и трехстадийном выщелачивании кеков (табл. 3).

Таблица 3 – Данные опытов многостадийного выщелачивания марганца и ванадия из «свежих» и «лежалых*» кеков (без промывки остатков)

№ опыта	Стадия выщелачивания, №	Восстановитель	Содержание элементов					Извлечение в раствор, %	
			Раствор, г·дм ⁻³			Твердый остаток, масс. %		Mn	V
			Fe	Mn	V	Mn	V		
140	1	-	-	-	-	2,45	0,62	70,78	40,55
141	2	-	-	-	-	2,19	0,65	72,86	37,82
142	3	-	2,29	33,93	3,58	2,24	0,63	71,42	39,20
1-32-1*	1	-	-	12,36	0,574	-	-	-	-
1-32-2*	2	Fe	36,98	25,72	2,18	2,74	0,64	68,34	43,02
1-32-3*	3	Fe	37,67	37,1	3,74	2,96	0,60	72,47	41,54

Третья глава посвящена извлечению марганца из растворов. Опыты проводили с растворами (табл. 4).

Таблица 4– Химический состав марганецсодержащих растворов

№ раствора	Содержание элементов, г·дм ⁻³							
	Mn	V	Fe	Si	Mg	Ca	Al	Cr
1	12,86	0,514	0,377	0,124	2,73	0,52	0,959	0,0081
2	12,10	0,543	0,390	0,040	2,64	0,503	0,119	0,0055
3	13,36	0,500	8,540	-	2,53	-	-	-
4	12,73	0,910	2,840	-	2,45	-	-	-
5	37,10	3,740	37,670	0,890	7,60	0,46	1,16	0,043
6	8,81	0,170	0,0095	0,0084	1,97	0,41	0,12	0,0015
7	10,17	1,268	24,250	0,0074	1,98	0,353	0,19	0,618

Из таблицы 4 следует, что в полученных растворах кроме сульфатов марганца и соединений ванадия присутствуют сульфаты кальция, железа, алюминия. Эти примеси необходимо удалять из раствора перед извлечением марганца.

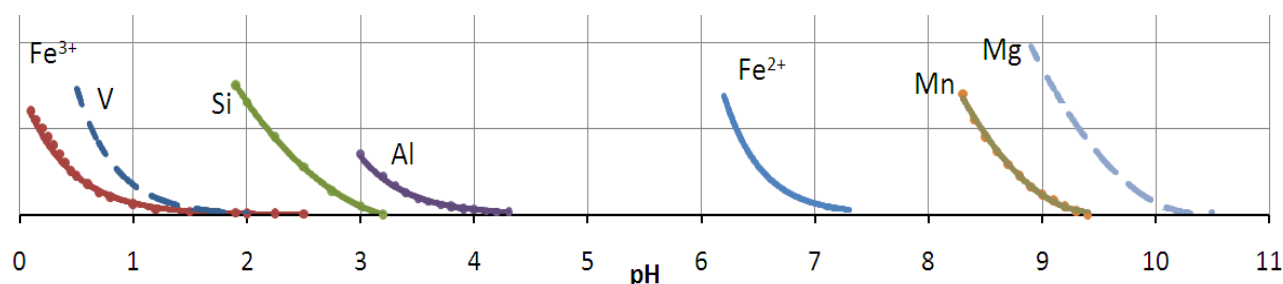


Рисунок 7– Осаждение гидроксидов металлов в зависимости от величины pH (по данным Стендера В. В.)

Возможность выделения в осадок указанных примесей обусловлена различием pH гидратообразования металлов. Исходя из данных рисунка 7, можно предположить, что от основных примесей Fe³⁺, Al, Si возможно очистить растворы при pH=4-5, а от Fe²⁺ – при pH=7-8 различными щелочными реагентами.

Был предложен метод предварительной очистки подачей производственных растворов на свежую порцию кека. Данный способ должен приводить к дополнительному выщелачиванию марганца из свежей порции кека, очистке от Fe³⁺ и обогащению его ванадием за счет осаждения при pH > 2. При дальнейшей очистке от примесей и осаждения марганца и магния из производственных растворов применяли реагенты NH₄OH, NaOH, (NH₄)₂CO₃ (табл. 5).

Из таблицы 5 следует, что предварительную очистку раствора и осаждение ванадия возможно проводить при помощи «свежей» порции кека. При этом происходит нейтрализация свободной кислоты в растворе, дополнительное извлечение марганца в раствор из кека и осаждение ванадия с примесями в этот

кек. Таким образом, полученный в результате очистки кек с повышенным содержанием ванадия может быть направлен на содовое выщелачивание ванадия. Тем самым увеличится общее извлечение ванадия из шлака в товарную продукцию (V_2O_5).

