

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036823**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.12.24

(21) Номер заявки
201891862

(22) Дата подачи заявки
2016.03.22

(51) Int. Cl. **C22B 3/04** (2006.01)
C22B 7/04 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
C22B 34/22 (2006.01)

(54) ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ БОГАТЫХ КАЛЬЦИЕМ МАТЕРИАЛОВ

(43) **2019.02.28**

(86) **PCT/FI2016/050179**

(87) **WO 2017/162901 2017.09.28**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ОУТОТЕК (ФИНЛЭНД) ОЙ (FI)

(72) Изобретатель:
**Котиранта Туукка, Паловаара Петри,
Писиля Саули (FI)**

(74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В. (RU)**

(56) **WO-A1-9608585**

Hall C. et al. Calcium leaching from waste steelmaking slag: Significance of leachate chemistry and effects on slag grain mineralogy. *Minerals Engineering*, vol. 65 (2014), p. 156-162, page 157

Mirazimi S.M.J. et al. Vanadium removal from roasted LD converter slag: Optimization of parameters by response surface methodology (RSM). *Separation and Purification Technology*, vol. 116 (2013), p. 175-183, abstract; page 177

Lindvall M. et al. Recovery of vanadium from V-bearing BOF-slag using an EAF The Twelfth International Ferroalloys Congress, June 6-9 2010, Helsinki, Finland. Internet-publication [retrieved 23.6.2016], [http:// www.pyrometallurgy.co.za/InfaconXII/189-Lindvall.pdf](http://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconXII/189-Lindvall.pdf), abstract
US-A1-2008173132

(57) В изобретении предложен способ извлечения металла(ов) из богатого кальцием железосодержащего материала (8), включающий: (а) выщелачивание (1) кальция один или более раз из указанного богатого кальцием железосодержащего материала (8) с получением обедненного кальцием железосодержащего материала (13) и (b) проведение пирометаллургической обработки (3) обедненного кальцием железосодержащего материала (13) для извлечения металла(ов) (17) из указанного обедненного кальцием железосодержащего материала (13), где богатый кальцием железосодержащий материал содержит по меньшей мере 20 мас.% кальция.

B1

036823

036823 B1

Область техники

Изобретение относится к извлечению ценных металлов из богатых кальцием железосодержащих материалов путем пирометаллургической обработки и, более конкретно, к способу, включающему удаление кальция из богатого кальцием железосодержащего исходного материала до пирометаллургической обработки.

Уровень техники

На некоторых сталеплавильных заводах используют железную руду, которая содержит ванадий и остатки других металлов. Оксиды этих металлов и других цветных металлов обычно попадают в шлак в процессе способа производства стали. Этот шлак обычно захоранивают и не используют в качестве продукта в силу того, что он содержит указанные остатки оксидов металлов, которые, как было доказано, являются вредными для окружающей среды. Обычным способом извлечения этих ценных металлов является переработка указанного шлака посредством плавки.

В процессе способа плавки большую часть оксидов железа и ванадия (наряду со следовыми количествами других легирующих металлов) восстанавливают до металлической фазы в присутствии восстановителя (обычно содержащих углерод антрацита, кокса или восстановителей-металлов, как правило Al, FeSi или любого другого восстанавливающего агента). Как правило, плавильный агрегат представляет собой электродуговую печь (переменного тока или постоянного тока). В процессе способа плавки другие невосстановленные оксиды образуют печной шлак, оксид кальция в этом шлаке делает температуру перехода в жидкое состояние шлака высокой и для плавления шлака может потребоваться до 24 мас.% кремнеземистого флюса от общей массы твердого сырья в печи. Это количество отражает ситуацию, когда флюсующая смесь состоит исключительно из кварца, а содержание кальция в сырьевом материале составляет 45 мас.% в пересчете на CaO.

Одним из недостатков, связанных с использованием материала флюса, является то, что примеси, получающиеся из материала флюса, попадают в получаемые продукты. В этом случае содержание кремния в металлическом продукте будет выше, когда используют кремнеземистый флюс. Это обусловлено более высоким загружаемым в печь количеством оксида кремния по сравнению с количеством образованного металла, которое остается приблизительно на одном уровне, независимо от используемого количества флюса. Обычно некоторая процентная доля загружаемого в систему кремния поступает в металлическую фазу. Поэтому, когда количество тонн загружаемого количества кремния является более высоким при сохранении неизменным количества остальных образующих металл компонентов, содержание кремния в металле также будет более высоким.

