

На правах рукописи



Крашенинин Алексей Геннадьевич

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ
ВАНАДИЯ ИЗ МАРГАНЦОВИСТЫХ КОНВЕРТЕРНЫХ ШЛАКОВ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2013

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

Научный руководитель

Халезов Борис Дмитриевич, доктор технических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Трубин Адольф Николаевич, доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», профессор кафедры металлургии железа и сплавов

Сирина Татьяна Петровна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет», старший научный сотрудник кафедры физики и методики обучения физике

Ведущая организация

ОАО «Уральский институт металлов», г.Екатеринбург

Защита диссертации состоится 29 ноября 2013 года в 13⁰⁰ 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.

Автореферат разослан ___ октября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Основными источниками производства ванадия в России являются металлургические шлаки, полученные от переработки уральских титаномагнетитов на Нижнетагильском металлургическом комбинате (ОАО НТМК) и Чусовском металлургическом заводе (ОАО ЧМЗ). Перерабатываются шлаки двумя заводами – ОАО Ванадий-Тула и ОАО ЧМЗ.

Шлаки перерабатываются по кальциевой и натриевой технологиям. При этом окислительный обжиг шлака происходит с добавками солей кальция (Ванадий-Тула) или натрия (ЧМЗ). Обжигают шлак для разложения ванадиевых шпинелидов и образования в огарке растворимых соединений - ванадатов кальция или натрия. Далее обожженные шлаки подвергаются сернокислотному и водному выщелачиванию. В раствор кроме ванадия, частично переходят примеси марганца, железа и других металлов, входящих в состав шлаков, что позволяет получать ванадиевый концентрат, содержащий до 95% пентоксида ванадия (V_2O_5) и используемый главным образом для производства феррованадия. Эти технологические процессы извлечения ванадия экологически несовершенны, т.к. не имеют замкнутый водооборот и получают твердые отвальный продукты.

В нашей стране существует потребность в пентоксиде ванадия повышенной чистоты. Основным потребителем этого продукта является титановая промышленность. На сегодняшний день вся потребность в пентоксиде ванадия повышенной чистоты удовлетворяется за счет импорта.

В 1990-2000-х годах на НТМК изменили технологию доменной плавки титаномагнетитовых руд. В доменную печь стали вводить марганцевые добавки для снижения вязкости шлаков и улучшения технологического процесса доменной плавки. В настоящее время НТМК производит ванадийсодержащие конвертерные шлаки с марганцем.

Это позволило разработать новую технологию получения пентоксида ванадия повышенной чистоты, пригодного для легирования титановых сплавов. Технология является экологически чистой, т.к. имеет замкнутый оборот растворов, а твердые марганцовистые остатки, получаемые после извлечения ванадия, подлежат переработке для получения марганцевой продукции и комплексной лигатуры. Технология избавит зависимость отечественной промышленности от импорта пентоксида ванадия.

Цель диссертационной работы. Разработать технологию получения пентоксида ванадия повышенной чистоты из ванадийсодержащих конвертерных шлаков НТМК текущего производства с содержанием основного компонента – V_2O_5 не менее 99,6%.

Задачи исследования состоят в следующем:

анализ существующих методов переработки шлаков и извлечения чистого пентоксида ванадия из растворов;

синтезировать метаванадат и пированадат марганца, как основные составляющие обожженного шлака;

изучить растворимость и кинетику растворения ванадия из мета- и пированадатов марганца в растворах кальцинированной соды;

провести исследования окислительного обжига шлака и селективное выщелачивание ванадия на марганцовистых конвертерных шлаках НТМК текущего производства;

изыскать способ извлечения ванадия из ванадийсодержащих содовых растворов с получением пентоксида ванадия повышенной чистоты;

по результатам исследований составить технологическую схему переработки шлаков;

рассчитать качественно-количественную схему переработки шлаков.

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), изучение растворимости и кинетики растворения ванадатов марганца методом вращающегося диска.

Научная новизна работы заключается в следующем.

В технологическом процессе принят окислительный обжиг ванадийсодержащих марганцовистых конвертерных шлаков без каких-либо кальций- и натрийсодержащих добавок с образованием ванадатов марганца.

Впервые изучены растворимости ванадия из пированадатов и метаванадатов марганца в крепких содовых растворах.

Впервые изучена кинетика растворения ванадия из пированадата марганца.

Доказана селективность выщелачивания ванадия содовым раствором. Разработан способ применения этилового спирта для извлечения продукционного ванадийсодержащего раствора с получением двух фаз – насыщенного раствора ванадата натрия и содово-спиртового раствора.

Впервые установлен способ извлечения ванадия из содовых растворов карбонатом аммония с получением осадка пентоксида ванадия, содержащего 99,8% V_2O_5 , удовлетворяющего требованиям титановой промышленности.

Практическая значимость работы заключается в следующем.

Разработана новая экологически чистая технология получения пентоксида ванадия повышенной чистоты. Данная технология может быть использована для внедрения как на существующих предприятиях (Ванадий-Тула и ЧМЗ), а также для создания нового производства. Внедрение данной технологии позволит обеспечить отечественную титановую промышленность пентоксидом ванадия повышенной чистоты.

На защиту выносятся.

1. Исследование растворимости ванадия из мета- и пированадатов марганца в крепких растворах кальцинированной соды.
2. Исследование кинетики растворения ванадия из пированадата марганца.
3. Способ извлечения ванадия из содовых растворов выщелачивания.
4. Исследование качества пентоксида ванадия.

5. Результаты полупромышленных испытаний окислительного обжига шлака.
6. Технологическая схема переработки шлаков.

Апробация работы.

Материалы диссертации доложены на следующих форумах.

XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, г.Москва, 23-28 сентября 2007 года; I Международный симпозиум «Фундаментальные и прикладные проблемы науки», 14-16 сентября 2010 года, Непряхино, Челябинской области; 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.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе 2 работы в журналах, рекомендованных ВАК и 1 патент на изобретение.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка использованной литературы из 81 наименования и содержит 150 страниц машинописного текста, 32 рисунка, 39 таблиц.

Содержание

Во введении обоснована актуальность темы разработки технологии производства пентоксида ванадия повышенной чистоты.

В первой главе проведен литературный обзор существующих технологий производства пентоксида ванадия и более подробно рассмотрены технологии извлечения ванадия из металлургических ванадиевых шлаков в России. Общим недостатками существующих в России технологических схем переработки ванадиевых шлаков являются:

- низкое извлечение ванадия из шлака – не более 70-80%;
- получение ванадийсодержащего концентрата, содержащего до 95% V_2O_5 ;
- повышенный расход соды при обжиге;
- затруднена переработка высокомарганцевых ванадиевых шлаков.

Существующие технологии являются устаревшими и не предусматривают комплексное использование ванадийсодержащего сырья, т.к. не извлекается марганец и другие ценные компоненты шлака.

Во второй главе рассмотрен вещественный состав и виды ванадийсодержащего сырья. Выбрано направление исследований, заключающееся в том, что в России основным источником ванадия являются марганцовистые конверторные шлаки, получаемые при переработке титаномагнетитовых концентратов Гусевогорского месторождения и Качканарского ГОКа. Именно эти

шлаки необходимо использовать для разработки технологии получения пентоксида ванадия повышенной чистоты.

Третья глава посвящена исследованиям окислительного обжига марганцовистого ванадийсодержащего шлака без каких-либо добавок солей щелочных металлов и полупромышленным испытаниям процесса обжига шлака текущего производства.

Исследованы марганцовистые шлаки от первых опытных плавов (табл.1).

Таблица 1 - Химический состав опытных партий шлаков

| Наименование | Массовая доля, % | | | | | | | | | | | Mn/V |
|--------------|------------------|------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|--------------------------------|------|------|--------------------------------|------|------|
| | V | Mn | Fe _{общ} | Fe _{мет} | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | Cr ₂ O ₃ | P | |
| Шлак №5 | 12,3 | 8,8 | 28,50 | 1,06 | 13,24 | 10,4 | 1,72 | 1,64 | 1,82 | 3,26 | 0,03 | 0,71 |
| Шлак №29 | 11,0 | 12,6 | 22,43 | 1,33 | 14,78 | 9,42 | 2,25 | 1,51 | 7,83 | 2,13 | - | 1,15 |
| Шлак №4 | 13,4 | 17,0 | 18,48 | 1,58 | 15,47 | 9,57 | 1,44 | 1,11 | 2,90 | 2,00 | - | 1,27 |

В таблице 2 представлены результаты обжига шлаков без каких-либо добавок при различных температурах. Задача состояла в полном разложении шпинелидов с получение растворимых соединений ванадия. Наиболее полное разложение марганец-ванадиевого шпинелида с образованием ванадатов происходит при температуре 850°C

Таблица 2 - Фазовый состав шлака и огарков, полученных при различной температуре обжига и продолжительностью 1ч

| Исходный (необожженный) шлак | Огарки | | |
|---|--|--|---|
| | T=750°C | T=800°C | T=850°C |
| Шпинелиды сложного состава со структурой Fe ₃ O ₄ Фаялит-Fe ₂ SiO ₄ Силикаты магния и марганца-(Mn,Mg)SiO ₃ Кварц | 1.R ₂ O ₃ (Cr ₂ O ₃ ,Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃) 2.Fe ₂ SiO ₄ 3.Силикаты отсутствуют 4.Кварц 5.Mn ₂ V ₂ O ₇ 6.V ₃ O ₅ 7.Остатки шпинелида | 1.R ₂ O ₃ 2.Fe ₂ SiO ₄ -уменьшается 3.Силикаты отсутствуют 4.Кристаллит- SiO ₂ 5.Mn ₂ V ₂ O ₇ 6.V ₃ O ₅ - уменьшается 7.Остатки шпинелида 8.VO ₂ | 1.R ₂ O ₃ 2.Fe ₂ SiO ₄ -нет 3.Силикаты отсутствуют 4.Кристаллит- SiO ₂ 5.Mn ₂ V ₂ O ₇ 6.V ₃ O ₅ - нет 7.Шпинелидов нет 8.VO ₂ 9.FeTiO ₅ -псевдобрукит 10.MeVO ₄ (Me-Mn, Cr, Fe) |

В качестве растворителя ванадия из образующихся при обжиге шлака ванадатов использовали водные растворы соды. Этот растворитель выбран по следующим причинам. Ожидается, что растворы соды должны селективно выщелачивать ванадий в связи с низкой растворимостью в этих растворах сопутствующих компонентов шлака (Fe, Cr, Ti, Ca, Mg, Al). Предшествующие исследования проводились с использованием концентрации соды до 50 г/дм³. При этом не было достигнуто высокое извлечение ванадия в раствор (до 50%). По указанным причинам требовалось изучить растворимость образующихся при обжиге шлаков ванадатов марганца в более крепких растворах соды.