Для очистки растворов от оставшихся примесей Fe^{2+} (это характерно для переработки «лежалых» кеков) оптимально использовать аммиачную воду до $pH=8$ с образованием осадка, который направляют на специальную переработку.

Таблица 5 – Результаты переработки марганецсодержащих растворов

№ Опыта	Растворы				Реагент-осадитель	pH раствора	Вес осадка, г объем раствора, дм ³	Массовая доля в осадках, % Содержание в растворе, г·дм ⁻³				Извлечение Mn из раствора, %
	дм ³	pH	Mn г·дм ⁻³	V, г·дм ⁻³				<u>Mn</u> <u>Mg</u>	<u>V</u> <u>S</u>	<u>Fe</u> <u>Ca</u>	<u>Si</u> <u>Ti</u>	
2-1м	Исходный раствор				Свежий кек	3,99	50	Осадок №1 (кек)				40,18 (из кека в р-р)
	0,10	0,63	37,1	3,74				<u>5,21</u> 0,104	<u>1,82</u> 4,39	<u>45,34</u> 0,32	<u>0,85</u> -	
	После обработки «свежим» кеком				NH ₄ OH	8,0	3,2	Осадок №5				2,43
	0,10	3,99	54,5	следы				<u>4,15</u> -	He опр. -	<u>46,9</u> -	<u>-</u> -	
					NH ₄ OH	8,95	7,8	Осадок №10				77,86
								<u>54,4</u> 0,1	<u>-</u> 2,25	<u>0,42</u> -	<u>0,94</u> -	
					NH ₄ OH	10,5	8,42	Осадок №15				17,3
<u>11,2</u> 28,1								<u>-</u> -	<u>0,22</u> -	<u>0,12</u> -		
					10,5	дм ³	Хвостовой раствор				98,02	
						0,1	<u>1,08</u> 0,2	<u><0.0001</u> -	<u>0,004</u> -	<u>0,002</u> -		
2-2м	Исходный раствор				NH ₄ OH	9,0	9,1	Осадок №3,4				89,3
	0,13	0,63	37,1	3,74				<u>64,5</u> 0,16	<u>-</u> 0,48	<u>0,37</u> -	<u>-</u> -	
	После обработки «свежим» кеком				NH ₄ OH	10,5	7,2	Осадок №5				9,34
	0,13	8,0	50,56	Следы				<u>8,53</u> 30,8	<u>-</u> -	<u>0,18</u> -	<u>0,102</u> -	
					10,5	дм ³	Хвостовой раствор				98,83	
						0,1	<u>0,77</u> 0,4	<u><0.0001</u> -	<u>0,007</u> -	<u>0,002</u> -		
2-4м	Исходный раствор				NaOH	9,00	3,84	Осадок №2				82,6
	0,2	1,15	8,81	0,17				<u>56,8</u> 0,05	<u>-</u> 2,11	<u>0,25</u> -	<u>1,61</u> -	
	После обработки «свежим» кеком				NaOH	12,2	2,4	Осадок №3				16,75
	0,2	4,8	13,2	Следы				<u>18,43</u> 18,2	<u>-</u> -	<u>0,60</u> -	<u>0,44</u> -	
					12,2	дм ³	Хвостовой раствор				99,73	
						0,2	<u>0,036</u> 0,05	<u><0.0001</u> -	<u>0,005</u> -	<u>0,001</u> -		
2-5м	Исходный раствор				NaOH	9,00	6,45	Осадок №2				83,8
	0,41	1,15	8,81	0,17				<u>55,4</u> 0,21	<u>-</u> 4,03	<u>0,005</u> -	<u>0,28</u> -	
	После обработки «свежим» кеком				NaOH	10,5	3,3	Осадок №3				15,53
	0,41	4,24	10,4	Следы				<u>20,07</u> 13,98	<u>-</u> -	<u>0,034</u> -	<u>0,25</u> -	
					9,97	дм ³	Хвостовой раствор				99,99	
						0,435	<u>0,001</u> 0,12	<u><0.0001</u> -	<u>0,004</u> -	<u>0,001</u> -		