Металлическая фаза из плавки поступает на стадию обработки в конвертере, на которой ванадий и другие ценные металлы селективно окисляют до шлака. Шлак затем обрабатывают посредством обжига солей. При обжиге солей кальций дополнительно образует нерастворимые соли, в частности, с ванадием, что вызывает потери на последующих стадиях гидрометаллургической обработки, если кальций не удаляют до достаточного уровня на предшествующих стадиях обработки.

Краткое описание изобретения

Таким образом, целью изобретения является обеспечение такого способа извлечения ценного металла(ов) из богатых кальцием железосодержащих материалов, в котором преодолены указанные выше проблемы. Цели изобретения достигаются с помощью способов, отличительные признаки которых указаны в независимых пунктах формулы изобретения. Предпочтительные воплощения изобретения описываются в зависимых пунктах формулы изобретения.

Изобретение основано на неожиданном полученном факте, связанном с тем, что удаление кальция из богатого кальцием железосодержащего исходного материала до пирометаллургической обработки путем выщелачивания обеспечивает более эффективную пирометаллургическую обработку. Удаление кальция из материала понижает температуру перехода материала в жидкое состояние при плавке и, таким образом, понижает требуемое количество материала флюса или даже делает излишним применение материала флюса. В результате, загружаемое количество плавильной фазы, количество остаточного шлака и потребление энергии значительно понижаются. Удаление кальция также может улучшить качество продуктов, получаемых путем пирометаллургической обработки.

Настоящее изобретение также можно использовать для варианта обработки, состоящего в загрузке исходного материала после удаления кальция прямо в процесс обжига без ранее описанных стадий плавки и обработки в конвертере. Можно достичь настолько низких уровней кальция после удаления кальция, чтобы избежать избыточного образования нерастворимых солей кальция при обжиге.

Другим преимуществом предложенного способа является то, что на стадии удаления кальция удаляют гидроксиды и карбонаты кальция, такие как $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 . Это понижает энергию печи и расход восстановителя и делает распределение газов и регулирование давления в печи более простым и поэтому более безопасным. При обычном способе плавки, если шлак хранят снаружи, предварительная сушка при 200°C только удаляет свободную воду и часть кристаллизационной воды, а все гидроксиды и карбонаты остаются в загружаемом в печь материале.

Краткое описание чертежей

Далее изобретение описано более подробно с помощью предпочтительных воплощений со ссылкой

на приложенные чертежи, где

на фиг. 1 показан первый пример предложенного способа;

на фиг. 2 - второй пример предложенного способа;

на фиг. 3 - третий пример предложенного способа;

на фиг. 4 - четвертый пример предложенного способа.

Подробное описание изобретения

В изобретении предложен способ извлечения металла(ов) из богатого кальцием железосодержащего материала, включающий:

(а) выщелачивание кальция один или более раз из указанного богатого кальцием железосодержащего материала с получением обедненного кальцием железосодержащего материала, и

(б) проведение пирометаллургической обработки обедненного кальцием железосодержащего материала для извлечения металла(ов) из указанного обедненного кальцием железосодержащего материала, где богатый кальцием железосодержащий материал содержит по меньшей мере 20 мас.% кальция.

Термин "богатый кальцием железосодержащий материал" относится к материалам, содержащим кальций, железо и в некоторых случаях другой ценный металл(ы). Указанные другие ценные металлы обычно представляют собой, по меньшей мере, ванадий. Обычно богатый кальцием железосодержащий материал содержит по меньшей мере 20 мас.%, в частности по меньшей мере 25 мас.%, более конкретно по меньшей мере 30 мас.%, еще более конкретно по меньшей мере 40 мас.%, кальция. Кальций, как правило, присутствует в виде CaO , Ca(OH)_2 , CaCO_3 , силикатов кальция и/или других содержащих кальций соединений. Обычно богатый кальцием железосодержащий материал содержит по меньшей мере 5 мас.%, в частности по меньшей мере 10 мас.%, более конкретно по меньшей мере 15 мас.%, железа. В частности, богатый кальцием железосодержащий материал содержит от 5 до 60 мас.% железа. Железо обычно присутствует в виде Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO , металлического Fe и/или силикатов железа.