На рисунках 1 и 2 представлены результаты оптимизации обжига, состав которого указан в таблице 1.

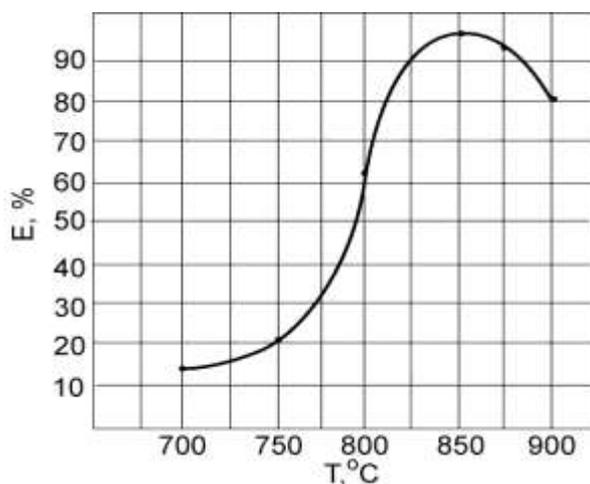


Рисунок 1 - Зависимость извлечения ванадия в раствор от температуры обжига в течение 1-2 часов $\tau_{\text{выщ}} - 2-3$ ч, $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - 150$ г·дм⁻³, $T = 85-90^\circ\text{C}$, $T:Ж = 1:3 \div 1:5$

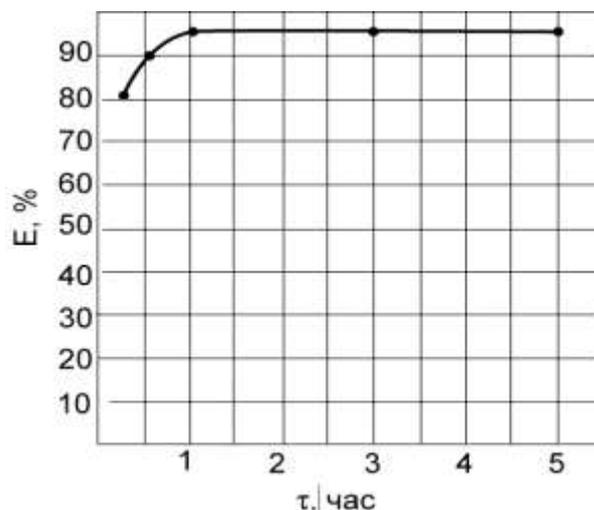


Рисунок 2 - Зависимость извлечения ванадия в раствор от продолжительности обжига шлака при 850°C $\tau_{\text{выщ}} - 2-3$ ч, $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - 150$ г·дм⁻³, $T = 85-90^\circ\text{C}$, $T:Ж = 1:3 \div 1:5$

Из рисунков следует, что максимальное извлечение ванадия в раствор достигается при температуре обжига шлака – 850°C (рис.1), продолжительности обжига – 1 час (рис.2).

Проведены опытно-промышленные испытания технологии обжига 59 тонн марганцовистого конвертерного шлака текущего производства НТМК на промышленной трубчатой печи ВСМПО $\text{Ø} = 2,5$ м и длиной – 40 м. Из-за несовершенства дробильно-измельчительного оборудования на участке переработки не было получено оптимальной тонины шлака. Диапазон его крупности составил от -0,1 до -0,7 мм.

По ходу испытаний проведено усовершенствование печи в части замены футеровки, загрузочного узла, позволяющего применять регулируемую загрузку шлака в печь, возможности изменения оборотов печи и создание нового горелочного устройства. При этом были получены тепловые характеристики печи, представленные на рисунке 3.

Полученные данные свидетельствуют о том, что шлак находился в горячей зоне печи в течении 22-25 мин, что обеспечило высокое извлечение ванадия в раствор (92,7%) из шлака крупности - 0,1 мм., а из естественной крупности от -0,1 до -0,7 мм до 84,4%. В лабораторных условиях этот показатель продолжительности обжига составляет не менее 1 часа.

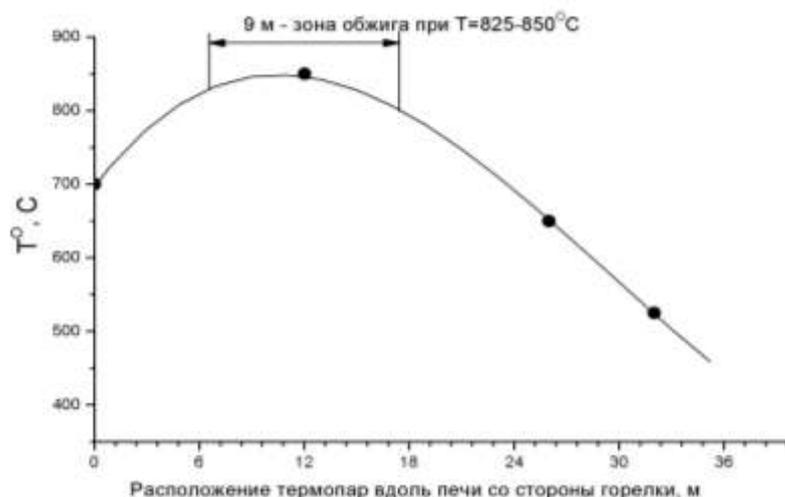


Рисунок 3 - Распределение температуры, в печи от выгрузки огарка до загрузки шлака при 0,4 об/мин и производительности 1,5 т/ч

В четвертой главе показаны проведенные физико-химические исследования шлака, так как для дальнейшей разработки технологии, необходимо было изучить растворимость и кинетику выщелачивания ванадия из ванадатов марганца. Для этого были синтезированы пиро- и метаванадаты марганца, как основные фазы, образующиеся при обжиге шлака.

Синтез ванадатов проводился следующим образом. Бралась смеси оксидов марганца (II) и оксидов ванадия (V) в стехиометрическом количестве для образования того или иного соединения. Смеси подвергаются продолжительному обжигу при температуре ниже температуры солидуса с периодическим измельчением (растиранием). Для стабилизации структуры и достижения равновесия обжигали не менее 50-100 часов, хотя монофазность образцов достигалась уже после 30 часов. Качество полученных соединений проверяли методом рентгенофазового анализа (рис.4, 5).