продолжение таблицы 5

№ опыта	Растворы				Реагент-осадитель	pH	Вес осадка, г объем раствора, дм ³	Массовая доля, %				Извлечение Mn из раствора, %
	дм ³	pH	Mn г·дм ⁻³	V, г·дм ⁻³				<u>Mn</u> <u>Mg</u>	<u>V</u> <u>S</u>	<u>Fe</u> <u>Ca</u>	<u>Si</u> <u>Ti</u>	
2-6м	Исходный раствор				NH ₄ OH	9,00	11,7	Осадок №2				85,32
	0,4	0,95	12,1	0,543				<u>60,7</u> 0,16	-	<u>0,26</u> -	<u>0,38</u> -	
	После обработки «свежим» кеком				NH ₄ OH	10,5	2,8	Осадок №3				10,09
	0,4	4,03	20,81	следы				<u>30,0</u> 7,06	He опр. -	<u>0,034</u> -	<u>0,25</u> -	
					10,5	дм ³ 0,54	Хвостовой раствор				95,46	
							<u>0,70</u> 0,79	<u><0,0001</u> -	<u>0,012</u> -	<u>0,001</u> -		
2-12м	Исходный раствор				NH ₄ OH	8,0	0,5	Осадок №1				9,76
	0,09	1,22	12,86	0,514				<u>22,6</u> 0,26	-	-	-	
					(NH ₄) ₂ CO ₃	8,0	2,45	Осадок №2				89,12
										<u>42,1</u> -	-	
					8,0	дм ³ 0,088	Хвостовой раствор				98,97	
							<u>0,136</u> 1,78	<u>0,0011</u> -	<u>0,00054</u> -	-		
2-13м	Исходный раствор				(NH ₄) ₂ CO ₃	7,57	2,48	Осадок №1				99,4
	0,09	1,26	12,1	0,543				<u>48,5</u> -	-	<u>0,17</u> -	-	
	После обработки NH ₄ OH					7,57	дм ³ 0,085	Хвостовой раствор				99,55
0,1	7,57	12,1					<u>0,064</u> 1,61	<u>0,0036</u> -	<u>0,0045</u> -	-		
2-14м	Исходный раствор				(NH ₄) ₂ CO ₃	4,85	0,44	Осадок №1				0,01
	0,4	1,26	12,1	0,543				<u>0,15</u> -	-	<u>20,4</u> -	-	
					(NH ₄) ₂ CO ₃	7,59	10,6	Осадок №2				93,08
										<u>42,5</u> 0,2	<u>0,36</u> -	
					7,59	дм ³ 0,3	Хвостовой раствор				93,86	
							<u>0,99</u> 2,12	<u>0,12</u> -	<u>0,00025</u> -	-		

Следует отметить, что при pH > 9 может происходить соосаждение магния из раствора и полученный осадок загрязняется этим элементом. Однако это справедливо чаще всего для высоких концентраций магния в растворе. Для предотвращения загрязнения товарного осадка осаждают марганец при pH = 9,0. Извлечение марганца NaOH и NH₄OH в товарный осадок составляет от 80 до 90 %. Осадки соответствуют составу Mn(OH)₂·nH₂O и содержат Mn от 54 до 60,7 масс. %.

При доведении раствора аммиачной водой до pH = 10,5 осаждают магний с остатками марганца. Полученный осадок считается либо магниевым продуктом, либо является обратным (на выщелачивание или в плавку).

Растворы (NH₄)₂SO₄ можно использовать для выщелачивания марганца вместо свежей воды. В этом случае, предположительно, образуются ярозиты (соль сложного состава типа (NH₄)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆) и осаждаются в кек. При высоком

содержании сульфата аммония растворы могут быть использованы для получения удобрений.

Наиболее эффективно осаждают марганец из очищенного производственного раствора при помощи карбоната аммония. Марганец осаждают при $\text{pH} \sim 8$. Полученные осадки содержат от 42 до 48 масс. % Mn , что соответствует $\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. После сушки и прокалики оксиды и карбонаты марганца, при $T=120\text{ }^\circ\text{C}$ и $T=450\text{ }^\circ\text{C}$ превращаются в Mn_3O_4 (рис. 8).