В частности, богатый кальцием железосодержащий материал дополнительно содержит ванадий, обычно по меньшей мере 0,2 мас.%, в частности по меньшей мере 0,5 мас.%, более конкретно по меньшей мере 1 мас.%, еще более конкретно по меньшей мере 1,5 мас.%. Ванадий обычно присутствует в виде оксида(ов) ванадия, в частности V_2O_5 .

Обычным примером богатого кальцием железосодержащего материала, подходящего для обработки с помощью предложенного способа, является шлак, такой как конвертерный шлак или сталеплавильный шлак. Конкретным примером указанного богатого кальцием железосодержащего материала является ЛД-шлак (полученный в процессе "Линц-Донавиц" (LD (Linz Donawitz))), также известный как шлак основного кислородного конвертера (BOS) или шлак ЛД-конвертера, побочный продукт ЛД-процесса, в котором чугун перерабатывают в нерафинированную сталь.

Конкретным примером предложенного способа является способ извлечения железа и ванадия из ЛД-шлака, содержащего по меньшей мере 20 мас.% кальция, включающий:

(0) обеспечение ЛД-шлака;

(i) выщелачивание кальция один или более раз из указанного ЛД-шлака с получением обедненного кальцием ЛД-шлака; и

(ii) проведение пирометаллургической обработки обедненного кальцием ЛД-шлака для извлечения железа и ванадия из обедненного кальцием ЛД-шлака.

Используемый здесь и далее термин "включает" описывает указанные понятия неограничивающим образом, например предложенные способы, включающие определенные технологические стадии, состоят, по меньшей мере, из указанных стадий, но могут дополнительно, при необходимости, включать другие технологические стадии. Однако способы, включающие определенные технологические стадии, могут состоять только из указанных технологических стадий.

Согласно предложенному способу данный богатый кальцием железосодержащий материал подвергают (а) выщелачиванию для удаления кальция из материала до (б) процесса(ов) пирометаллургической обработки.

На фиг. 1 показан первый пример предложенного способа, в котором богатый кальцием железосодержащий материал 8 подают на стадию 1 удаления кальция, где удаление кальция выполняют путем выщелачивания в (бедном кальцием) выщелачивающем растворе 10 с получением обедненного кальцием материала 13 и богатого кальцием выщелачивающего раствора 9. Полученный таким образом обедненный кальцием железосодержащий материал 13 затем подают на стадию пирометаллургической обработки, которая в этом примере является стадией 3 плавки, выполняемой при повышенной температуре, в условиях восстановления и в присутствии материала 14 флюса с получением горячего металла 17, который содержит требуемые ценные металлы, шлака 15 и испаренного материала 16. Богатый кальцием выщелачивающий раствор 9, полученный со стадии 1 удаления кальция, подвергают осаждению 2 кальция путем подачи содержащего диоксид углерода газа 11 в богатый кальцием выщелачивающий раствор для осаждения карбоната кальция (CaCO_3) 12 и для получения бедного кальцием выщелачивающего раствора 10, который затем возвращают рециклом обратно на стадию 1 удаления кальция.

На фиг. 2 показан второй пример предложенного способа. В показанном на фиг. 2 способе богатый кальцием железосодержащий материал 8 подвергают стадии 1 удаления кальция, выполняемой путем

выщелачивания в (бедном кальцием) выщелачивающем растворе 10 с получением обедненного кальцием материала 13 и богатого кальцием выщелачивающего раствора 9. Полученный таким образом обедненный кальцием железосодержащий материал 13 затем подают на стадию пирометаллургической обработки, которая в этом примере является стадией 5 обжига, выполняемой при повышенной температуре, обычно в присутствии соли(ей), с получением обожженного шлака 20, который содержит требуемые ценные металлы. Богатый кальцием выщелачивающий раствор 9, полученный из стадии 1 удаления кальция, подвергают осаждению 2 кальция путем подачи содержащего диоксид углерода газа 11 в богатый кальцием выщелачивающий раствор для получения карбоната кальция (CaCO_3) 12 и бедного кальцием выщелачивающего раствора 10, который затем подают рециклом обратно на стадию 1 удаления кальция.