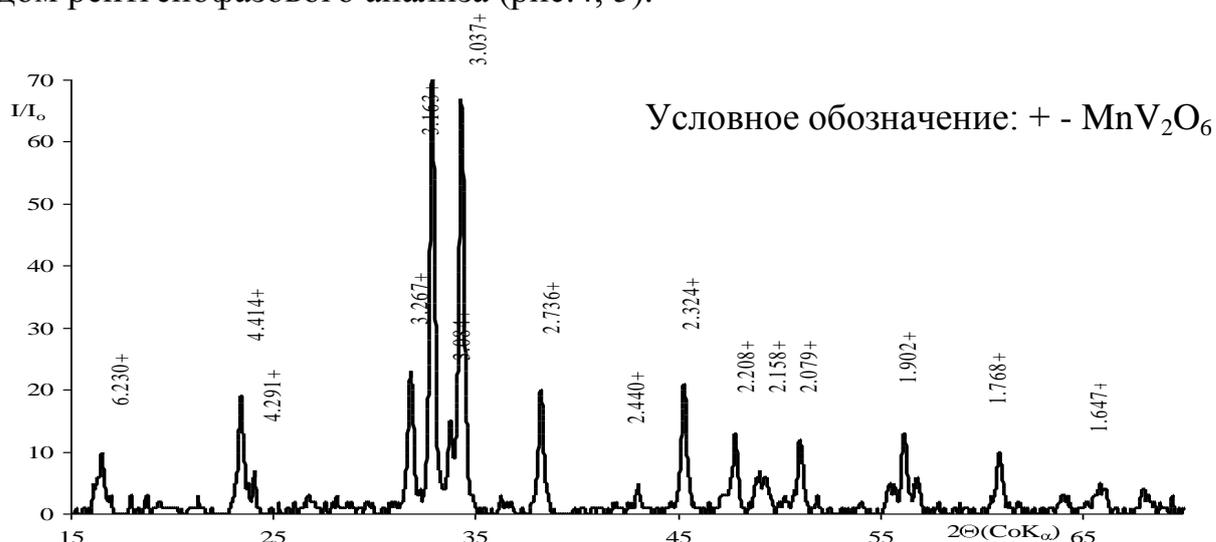


Рисунок 4 - Рентгенограмма синтезированного метаванадата марганца

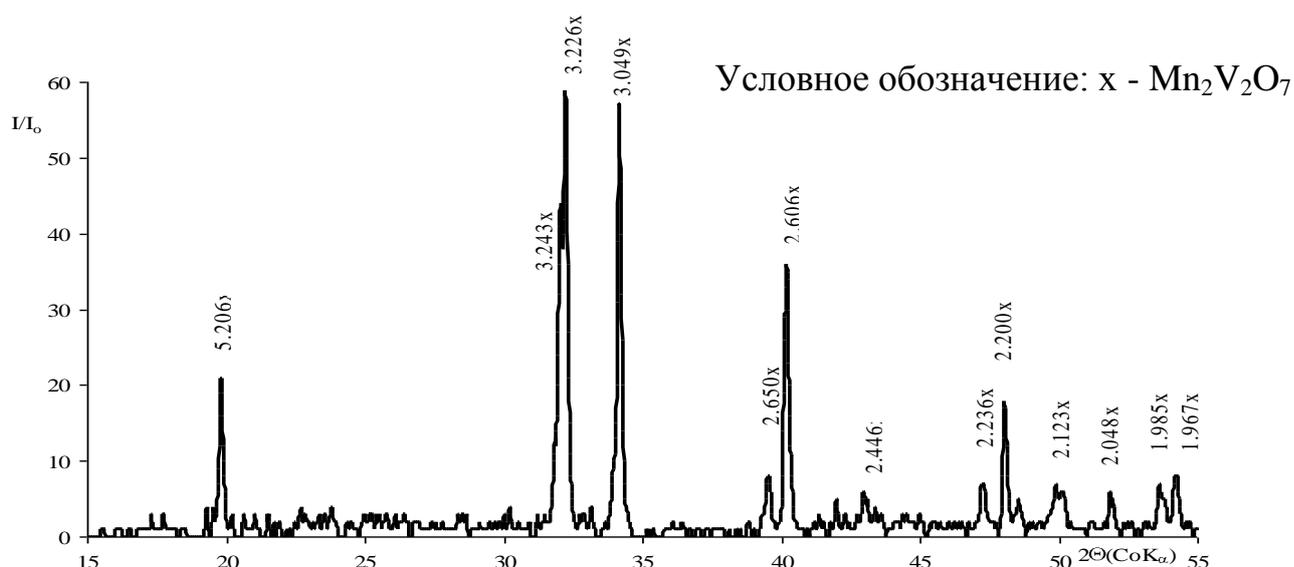


Рисунок 5 - Рентгенограмма синтезированного пированадата марганца.

С применением синтезированных ванадатов марганца изучена растворимость ванадия из ванадатов марганца в крепких содовых растворах (150 г/дм³). При этом преследовалась цель получить максимально концентрированные по ванадию растворы и использовать полученные данные (табл. 3 и 4) при последующей разработке технологии.

Таблица 3 - Данные растворимости ванадия из пированадата марганца (Mn₂V₂O₇) в водном растворе кальцинированной соды (C_{Na2CO3}=150 г·дм⁻³) при температуре 20-95°C

| T, °C τ, час | 20 | 40 | 60 | 80 | 95 |
|-----------------|-------------------|--------|--------|--------|--------|
| | г/дм ³ | | | | |
| 1 | – | 0,840 | 1,260 | 9,0030 | 17,010 |
| 2 | – | 2,205 | 5,880 | 10,815 | 17,640 |
| 3 | 0,525 | 1,995 | – | 13,755 | 17,640 |
| 4 | – | 3,150 | 10,500 | 15,645 | 20,055 |
| 5 | 0,735 | 3,885 | 10,500 | – | 24,780 |
| 10 | 4,725 | 6,825 | 16,695 | 21,420 | 43,785 |
| 15 | 4,200 | 10,605 | 16,065 | 36,645 | – |
| 20 | 4,515 | 10,815 | – | 39,165 | – |
| 25 | 5,250 | 13,020 | 15,645 | – | – |
| 30 | 6,090 | – | – | – | – |
| 42 | – | 12,810 | 14,490 | 40,110 | 41,685 |
| 47 | – | – | – | – | 81,375 |
| 52 | – | – | – | – | 83,580 |
| 57 | – | – | – | – | 78,750 |

Таблица 4 - Данные растворимости ванадия из метаванадата марганца (MnV_2O_6) в водном растворе кальцинированной соды ($C_{Na_2CO_3}=150 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$) при температуре 80 и 95°C

| $T, ^\circ\text{C}$ | 80 | 95 |
|---------------------|-------------------|---------|
| $\tau, \text{ час}$ | г/дм ³ | |
| 1 | 42,735 | 54,810 |
| 2 | – | 56,700 |
| 5 | 50,400 | – |
| 10 | 72,975 | 76,860 |
| 14 | – | 86,940 |
| 17 | – | 109,515 |
| 19 | – | 101,745 |
| 24,5 | – | 109,095 |
| 30,5 | – | 109,725 |

Из полученных данных (табл. 3 и 4) установлена достаточно высокая растворимость ванадия из изучаемых соединений до насыщения растворов ванадием в пределах 80-100 г/дм³.

Приведенные данные по растворимости ванадия из пиро- и метованадатов свидетельствуют о том, что в процессе выщелачивания шлаков за счет водооборота или уменьшения Т/Ж можно получить достаточно высокое содержание ванадия в растворе.

Для установления механизма процессов растворения изучена кинетика растворения ванадия из пированадата марганца в зависимости от интенсивности массообмена, концентрации соды в растворе и температуры. Полученные данные следовало использовать для изучения и корректировки условий процессов растворения при разработке оптимальных условий содового выщелачивания ванадия из шлаков. Владея объемом соответствующих данных, можно целенаправленно управлять процессами выщелачивания шлака, ускоряя или замедляя их, добиваясь оптимальной концентрации реагентов и селективности растворения ценных компонентов. Пированадат марганца – $Mn_2V_2O_7$ готовили по той же методике, что и для изучения растворимости. Компактные образцы диаметром 2-2,5 см получены методом сплавления при 1100°C синтезированного монофазного пированадата марганца. Образец клеивали в обойму из текстолита и закрепляли на валу перемешивающего устройства. Реакционный сосуд с раствором соды помещали в термостат, температура в котором автоматически поддерживалась с точностью +/- 0,2°C. По достижению заданной температуры исследуемый образец пированадата марганца помещали в реакционный сосуд, из которого в процессе растворения отбирали пробу на содержание ванадия. По результатам анализа рассчитывали скорость растворения ванадия – г-ион/см²·с. Термостатируемая жидкость – смесь дистиллированной воды с глицерином в соотношении 1:1.

Из полученных данных следует, что скорость растворения ванадия возрастает с увеличением скорости вращения диска (рис 6 а). Причём эта

зависимость согласно законам диффузионной кинетики гетерогенных процессов в координатах V , г-ион/см²·с – \sqrt{n} , рад/с носит прямолинейный характер. Такая зависимость является основным признаком диффузионного режима растворения.

Скорость растворения ванадия увеличивается с повышением концентрации соды в растворе. Наиболее заметно скорость увеличивается до концентрации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \sim 1,2$ моль/дм³ (рис. 6 б).

Следует заметить, что скорость растворения ванадия из пированадата марганца значительно зависит от температуры. Так в диапазоне 323-368К скорость увеличивается в 4,4 раза (рис.6 в).

По уравнению Аррениуса рассчитана величина экспериментальной (кажущейся) энергией активации данного процесса 30,64 кДж/моль (7,33 ккал/моль), которая характерна для диффузионных процессов, осложненных плёнками побочных продуктов реакции.

На поверхности образца отлагается нерастворимая фаза карбоната марганца, представляющая собой мощный диффузионный экран. Наличие на поверхности растворяемого образца осадка MnCO_3 хорошо отмечается визуально и подтверждается микроскопическими и рентгеноструктурными исследованиями (рис. 7). В связи с этим основной стадией, лимитирующей скорость растворения ванадия из пированадата марганца, наиболее вероятно является скорость отвода продуктов реакции.