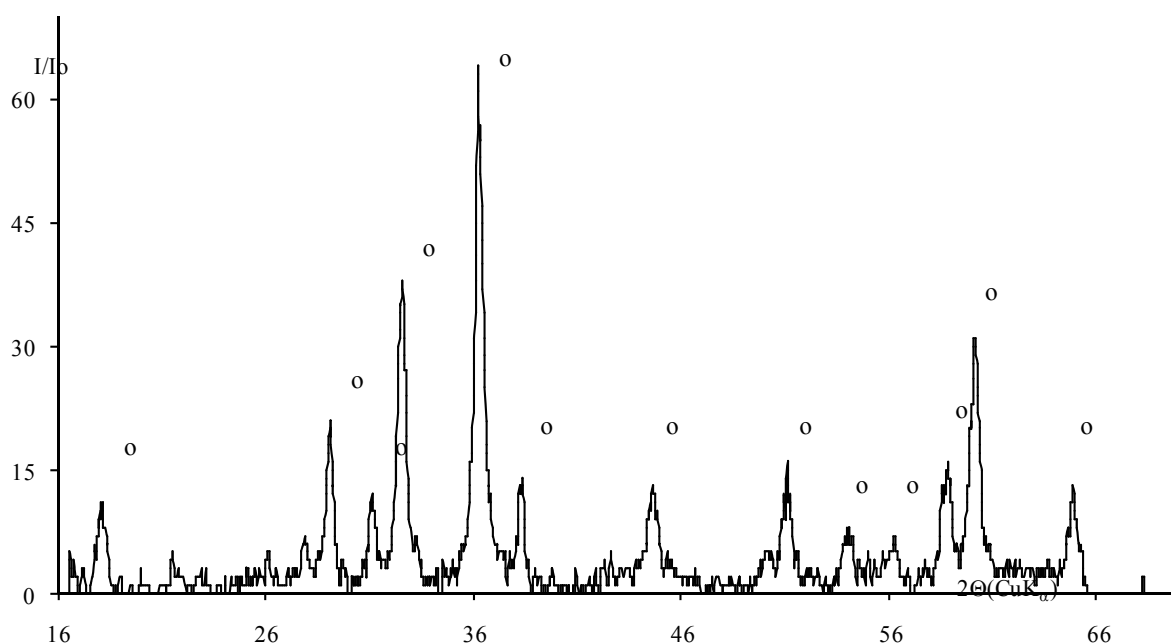


Рисунок 8. Дифрактограмма обожженного осадка: о – Mn_3O_4

Приведены данные исследований по переработке как марганцовистых кеков, так и твердых остатков после извлечения марганца на лигатуру.

Лигатуры были получены силикотермическим методом в присутствии флюсующих добавок ($\text{CaO}+\text{V}_2\text{O}_5$ в соотношении 90/10) при различном количестве восстановителя (ферросилиция). Получены комплексные железо-хром-ванадий-кремний-марганцевые лигатуры, которые могут быть использованы в черной металлургии в качестве высоколегированного литейного чугуна или как легирующая добавка при выплавке стали (табл. 6). Шлаки, образующиеся в процессе восстановительной плавки, следует использовать в строительной отрасли в качестве щебня.

В четвертой главе приведено получение сварочного флюса с применением осадка Mn_3O_4 , полученного по предложенной технологии.

Таблица 6 – Результаты лабораторных плавков

№ п/п	Состав шихты		Выход металла, % от массы шихты	Содержание в металле*, масс. %						
	Наименование исходного материала, подверженного плавке	Количество ФСн, % от массы кека		Cr	Si	Mn	V	C	S	P
1	Кек после содового выщелачивания ванадия	67,0	41,8	2,16	32,7	3,42	0,66	0,031	0,0074	0,066
2	Кек после содового выщелачивания ванадия	87,5	45,6	1,84	37,3	2,38	0,66	0,046	0,0081	0,057
3	Твердый остаток после кислотного выщелачивания марганца	67,0	41,2	1,36	37,7	0,63	0,16	0,046	0,013	0,061
4	Твердый остаток после кислотного выщелачивания марганца	87,5	44,9	1,36	41,1	0,76	0,24	0,030	0,018	0,056

*Fe –остальное

Для выплавки флюса использовали следующие вещества: кварцит (SiO_2), Mn_3O_4 , флюорит (CaF_2), рутил (TiO_2), магнезит (MgCO_3), известь (CaCO_3), корунд (Al_2O_3). Полученную смесь сплавляли в камерной электропечи печи для термообработки ПКТ 1,2-36 при температуре 1160 °С в керамическом тигле. Внешний вид серийного и опытного флюсов приведены на рисунке 9.



Серийный



Опытный

Рисунок 9 – Внешний вид сварочных флюсов

По результатам рентгеноструктурного анализа установлено, что микроструктура серийного и опытного флюсов, преимущественно однородная. Флюсы использовали для сварки толстостенных медных труб. Эти трубы предназначены для кристаллизаторов вакуумно-дуговых печей, в производстве слитков из титановых сплавов на ОАО «Корпорация «ВСМПО-АВИСМА». Одну половину сварного шва делали с использованием опытного, вторую – с использованием серийного флюса. Макроструктура сварного шва с использованием опытного флюса удовлетворительная, без видимых инородных включений (рис. 10).