Подходящие выщелачивающие растворы для удаления кальция из богатого кальцием железосодержащего материала на стадии (а), а также на стадии (i) представляют собой, например, растворы, выбранные из группы, состоящей из уксусной кислоты, азотной кислоты, пропионовой кислоты, водных растворов солей аммония, таких как водный раствор ацетата аммония ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), хлорида аммония (NH_4Cl) или нитрата аммония (NH_4NO_3). Предпочтительно данный выщелачивающий раствор является водным раствором соли, в частности водным раствором соли аммония, более конкретно водным раствором ацетата аммония ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), хлорида аммония (NH_4Cl) или нитрата аммония (NH_4NO_3), наиболее предпочтительно хлорида аммония (NH_4Cl). Концентрация соли в водном растворе соли обычно составляет от 0,2 до 8М, предпочтительно от 0,5 до 5М, более предпочтительно от 0,5 до 2М.

Выщелачивание на стадии (а) удаления кальция, а также на стадии (i) обычно выполняют при температуре от 0 до 100°C, предпочтительно от 10 до 70°C, более предпочтительно от 20 до 70°C. Наиболее предпочтительно выщелачивание выполняют при температуре от 20 до 60°C, используя водный раствор соли. Необходимая кристаллическая форма осажденного карбоната кальция оказывает влияние на температуру выщелачивания, так как различные кристаллические формы осаждаются при различных температурах, а раствор используется в циклическом процессе. Нет необходимости охлаждать или нагревать раствор перед стадией выщелачивания.

Выщелачивание на стадии (а) удаления кальция, а также на стадии (i) можно выполнять один или более раз.

Поскольку удаление кальция на стадии (а), а также на стадии (i) выполняют для снижения концентрации кальция в материале, подаваемом на стадию (b) пирометаллургической обработки, а также на стадию (ii), и путем плавки части кальция необходимо понизить температуру перехода шлака в жидкое состояние, предметом оптимизации является вопрос, удалять ли кальций только частично на стадии (а) удаления кальция, а также на стадии (i) и/или часть богатого кальцием железосодержащего материала подавать непосредственно в плавку без удаления кальция, или удалять кальций настолько, насколько это возможно на стадии (а) удаления кальция, а также на стадии (i). Предпочтительно удаляют по меньшей мере 60 мас.%, кальция, присутствующего в богатом кальцием железосодержащем материале.

Когда необходимо удалить кальций только частично, предпочтительно выполнять одну стадию выщелачивания на стадии (а), а также на стадии (i), и предпочтительно удалять от 60 до 90 мас.%, более предпочтительно от 65 до 85 мас.% кальция из богатого кальцием железосодержащего материала. В этом случае количество кальция в обедненном кальцием железосодержащем материале предпочтительно ниже 20 мас.%, еще более предпочтительно ниже 17 мас.%.

Когда необходимо удалить настолько много кальция, насколько это возможно, тогда выщелачивание предпочтительно повторяют до тех пор, пока не удалят по меньшей мере 70 мас.%, более предпочтительно от 75 до 100 мас.%, еще более предпочтительно от 80 до 99 мас.% кальция, присутствующего в богатом кальцием железосодержащем материале. В этом случае количество кальция в обедненном кальцием железосодержащем материале предпочтительно ниже 20 мас.%, более предпочтительно ниже 15 мас.%, еще более предпочтительно ниже 10 мас.%, наиболее предпочтительно ниже 1 мас.%. Как правило, когда необходимо удалить настолько много кальция, насколько это возможно, стадию (а) или (i) выщелачивания кальция выполняют дважды. Число стадий выщелачивания, указанное в данном документе, относится к числу раз забора свежего (бедного кальцием) выщелачивающего раствора на стадию (а) выщелачивания, а также на стадию (i). Соответственно, несколько стадий выщелачивания также можно выполнять в виде отдельных стадий выщелачивания, на которых выщелачивание выполняют в последовательно расположенных сосудах для выщелачивания или в одном сосуде для выщелачивания, который последовательно повторно заполняют свежим (бедным кальцием) выщелачивающим раствором.