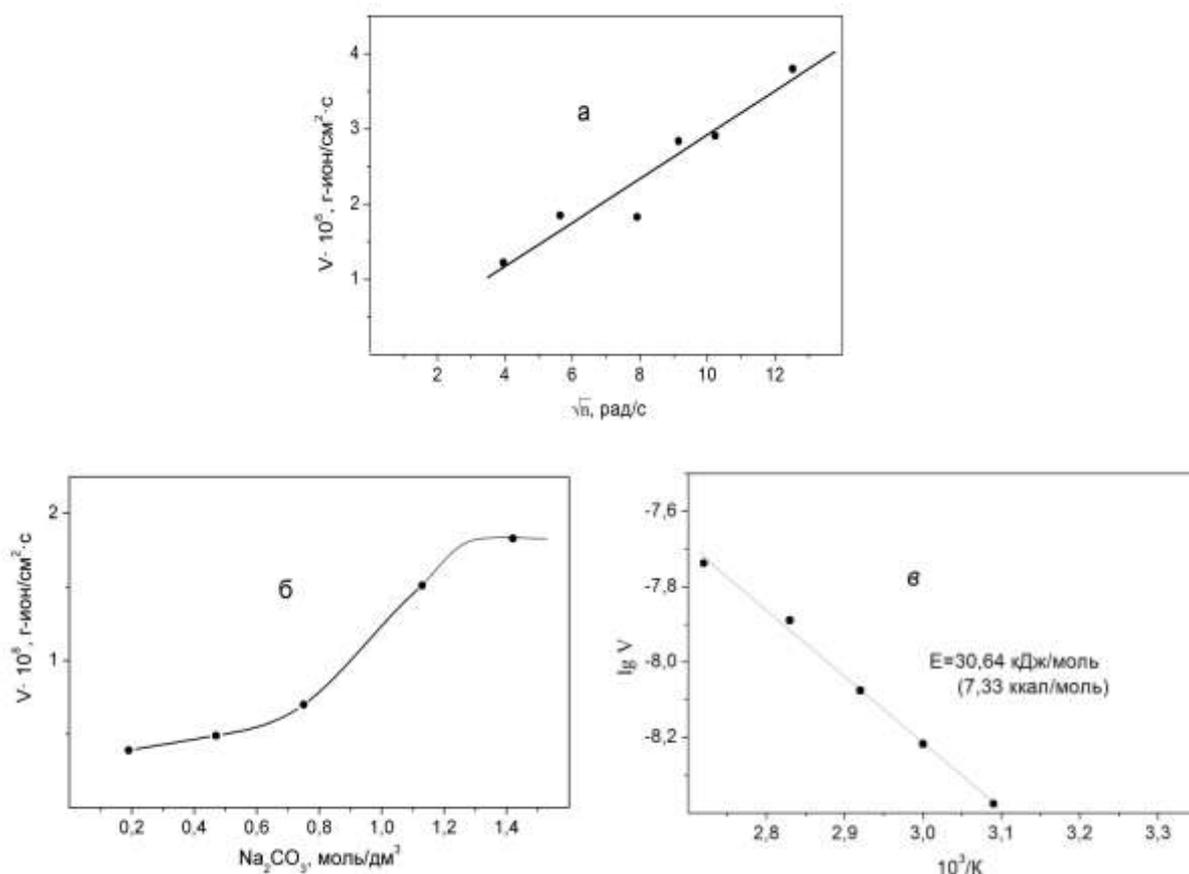


Рисунок 6 - Зависимость скорости растворения ванадия из пированадата марганца: от интенсивности перемешивания при 1,42 моль·дм⁻³ Na_2CO_3 и 368К (а); от концентрации Na_2CO_3 при 62,8 рад/с и 368К (б); от температуры при 62,8 рад/с и 1,42 моль·дм⁻³ Na_2CO_3 (в)

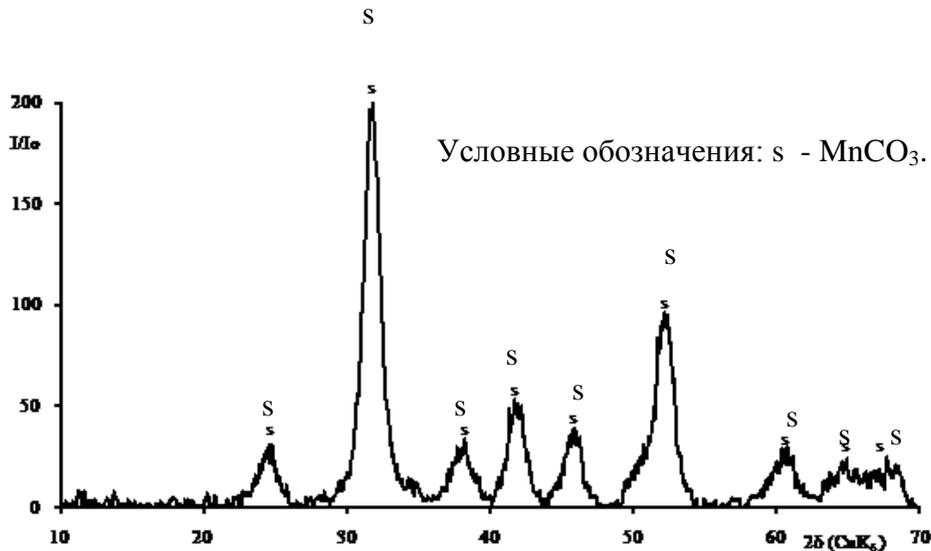


Рисунок 7 - Дифрактограмма карбоната марганца, образованного на поверхности вращающегося диска.

Следовательно при выщелачивании ванадия из шлаков рекомендуется применять достаточно концентрированные водные растворы соды 1,1 – 1,4 моль/дм³ (120-150 г/дм³) при интенсивном перемешивании пульпы и температуре 368К (95°C).

В пятой главе изучены режимы содового выщелачивания ванадия из обожженного шлака, способы получения пентоксида ванадия повышенной чистоты и оценка его качества.

Определена концентрация кальцинированной соды в выщелачивающем растворе 150 г/дм³ (рис. 8), температура выщелачивающего раствора 95°C (рис.9) и продолжительность выщелачивания – 3-4 часа (рис.10). Оптимальное соотношение твердого к жидкому (Т:Ж) составляет 1:3÷1:4.

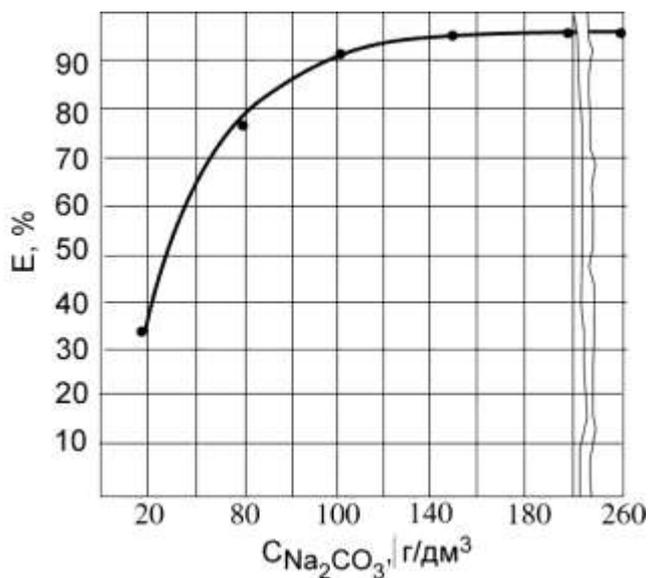


Рисунок 8 - Зависимость извлечения ванадия из шлака в раствор от концентрации соды в выщелачивающем растворе, $\tau_{\text{выщ}}$ – 2-3 ч, T – 85-90°C, Т:Ж = 1:3

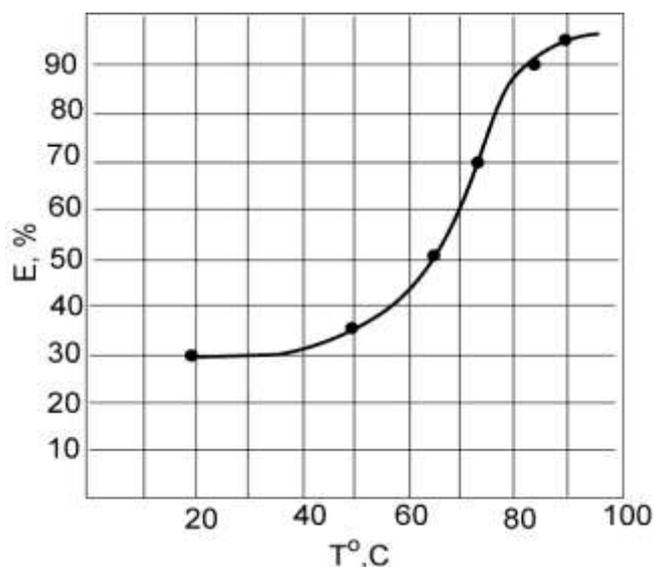


Рисунок 9 - Зависимость извлечения ванадия в содовый раствор от температуры выщелачивающего раствора, $\tau_{\text{выщ}}$ – 3-4 ч, $C_{Na_2CO_3}$ = 150 г/дм³, Т:Ж = 1:5

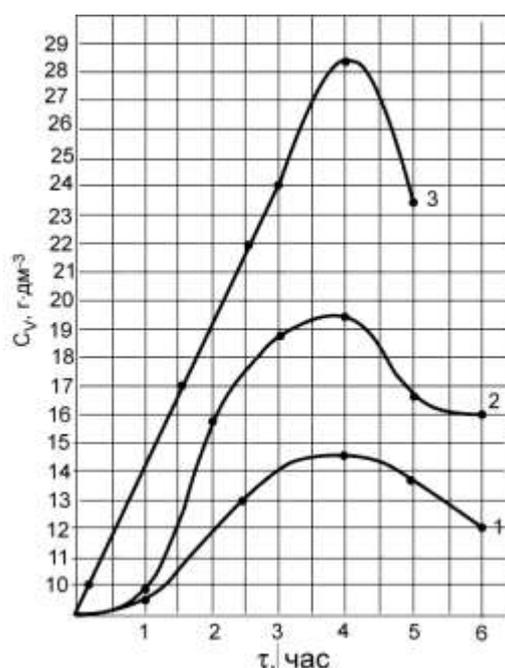


Рисунок 10 - Зависимость содержания ванадия в содовом растворе от продолжительности выщелачивания из шлака при $T = 90^{\circ}\text{C}$. 1 – $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 56 \text{ г/дм}^3$, $T:Ж = 1:5$; 2 – $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 150 \text{ г/дм}^3$, $T:Ж = 1:5$; 3 – $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 150 \text{ г/дм}^3$, $T:Ж = 1:3,5$

Основываясь на результатах теоретических исследований и полученных ранее режимах переработки шлаков от опытных партий плавки титаномагнетитов, исследования были продолжены на шлаках НТМК текущего производства (табл.5)