Серийный

Опытный

Рисунок 10 – Типичная макроструктура сварного шва медных толстостенных труб с использованием флюсов

Таблица 7 – Средние значения механических свойств сварного шва с использованием серийного и опытного флюса.

Применяемый флюс	Место отбора	Предел текучести условный, кгс/мм ²	Предел прочности, кгс/мм ²	Относительное удлинение, %	Относительное сужение, %
Опытный	металл шва	12,1	19,55	35,1	67,0
Серийный	металл шва	10,0	19,2	32,9	64,6
Опытный	переходная зона	10,8	22	32,3	64,3
Серийный	переходная зона	9,6	18,825	31,5	64,05

Из таблицы 7 следует, что уровень механических свойств сварного шва с использованием опытного флюса несколько выше, чем с использованием серийного.

Оксид марганца, полученный из кеков, может применяться для производства сварочного флюса в качестве импортозамещения.

В пятой главе приведена принципиальная технологическая схема переработки марганецсодержащих кеков (рис. 11). Рекомендуется перерабатывать кеки, полученные непосредственно после содового выщелачивания, в которых марганец находится в двухвалентной хорошо выщелачиваемой форме без применения восстановителей. Предложенная технологическая схема включает трехстадийное последовательное выщелачивание марганцовистого кека водным раствором серной кислоты, предварительную очистку производственного маточного раствора при помощи свежей порции исходного кека. «Очистной» (обогащенный ванадием) кек направляют на содовое выщелачивание ванадия или на получение комплексной лигатуры. Марганец извлекают карбонатом аммония при pH ~ 8.

Полученный карбонат марганца прокаливают до оксида марганца и используют как товарный продукт.

Хвостовой раствор доводят до $\text{pH} > 10,5$ аммиачной водой, полученной при извлечении ванадия, и осаждают магний в виде гидроксида. Хвостовой раствор используют в качестве оборотного для выщелачивания марганца из кеков или для получения удобрений (пунктирными линиями на схеме обозначены варианты использования образующихся осадков и растворов).

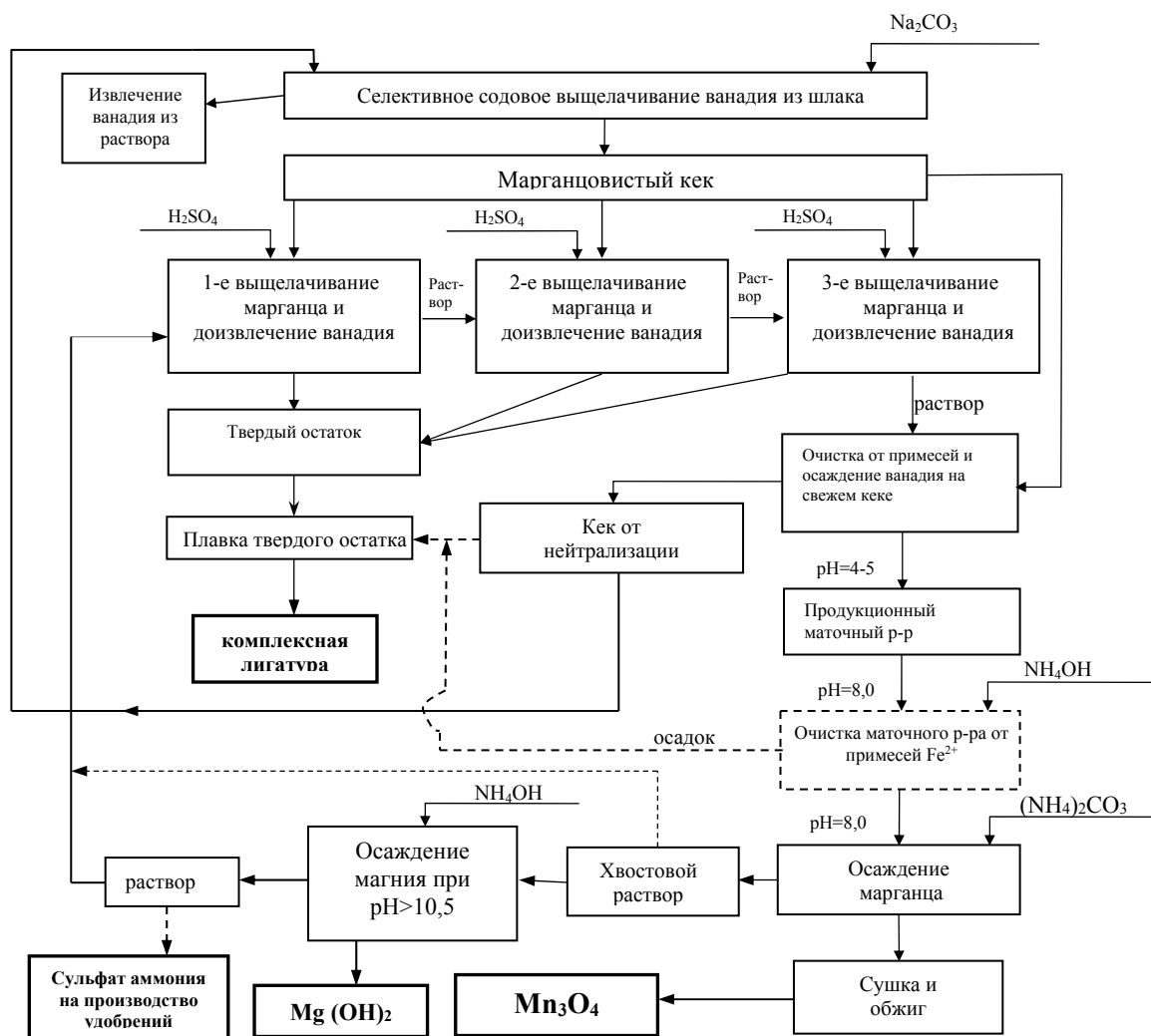


Рисунок 11 – Принципиальная технологическая схема переработки марганцевистых кеков

В случае отсутствия необходимости наиболее полного извлечения марганца и ванадия из кеков в раствор, технологическая схема переработки упрощается. При этом уменьшается расход реагентов (рис. 12).

Таким образом, технология предусматривает получение оксидов марганца, магния, комплексной лигатуры и осадков сульфата аммония.