Таблица 5 – Химический состав шлака НТМК текущего производства

| Фракция шлака, мм | Массовая доля, % | | | | | | | | | | | | | | Mn V |
|----------------------|------------------|------|------------------|-------|-------|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|-------|------|---------|
| | V | Mn | Fe _{о6} | Фемет | FeO | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | TiO ₂ | Cr ₂ O ₃ | MgO | Al ₂ O ₃ | CaO | P | Na | |
| -0,1 | 9,59 | 7,28 | 25,15 | 2,97 | 33,61 | 0,04 | 14,03 | 8,80 | 3,02 | 3,41 | 3,58 | 4,00 | 0,061 | 0,90 | 0,76 |
| +0,1-0,2 | 9,35 | 7,25 | 28,71 | - | - | - | - | 6,37 | 2,92 | - | - | 3,78 | 0,055 | - | 0,78 |
| +0,2-0,5 | 9,28 | 7,15 | 29,27 | - | - | - | - | 6,62 | 2,48 | - | - | 3,75 | 0,075 | - | 0,77 |
| -0,2 | 8,75 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| -0,5 | 8,96 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Средний состав | 9,19 | 7,23 | 27,71 | - | - | - | - | 7,26 | 2,81 | - | - | 3,84 | 0,06 | - | 0,77 |
| Магнитная фракция | 9,27 | 6,95 | 32,17 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Представительная проба шлака была разделена по фракциям. Это позволило провести исследования по влиянию показателей крупности шлака на извлечение ванадия в раствор (рис. 11, 12 и 13). Рентгеноструктурный анализ свидетельствует о том, что основными фазами в исходном шлаке текущего производства являются шпинелид (твёрдый раствор, содержащий ванадий, оксиды железа, хрома, титана, алюминия, кальция, марганца) и фаялит (Fe_2SiO_4). Основные фазы после обжига это R_2O_3 (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3), псевдобрукит (Fe_2TiO_5), кристобалит (SiO_2), пированадат марганца ($\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$) и VO_2 .

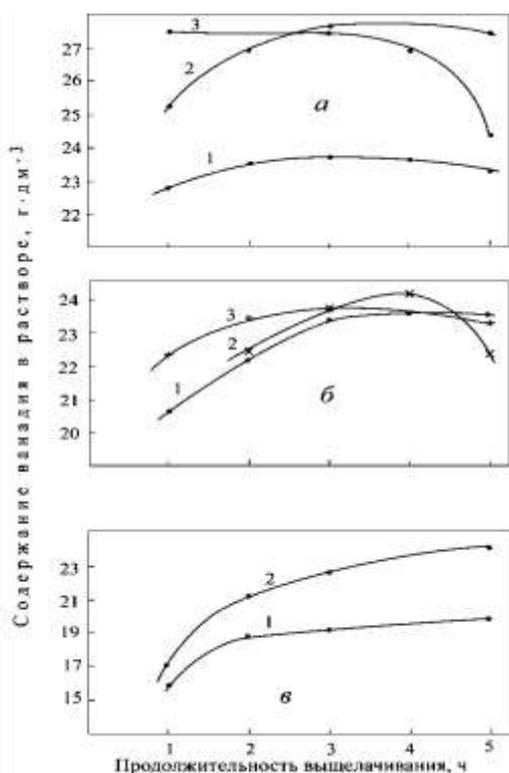


Рисунок 11 - Зависимость содержания ванадия в растворе от продолжительности выщелачивания шлака. Крупность шлака, мм: -0,1 (а); +0,1-0,2 (б); +0,2-0,5 (в). 1, 2, 3 – продолжительность обжига, ч: 0,5; 1,0; 2,0

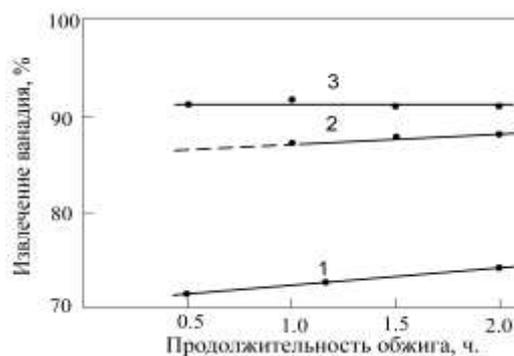


Рисунок 12 - Зависимость извлечения ванадия в содовый раствор от продолжительности обжига шлака различной крупности. Выщелачивание: $t = 3$ ч, $C_{Na_2CO_3} = 140$ г/дм³, Тв:Ж=1:4, $T = 95^\circ C$. 1, 2, 3 – (+0,2-0,5) мм, (+0,1-0,2) мм, -0,1 мм

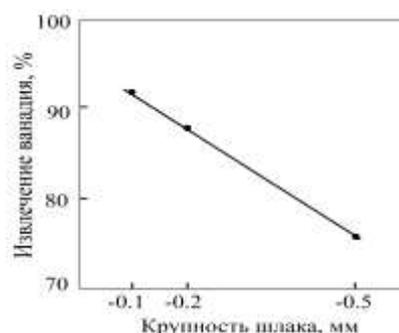


Рисунок 13 - Зависимость извлечения ванадия в содовый раствор от крупности шлака при обжиге 1 ч. Выщелачивание: $t = 3$ ч, $C_{Na_2CO_3} = 140$ г/дм³, Тв:Ж=1:4, $T = 95^\circ C$

Подтверждена ранее исследованная зависимость извлечения ванадия в раствор от крупности шлака и получены данные об уменьшении продолжительности обжига. Эти сведения могут быть использованы при промышленной переработке шлаков.

По установленным ранее режимам были проведены работы по выщелачиванию ванадия. Состав растворов указан в таблице 6.

Таблица 6 - Состав растворов от выщелачивания, г/дм³

| V | Mn | Cr ₂ O ₃ | MgO | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | Fe | P | Na ₂ CO ₃ |
|-------|------|--------------------------------|------|------|------------------|--------------------------------|------------------|------|------|---------------------------------|
| 25-30 | 0,01 | 0,01 | 0,06 | 0,01 | 0,11 | сл. | сл. | 0,02 | 0,03 | ~100 |

Из таблицы 6 следует, что содовые растворы от выщелачивания обожженного шлака практически не загрязнены примесями других металлов. Это свидетельствует о том, что крепкие растворы кальцинированной соды обладают селективностью растворения ванадия из таких шлаков.

Осаждение ванадия из растворов выщелачивания представляло значительные трудности, прежде всего из-за большого содержания остаточной соды.

Для концентрации ванадия провели обработку растворов выщелачивания этиловым спиртом с получением верхней и донной фазы. Верхняя фаза плотностью 0,92-0,94 г/дм³ является содово-спитовым раствором. Донная фаза плотностью 1,3-1,41 г/дм³ является насыщенным раствором ванадата натрия, которая подвергается переработки на извлечение ванадия. Соотношение объема спирта к объему раствора выщелачивания составляет 35-40%.

Из верхней фазы спирт регенерируется методом возгонки при T=98°C в течении 25-30 мин и используется повторно для обработки содовых растворов от выщелачивания ванадия (табл.7 и 8). Остающийся водно-содовый раствор после доукрепления его содой используется в «голове» процесса для выщелачивания шлака.

Таблица 7 - Данные опытов извлечения ванадия из содовых растворов

| Содовый раствор, мл | C _V /C _{Na2CO3} в содовом растворе, г·дм ⁻³ | Задано реагента | | Верхняя фаза | | | Донная фаза | |
|---------------------|--|-----------------|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | мл | «С» реагента в смеси, % об. | C _V , г·дм ⁻³ | Количество V, г | Извлечение V, % | Количество V, г | Извлечение V, % |
| 40 | 35,6/63 | 10 | 20 | 26,45 | 1,2430 | 87,29 | 0,1010 | 2,71 |
| 40 | 35,6/63 | 13,5 | 25,2 | 2,70 | 1,1150 | 8,08 | 1,2890 | 91,92 |
| 40 | 35,6/63 | 16 | 28,6 | 0,10 | 0,0044 | 0,31 | 1,4196 | 99,69 |
| 40 | 35,6/63 | 20 | 33,3 | 0,10 | 0,0048 | 0,36 | 1,4142 | 99,66 |
| 40 | 35,6/63 | 24 | 37,5 | 0,10 | 0,0052 | 0,36 | 1,4188 | 99,64 |

Согласно данным таблицы 8 регенерация спирта составила 97-98%. Механические потери из-за несовершенства аппаратного оборудования составили 2-3%.

Таблица 8 - Результаты регенерации реагента-осадителя (спирта) из содового раствора (количество реагента в растворе в пересчете на 100% -ное содержание – 34.05 г)

| Продолжительность регенерации, мин. | Объем конденсата, см ³ | | Концентрация реагента в конденсате, г·дм ⁻³ | Количество регенерированного реагента, г | Степень регенерации и осадителя, % |
|-------------------------------------|-----------------------------------|----|--|--|------------------------------------|
| | за отрезок времени | Σ | | | |
| | 20 | 20 | 0,694 | 13,880 | 40,75 |
| 15 | 12 | 32 | 0,668 | 8,016 | 23,53 |
| 20 | 9 | 41 | { 0,564 | { 11,280 | { 33,12 |
| 25 | 8 | 49 | | | |
| 30 | 3 | 52 | | | |
| 35 | - | 52 | | Σ 33,176 | Σ 97,40 |
| ср. | - | 52 | 0,642 | Σ 33,380 | Σ 98,00 |

Для осаждения ванадия из донной фазы применяли различные реагенты. Донную фазу обрабатывали серной кислотой, уксусной кислотой, ПСА (персульфатом аммония) и другими реагентами (табл. 9). Дело в том, что согласно

техническим условиям ТУ48-4-429-82, действующим в титановой промышленности, пентоксид ванадия должен содержать К и Na не более 0,1-0,3%.

Поэтому лучшие результаты получили при использовании карбоната аммония. При этом по реакциям (1,2,3) происходит осаждение ванадатов аммония.

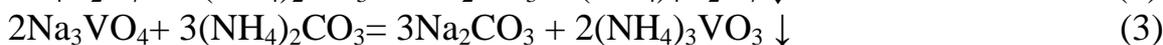
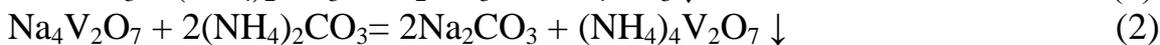


Таблица 9 - Состав ванадиевых продуктов, полученных при поисковых исследованиях по переработке донной фазы

| № пробы | Условия опыта | Массовая доля, % | | | | | | | | | | | |
|---------|---|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| | | V | Fe | Si | Ti | Mn | Cr | S | P | Na+K | As | C | Sb+Bi |
| 211 | Д.Ф.+H ₂ SO ₄ , pH=3,3 | 50,39 | - | - | - | - | - | 0,01 | - | 7,32 | - | - | - |
| | Д.Ф.+H ₂ SO ₄ , pH=2,8 | 54,06 | - | - | - | - | - | 0,02 | 0,004 | 4,13 | - | - | - |
| 301 | Д.Ф.+H ₂ SO ₄ , pH=2,2 | 53,43 | - | 0,003 | 0,008 | - | - | - | - | 4,07 | - | - | - |
| 217 | Д.Ф.+HAc, pH=4 | 52,05 | - | - | - | 0,01 | 0,03 | - | 0,008 | 5,25 | 0,004 | <0,02 | <0,01 |
| 218 | Д.Ф.+HAc, pH=4 | 48,5 | - | - | 0,002 | - | - | - | - | 4,29 | - | - | - |
| 223 | Д.Ф.+HAc, pH=4 | 51,99 | - | 0,013 | 0,002 | 0,002 | 0,007 | - | - | 5,7 | 0,004 | - | <0,01 |
| 222 | Д.Ф.+HAc+NH ₄ Ac | 48,9 | - | - | 0,002 | - | - | - | - | 2,9 | - | - | - |
| 221 | Д.Ф.+NH ₄ Ac+HAc, pH=4 | 50,54 | - | 0,09 | - | 0,001 | 0,005 | - | 0,01 | 4,88 | 0,0046 | 0,009 | <0,01 |
| 206 | Д.Ф.+ПСА, pH=3 | 51,12 | - | н/об | 0,002 | 0,001 | 0,006 | 0,15 | 0,007 | 5,45 | 0,0045 | - | <0,01 |
| 237 | Д.Ф.+(NH ₄) ₂ SO ₄ +H ₂ SO ₄ , pH=2 | 54,00 | 0,015 | 0,026 | 0,002 | - | 0,015 | 0,023 | 0,011 | 1,12 | 0,005 | - | - |
| 238 | Д.Ф.+(NH ₄) ₂ SO ₄ +H ₂ SO ₄ , pH=2 | 54,4 | 0,013 | 0,04 | 0,003 | - | 0,015 | 0,033 | 0,005 | 1,42 | 0,012 | 0,004 | - |
| 243 | Д.Ф.+(NH ₄)Ac+HAc, pH=4,8 | 53,88 | 0,009 | 0,026 | - | - | 0,016 | 0,004 | 0,001 | 3,22 | 0,011 | 0,006 | - |
| 242 | Д.Ф.+(NH ₄)Ac+HAc, pH=4,8 | 56,18 | 0,018 | - | 0,002 | 0,024 | - | 0,004 | 0,015 | 1,11 | 0,010 | 0,008 | - |
| 260 | Д.Ф.+(NH ₄) ₂ CO ₃ +HAc, pH=4,1 | - | - | - | 0,004 | - | - | 0,004 | - | 3,64 | - | - | - |
| 261 | Д.Ф.+(NH ₄) ₂ CO ₃ +HAc, pH=5,68 | - | - | 0,036 | 0,003 | - | - | - | - | 1,63 | - | - | - |
| 306 | Д.Ф.+(NH ₄) ₂ CO ₃ , pH=9-10 | - | - | 0,168 | 0,001 | - | - | - | - | 0,014 | - | - | - |
| 303 | Д.Ф.+(NH ₄) ₂ CO ₃ , pH=9-10 | - | - | 0,138 | 0,001 | - | - | - | - | 0,007 | - | - | - |
| 284 | Д.Ф.+(NH ₄) ₂ CO ₃ , pH=9-10 | - | - | 0,159 | 0,002 | - | - | - | - | 0,09 | - | - | - |

При этом был получен большой расход (NH₄)₂CO₃, который составляет по стехиометрии 7-8 кратное количество (рис.15а). Для уменьшения расхода карбоната аммония повторно донная фаза обрабатывалась спиртом с получением вторичной донной фазы. После этого расход реагента-осадителя при обработке вторичной донной фазы снизился до 2-х кратного (рис.15б). На снижение расхода карбоната аммония повлияло снижение содержания свободной соды в донной фазе с 100-120 г/дм³ до 40-60 г/дм³ и повышение содержания ванадия с 60-70 г/дм³ до 150-170 г/дм³.

По найденным условиям выщелачивания и осаждения получали чистый ванадат аммония. Ванадат аммония сушили при температуре 150°С и прокачивали при 450°С. После прокалки получали порошок пентоксида ванадия.

В результате была получена партия пентоксида ванадия, соответствующая требованиям ТУ 48-4-429-82 (табл.10).

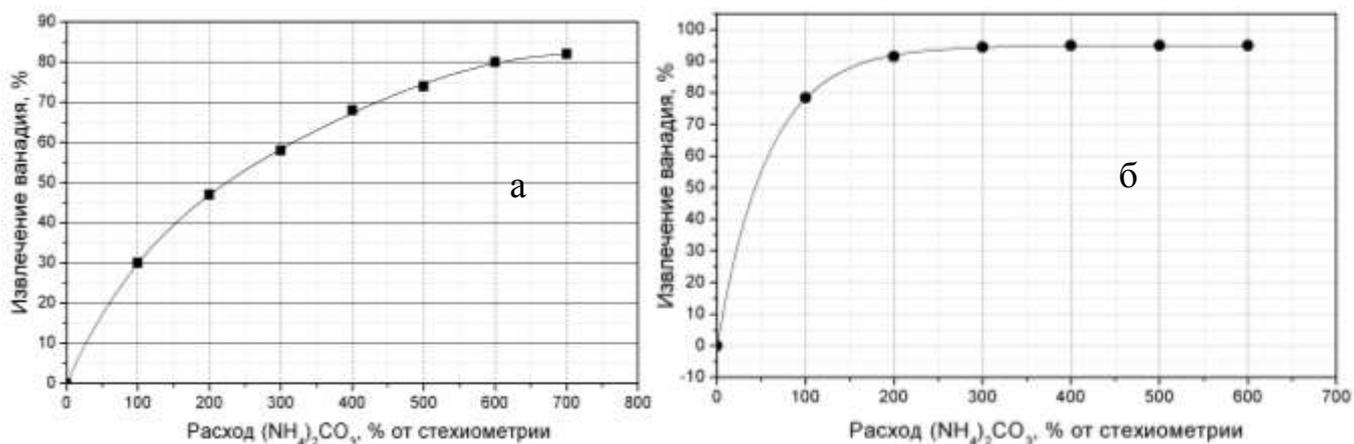


Рисунок 15 - Зависимость извлечения ванадия (%) от расхода (NH₄)₂CO₃. Состав раствора: а) C_V≈60.5 г/дм³; C_{Na₂CO₃}≈115 г/дм³; б) C_V≈150 г/дм³; C_{Na₂CO₃}≈50 г/дм³

Таблица 10 - Химический состав полученного пентоксида ванадия, масс. %

| | V ₂ O ₅ | V ₂ O ₄ | Fe | P | Bi | Sb | Mn | Cr | As | Na+K | Si |
|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|------|
| Опытная партия | 99,8 | 0,73 | 0,004 | <0,001 | <0,005 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | 0,072 | 0,1 |
| Требования ТУ48-4-429-82 | 99,6– 100 | 1,2– 2,2 | 0,01– 0,15 | ≤0,01 | ≤0,005 | ≤0,01 | ≤0,1 | ≤0,07 | ≤0,01 | 0,1-0,3 | ≤0,1 |

Из партии пентоксида ванадия на ОАО Уралредмет выплавлена алюминотермическим методом ванадий-алюминиевая лигатура ВнАл (табл. 11).

Таблица 11 - Химический состав лигатуры ВнАл

| Химический элемент | Массовая доля элементов, % | | | |
|--------------------|----------------------------|------------------------|---------------------------|---------------|
| | Лигатура ВнАл (опытная) | Серийная лигатура ВнАл | Требования ТУ 48-4-505-88 | |
| | | | ВнАл-1 | ВнАл-2 |
| V | 72,4 | 72,6 | 70-76 | 70-76 |
| Al | 26,8 | 27,1 | ост. | |
| Fe | 0,44 | 0,15 | не более 0,5 | не более 0,8 |
| Si | 0,3 | 0,15 | не более 0,3 | не более 0,5 |
| O | - | 0,10 | не более 0,2 | не более 0,2 |
| S | <0,003 | 0,003 | не более 0,01 | не более 0,01 |
| P | 0,0072 | 0,009 | не более 0,02 | не более 0,02 |
| Cr | 0,0065 | 0,016 | не более 0,1 | не более 0,1 |
| N | - | 0,02 | не более 0,08 | не более 0,08 |
| Cu | 0,0254 | 0,016 | не более 0,2 | не более 0,2 |
| C | 0,024 | 0,005 | не более 0,05 | не более 0,05 |
| B | 0,0011 | - | - | - |
| Y | <0,0008 | - | - | - |
| Mo | 0,0039 | - | - | - |
| Zn | 0,005 | - | - | - |
| As, Cd, Sn, Sb, Pb | <0,001 | - | - | - |
| Bi | <0,002 | - | - | - |

С использованием опытной лигатуры ВнАл на ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» методом вакуумно-дугового переплава выплавлен слиток из титанового сплава 6Al-4V (расчетный состав шихты: вес. %: Ti – 6,2Al – 4,1V – 0,15O), соответствующий требованиям по химическому составу международному стандарту ASTM (табл. 12).