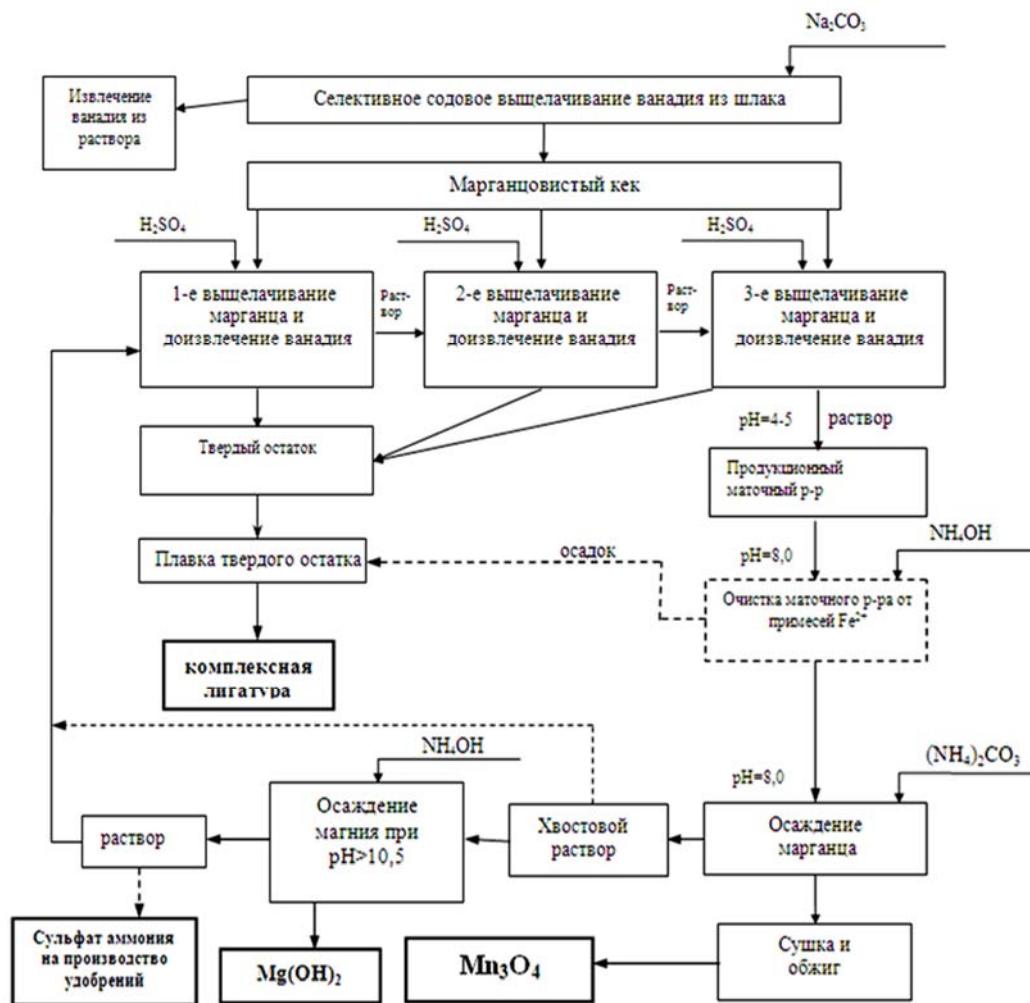


Рисунок 12 – Упрощенная технологическая схема переработки марганцевистых кеков

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проанализирована сырьевая марганцеворудная база России и существующие способы получения марганцевых продуктов из руд и нетрадиционных источников.
2. Рассмотрен вещественный состав кеков, полученных после содового выщелачивания ванадия из марганцевистых конвертерных ванадиевых шлаков. Установлено, что марганец в кеках находится в основном в виде карбонатов марганца.
3. Предложен способ сернокислого выщелачивания марганца с попутным доизвлечением ванадия из кеков в раствор.

4. Установлено что растворимость сульфата марганца в сернокислом растворе при концентрации серной кислоты $5 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ и температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ максимальна и составляет $\sim 500 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$.
5. Предложен способ трехстадийного сернокислого выщелачивания марганца из кеков для получения наиболее концентрированных растворов.
6. Установлено, что «лежалые» кеки, взаимодействуя с кислородом воздуха продолжительное время, подвержены окислению марганца с получением Mn^{3+} . Вследствие этого резко снижается извлечение марганца и доизвлечение ванадия в раствор. Для повышения извлечения марганца и ванадия рекомендован восстановитель марганца в виде FeSO_4 при выщелачивании «лежалых» кеков.
7. Определены оптимальные режимы выщелачивания марганца и доизвлечения ванадия в раствор из кеков: $\text{pH} < 2$, продолжительность 1 ч, температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и Т:Ж=1:3-1:4.
8. Извлечение марганца в раствор из «свежего» кека составляет около 80 %, доизвлечение оставшегося в кеке ванадия около 40 %, а из «лежалого» кека с восстановителем соответственно 70 % и 40 %.
9. Предложен способ извлечения ванадия из производственных маточных растворов, заключающийся в обработке раствора выщелачивания «свежей» порцией кека при $\text{pH} = 4-5$.
10. Очищенный раствор обрабатывают карбонатом аммония с получением карбоната марганца, после промывки, сушки и обжига которого получают оксид марганца.
11. Твердые остатки после сернокислого выщелачивания марганца пригодны для получения комплексных железо-хром-ванадий-кремний-марганцевых лигатур.
12. Полученные оксиды марганца использованы в производстве флюса для сварки толстостенных медных труб большого диаметра, которые применяются в кристаллизаторах вакуумно-дуговых печей при производстве слитков из титановых сплавов.
13. Разработана технология переработки марганцовистых кеков и составлена технологическая схема.
14. Имеется возможность упростить схему переработки кеков при уменьшении остаточной кислотности выщелачивающих растворов до $\text{pH} = 4-5$, при котором

незначительно уменьшается извлечение марганца и ванадия в соответствующие производственные растворы. В этом случае уменьшается расход серной кислоты при выщелачивании и других реагентов для осаждения металлов. Весь находящийся в кеке ванадий направляется в плавку с получением комплексной лигатуры.

Основные публикации по теме диссертации

В научных изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Борноволоков, А. С. Технология комплексной переработки ванадийсодержащих конвертерных шлаков с извлечением пентоксида ванадия повышенной чистоты и оксидов марганца [Текст] / А. Г. Крашенинин, А. С. Борноволоков, Б. Д. Халезов, Н. А. Ватолин // Цветные металлы. – 2013. – № 12. – С. 53-57.
2. Борноволоков, А. С. Изучение растворимости сульфата марганца в водных растворах серной кислоты [Текст] / А. С. Борноволоков, Н. А. Ватолин, Б. Д. Халезов, А. Г. Крашенинин // Химическая технология. – 2015. – № 7. – С. 433-443.