Таблица 12 - Химический состав опытного и контрольного слитков титанового сплава 6Al-4V, масс. %

| Образец от слитка | Зона отбора проб от слитка | C | N | Al | V | Fe | Ni | Si | Zr | Cr | Mn | O |
|------------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| опытная лигатура | верх | 0,006 | 0,005 | 6,63 | 3,52 | 0,060 | 0,016 | 0,027 | <0,001 | 0,012 | 0,002 | 0,18 |
| | низ | 0,005 | 0,005 | 5,72 | 3,91 | 0,071 | 0,016 | 0,031 | <0,001 | 0,014 | 0,003 | |
| серийная лигатура | верх | 0,006 | 0,005 | 6,89 | 3,37 | 0,062 | 0,015 | 0,018 | <0,001 | 0,013 | 0,002 | 0,176 |
| | низ | 0,009 | 0,005 | 5,66 | 3,77 | 0,074 | 0,016 | 0,016 | <0,001 | 0,016 | 0,002 | |
| Требования ASTM В 348 | | max 0,08 | max 0,05 | 5,5-6,75 | 3,5-4,5 | max 0,4 | max 0,1 | max 0,2 |

В шестой главе на основании полученных результатов представлена последовательность технологических процессов переработки шлаков (табл.13).

Таблица 13 – Процессы переработки марганцовистых ванадиевых шлаков

| Исходные вещества | Технологическая операция | Продукты превращения |
|--|---|---|
| Шпинели в руде: $Me'O Me''O_3$, $Me'Me''_2O_4$, где Me' – Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} и другие двухвалентные ионы; Me'' – Al^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , V^{3+} , Cr^{3+} . | Окисление шпинелей в процессе шахтной плавки и конвертирования. | Шпинелиды: Железованадиевый $\rightarrow R_2O_3-(V, Fe)_2O_3$, $FeVO_4$, V_2O_5 , VO_2 ; Марганцеванадиевый $\rightarrow R_2O_3$, Mn_2O_3 , $Mn_2V_2O_7$, $Mn(VO_3)_2$, V_2O_5 ; Железомарганцеванадиевый $\rightarrow R_2O_3 - (Fe_{0,82}Mn_{0,18}V_2O_4)$, V_2O_5 , VO_2 ; |
| Шлаки (состав): шпинелиды; фаялит – Fe_2SiO_3 ; силикаты Mn и Mg – $MnSiO_3$, $MgSiO_3$; кварц – SiO_2 | Окислительный обжиг шлаков | R_2O_3 гексагональной сингонии (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3), псевдобрукит (Fe_2TiO_5), кристобалит (SiO_2), ванадиевые фазы: со структурой пированадата марганца ($Mn_2V_2O_7$); примеси – ортованадат марганца ($MnVO_4$), VO_2 , $(Fe, Cr, Mn)VO_4$. |
| Обоженный шлак | Содовое выщелачивание ванадия и образование карбонатов Mn . | $Mn_2V_2O_7 + 2Na_2CO_3 = 2MnCO_3\downarrow + Na_4V_2O_7(NaVO_3, Na_3VO_4)$ $2MnVO_4 + Na_2CO_3 = Mn_2(CO_3)_3\downarrow + 2Na_3VO_4$ |
| Содовый раствор ванадатов натрия | Обработка спиртом и расслаивание раствора | Нижняя фаза – раствор ванадатов натрия, верхняя фаза – содовый раствор |
| Нижняя фаза – насыщенный раствор ванадатов натрия | Осаждение ванадия карбонатом аммония и обжиг ванадатов аммония. Нейтрализация раствора с получением ванадиевых бронз. | $2NaVO_3 + (NH_4)_2CO_3 = Na_2CO_3 + 2NH_4VO_3\downarrow$ $2Na_3VO_4 + 3(NH_4)_2CO_3 = 2(NH_4)_3VO_4\downarrow + 3Na_2CO_3$ $2NH_4VO_3\downarrow \xrightarrow{\text{Обжиг}} 2NH_3 + V_2O_5\downarrow + H_2O$ $2(NH_4)_3VO_4 \xrightarrow{\text{Обжиг}} V_2O_5\downarrow + 6NH_3 + 3H_2O$ $NH_3 + H_2O = NH_4OH$ $Na_4V_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + V_2O_5 + Na_2O \cdot 5V_2O_7 \cdot VO_2\downarrow + H_2O$ |

Технологическая схема переработки шлаков (рис.17) позволяет получать три продукта – это пентоксид ванадия, аммиачную воду и марганцевый остаток.

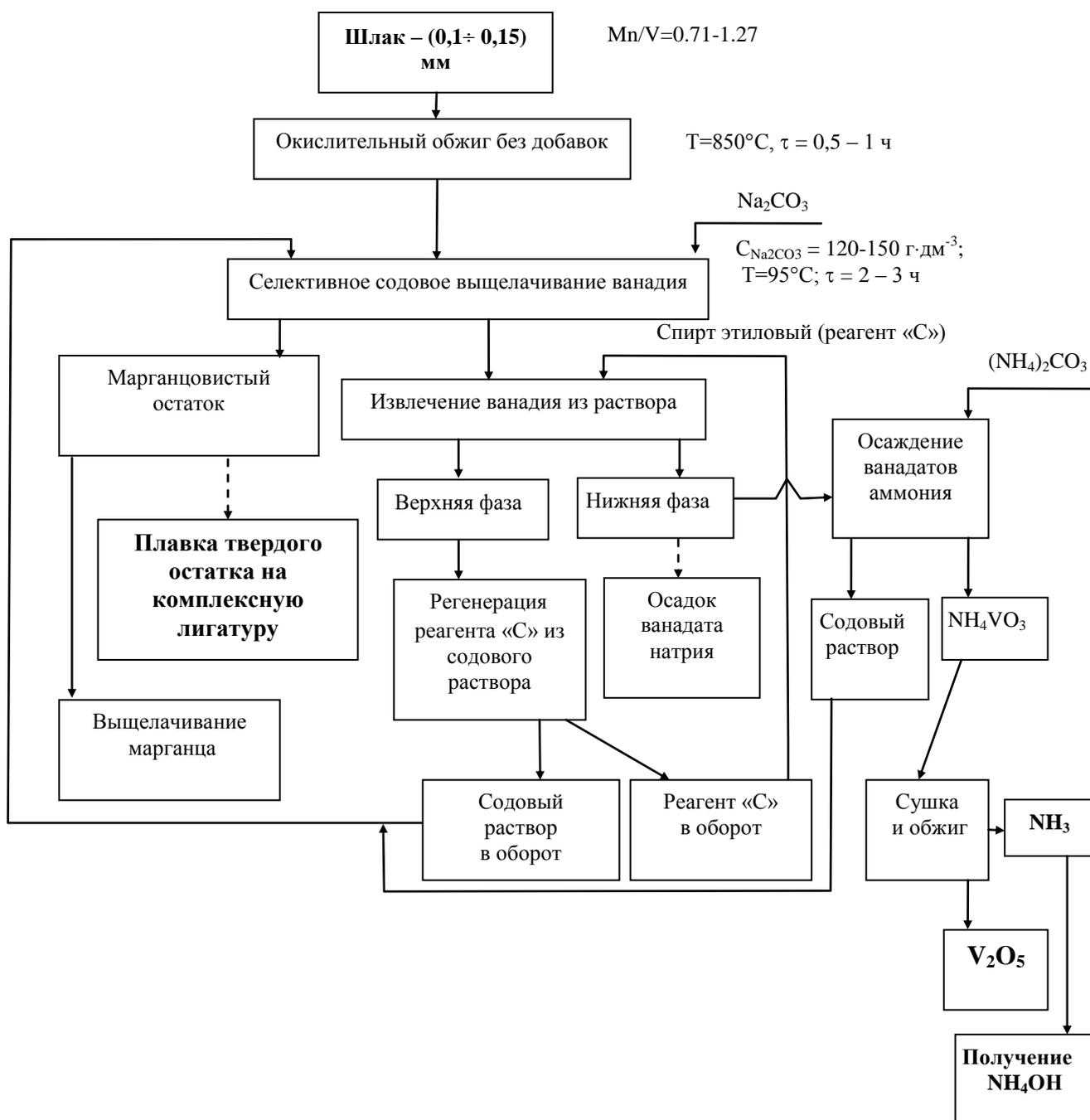


Рисунок 17 – Технологическая схема переработки конвертерных марганцовистых шлаков

Проведены расчеты качественно-количественной схемы гидрометаллургического передела шлаков (рис. 18) при выщелачивании по 250 кг обожженного шлака. Ориентировочно выполнен расчет затрат на производство 1кг пентоксида ванадия по новой технологии без учета стоимости строительномонтажных работ и оборудования. Затраты составили 21,7 рубля на 1 кг V_2O_5 .

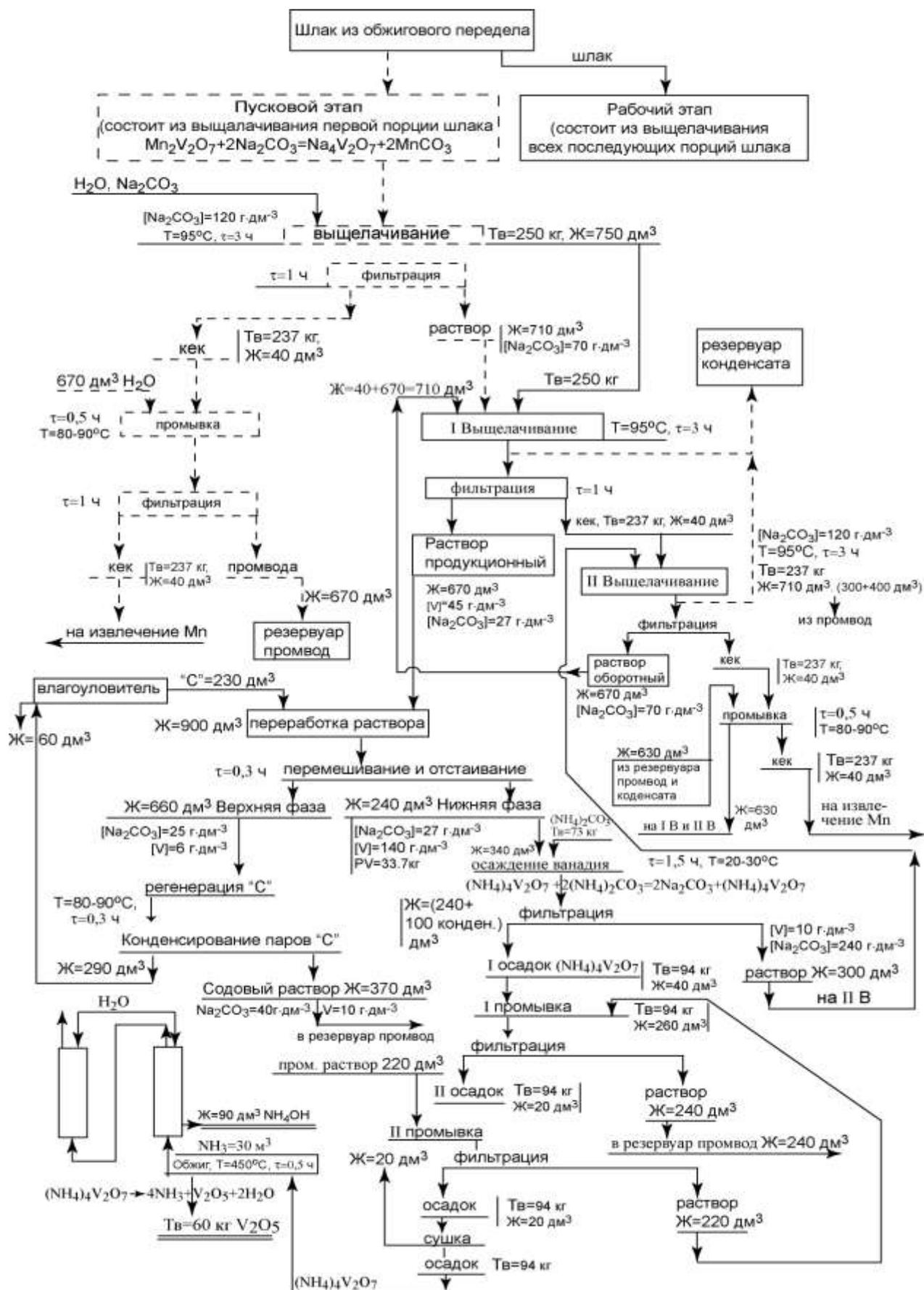


Рисунок 18 – Качественно-количественная схема получения V₂O₅ при переработке марганцовистых шлаков (опытно-промышленная установка)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложен способ окислительного обжига марганцовистых ванадиевых шлаков без каких-либо щелочных добавок при температуре 850°C в течении 0,5 – 1 часа.
2. Установлено что растворимость ванадия из синтезированных ванадатов марганца в крепких содовых растворах составляет 80-100 г/дм³.
3. Изучение кинетики растворения ванадия из пированадата марганца показало диффузионный характер процесса, осложненный плёнками побочных продуктов реакции (MnCO₃).
4. Определены оптимальные режимы селективного выщелачивания ванадия из шлака в крепких растворах кальцинированной соды с концентрацией соды 1,1 – 1,4 моль/дм³ (120-150 г/дм³) при температуре 368К (95°C), продолжительности – 3 часа.
5. Извлечение ванадия в раствор выщелачивания в лабораторных условиях составило не менее 92%.
6. Предложен способ извлечения пентоксида ванадия повышенной чистоты из содовых растворов выщелачивания, заключающийся в двукратной обработке раствора выщелачивания этиловым спиртом с получением ванадиевой донной фазы, обрабатываемой карбонатом аммония. После промывки ванадата аммония и его прокалики получается порошок пентоксида ванадия повышенной чистоты 99,8% V₂O₅, соответствующий ТУ48-4-429-82.
7. Из полученного V₂O₅ алюмотермическим способом выплавлена ванадий–алюминиевая лигатура ВнАл (V – 70-75%, Al – остальное). С использованием лигатуры выплавлен слиток титанового сплава 6Al-4V, соответствующий требованиям международного стандарта ASTM B-348.
8. Установлена продолжительность нахождения шихты в горячей зоне промышленной трубчатой печи диаметром 2,5 м, длиной 40 м, составившая 22-25 мин для частиц шлака крупностью -0,1мм.
9. Предложена экологически чистая, безотходная технологическая схема переработки марганцовистых ванадийсодержащих конвертерных шлаков. Рассчитана качественно-количественная схема гидрометаллургического передела. Сделан ориентировочный технико-экономический расчёт себестоимости производства пентоксида ванадия из шлака по этой схеме.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Ватолин Н.А. Получение пентоксида ванадия повышенной чистоты при переработке ванадиевых шлаков / Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Крашенинин А.Г. и др.// Перспективные материалы. Специальный выпуск (6), часть 2, Интерконтакт: М. -Наука, 2009. С.438-443.
2. Ватолин Н.А. Новая технология извлечения ванадия и марганца из металлургических шлаков/ Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Крашенинин А.Г. и др.// Проблемы черной металлургии и металловедения, Москва, ФГУП ЦНИИЧермет им.И.П. Бардина, 2008, №4. С.72-75.

3. Ватолин Н.А. Новая технология извлечения ванадия и марганца из металлургических шлаков/ Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Крашенинин А.Г., Борноволоков А.С.// XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т. Т 3: тез. докл. – М.: Граница, 2007. С. 9.
4. Ватолин Н.А. Новая технология извлечения ванадия и марганца из металлургических шлаков. / Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Тетюхин В.В., Крашенинин А.Г., Борноволоков А.С. //Бюллетень научно-технической и экономической информации. Черная металлургия, М.: ЦНИИ и ТЭИЧМ, вып. 2 (1310), 2009. С. 61-65.
5. Ватолин Н.А. Новая технология извлечения ванадия и марганца из металлургических шлаков/ Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Крашенинин А.Г., Борноволоков А.С., Тетюхин В.В., Аликин В.И., //Неделя металлов в Москве. Сборник трудов конференции, Москва, 2009 (11-14 ноября 2008г.).С.308-312.
6. Ватолин Н.А. Полупромышленные испытания переработки ванадиевых металлургических шлаков./ Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Крашенинин А.Г., Борноволоков А.С., Захаров Р.Г., Петрова С.А., Новиков В.Ф.// Материалы 1-ой научно-практической конференции “Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции”, г. Апатиты, 2009. С. 41-43.
7. Крашенинин А.Г. Новая технология получения чистого пентоксида ванадия из конверторных марганцовистых шлаков/ Крашенинин А.Г., Ватолин Н.А., Халезов Б.Д.// Фундаментальные и прикладные проблемы науки, т.2, Труды I Международного симпозиума, Москва, 2010. С.110-121.
8. Крашенинин А.Г. Комплексная экологически чистая технология переработки марганцовистых ванадиевых шлаков с получением пентоксида ванадия повышенной чистоты./Крашенинин А.Г., Ватолин Н.А., Халезов Б.Д.// Доклады XI всероссийской научно-технической конференции. //Тула: Издательство «Инновационные технологии», 2012. С 8-12.
9. Крашенинин А.Г. Технология комплексной переработки ванадиевых металлургических шлаков. /Крашенинин А.Г., Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Заякин О.В., Сычев А.В., Жучков В.И.// Труды Международного Конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов»./ Екатеринбург: ООО «УИПЦ», 2012. С.438-441.
10. Крашенинин А.Г. Разработка и усовершенствование технологии извлечения ванадия из конверторных марганцовистых ванадийсодержащих шлаков/ Халезов Б.Д., Ватолин Н.А., Захаров Р.Г., Петрова С.А.// Материалы XVI Международной конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья», Екатеринбург, 2011, 6-7 апреля. С. 343.
11. Крашенинин А.Г. Усовершенствование технологии извлечения ванадия из конвертерных марганцовистых ванадийсодержащих шлаков./ Халезов Б.Д., Ватолин Н.А., Захаров Р.Г., Петрова С.А.// XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 4 т. Т 3: тез. докл.– Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. С.254

12. Патент РФ № 2348716 Способ извлечения ванадия / Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Аликин В.И., Тетюхин В.В., Крашенинин А.Г., Борноволоков А.С. // Бюл. №7, Опубликовано 10.03.2009.