В других изданиях:

3. Ватолин, Н. А. Новая технология извлечения ванадия и марганца из металлургических шлаков [Текст] / Н. А. Ватолин, Б. Д. Халезов, А. Г. Крашенинин, А. С. Борноволоков // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – М.: Граница, 2007. – Т. 3. – С. 9.
4. Ватолин, Н. А. Новая технология извлечения ванадия и марганца из металлургических шлаков [Текст] / Н. А. Ватолин, Б. Д. Халезов, А. Г. Крашенинин, А. С. Борноволоков [и др.] // Проблемы черной металлургии и металловедения. – М.: ФГУП ЦНИИЧермет им. И.П.Бардина, 2008. – № 4. – С. 72-75.
5. Ватолин, Н. А. Получение пентоксида ванадия повышенной чистоты при переработке ванадиевых шлаков [Текст] / Н. А. Ватолин, Б. Д. Халезов, А. Г. Крашенинин, А. С. Борноволоков [и др.] // Перспективные материалы. – 2009. – № 6. – Ч. 2. – С.438-443.
6. Ватолин, Н. А. Новая технология извлечения ванадия и марганца из металлургических шлаков [Текст] / Н. А. Ватолин, Б. Д. Халезов, В. В. Тетюхин, А. Г. Крашенинин, А. С. Борноволоков // Бюллетень научно-технической и экономической информации. Черная металлургия. – 2009. – № 2 (1310). – С. 61-65.

7. Ватолин, Н. А. Новая технология извлечения ванадия и марганца из металлургических шлаков [Текст] / Н. А. Ватолин, Б. Д. Халезов, А. Г. Крашенинин, А. С. Борноволоков, В. В. Тетюхин, В. И. Аликин // Сборник трудов конференции «Неделя металлов в Москве». – Москва, 2009. – С. 308-312.
8. Ватолин, Н. А. Полупромышленные испытания переработки ванадиевых металлургических шлаков [Текст] / Н. А. Ватолин, Б. Д. Халезов, А. Г. Крашенинин, А. С. Борноволоков, Р. Г. Захаров, С. А. Петрова, В. Ф. Новиков // Материалы 1^{ой} научно-практической конференции «Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции». – Апатиты, 2009. – С.41-43.
9. Крашенинин, А. Г. Новая технология получения чистого пентоксида ванадия из конверторных марганцовистых шлаков [Текст] / А. Г. Крашенинин, Н. А. Ватолин, Б. Д. Халезов, А. С. Борноволоков // Труды I Международного симпозиума «Фундаментальные и прикладные проблемы науки». – Москва, 2010. – С. 110-121.
10. Борноволоков, А. С. Комплексная экологически чистая технология переработки марганцовистых ванадиевых шлаков с получением пентоксида ванадия повышенной чистоты [Текст] / А. С. Борноволоков, А. Г. Крашенинин, Н. А. Ватолин, Б. Д. Халезов // Доклады XI всероссийской научно-технической конференции «Приоритетные направления развития науки и технологии». – Тула, 2012. – С. 8-12.
11. Пат. 2348716 Российская Федерация, МПК С22В34/22, С22В3/12. Способ извлечения ванадия [Текст] / Н. А. Ватолин, Б. Д. Халезов, В. И. Аликин, В. В. Тетюхин, А. Г. Крашенинин, А. С. Борноволоков; заявитель и патентообладатель Государственное Учреждение Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, ОАО «Корпорация «ВСМПО-АВИСМА». – № 2007119049/02; заявл. 22.05.07; опубл. 10.03.09, Бюл. № 7. – 6 с.
12. Пат. 2484161 Российская Федерация, МПКС22В47/00, С22В3/08. Способ извлечения марганца из марганецсодержащего сырья [Текст] / А. С. Борноволоков; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский государственный горный университет». – № 2011152610/02; заявл. 22.12.11; опубл. 10.06.13, Бюл. № 16. – 5 с.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Халезову Б.Д. и академику Ватолину Н.А. за наставничество, к.т.н. Крашенинину А.Г. за оперативную помощь, д.т.н. Тетюхину В.В., Аликину В.И., коллективу лаборатории аналитической химии ИМЕТ УрО РАН, лаборатории физической химии металлургических расплавов, к.т.н. Захарову Р.Г. и к.т.н. Петровой С.А., лаборатории пирометаллургии черных металлов, ст.н.с. к.х.н. Овчинниковой Л.А., группе Советника РАН, д.т.н. Жучкову В.И., коллективам лаборатории аналитических испытаний ЦКИЛ ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА», бюро разработки сталеплавильного производства, лаборатории серийной дефектоскопии.