Как обсуждали выше в контексте первого и второго примеров, на стадии (а), а также на стадии (i), помимо обедненного кальцием железосодержащего материала, получают использованный выщелачивающий раствор, содержащий кальций, растворенный из богатого кальцием железосодержащего материала. Здесь и далее указанный использованный выщелачивающий раствор также называют богатым кальцием выщелачивающим раствором. Если требуется извлечение и повторное использование указанного использованного выщелачивающего раствора, кальций необходимо удалить из использованного выщелачивающего раствора для получения бедного кальцием выщелачивающего раствора. Предпочтительно это выполняют путем осаждения.

Типичным примером осаждения кальция из богатого кальцием выщелачивающего раствора является карбонизация. Ее можно выполнять путем (с) возможного первого фильтрования использованного богатого кальцием выщелачивающего раствора для удаления любого остаточного богатого кальцием железосодержащего материала из указанного богатого кальцием выщелачивающего раствора и (d) барботирования содержащего диоксид углерода газа, в частности диоксида углерода, в богатый кальцием выщелачивающий раствор для осаждения карбоната кальция и, таким образом, для удаления кальция из указанного богатого кальцием выщелачивающего раствора с получением регенерированного бедного кальцием выщелачивающего раствора. Указанный регенерированный бедный кальцием выщелачивающий раствор можно затем (e) подавать рециклом, соответственно, на стадию (a) или (i). Диоксид углерода, необходимый на стадии (d), можно получить, например, из топочного газа или других источников. Температура карбонизации зависит от необходимой кристаллической формы осажденного карбоната кальция. Различные кристаллические формы осаждаются при различных температурах, например арагонит можно осаждают при 60°C.

После удаления кальция из материала обедненный кальцием железосодержащий материал подвергают стадии (b) или (ii) пирометаллургической обработки. Перед подачей обедненного кальцием железосодержащего материала на стадию (b) или (ii) пирометаллургической обработки указанный обедненный кальцием железосодержащий материал предпочтительно сушат.

Данная стадия (b) или (ii) пирометаллургической обработки может быть любым одним или более процессом пирометаллургической обработки, известным специалисту и оказавшимся подходящими для извлечения требуемых ценных металлов из обработанного обедненного кальцием железосодержащего материала. Обычно пирометаллургическая обработка представляет собой по меньшей мере плавку или обжиг. Предпочтительно, обедненный кальцием железосодержащий материал подвергают по меньшей мере плавке.

Из-за предшествующей стадии (a) или (i) удаления кальция массовый расход обедненного кальцием железосодержащего материала на стадию, соответственно, (b) или (ii) пирометаллургической обработки меньше по сравнению с необработанным богатым кальцием железосодержащим материалом, так как кальций является одним из основных элементов в богатом кальцием железосодержащем материале. Это позволяет уменьшить размер печи и уменьшить количество требуемого электричества в процессе пирометаллургической обработки и/или позволяет повысить производительность.

Кроме того, температура перехода в жидкое состояние смеси указанного обедненного кальцием железосодержащего материала и возможно необходимого количества необработанного богатого кальцием железосодержащего материала ниже по сравнению с соответствующей температурой необработанного богатого кальцием железосодержащего материала. Поэтому применение материалов флюса минимизируется. Это важно, в частности, когда материал подвергают плавке на стадии (b), а также на стадии (ii).

В случаях, когда для достижения требуемой зоны шлака требуется добавление содержащего кальций материала, на стадию пирометаллургического способа можно также добавлять некоторое количество необработанного богатого кальцием железосодержащего материала.

Согласно предложенному способу, на стадии плавки для достижения подходящей зоны шлака можно использовать материал флюса. Предпочтительно количество добавляемого материала флюса (отличного от первоначально загружаемого богатого кальцием железосодержащего материала без обработки по удалению кальция) составляет менее 45 мас.%, более предпочтительно менее 15 мас.% и в некоторых случаях не требуется добавления флюсов. Возможные материалы флюса включают обычные материалы флюса, такие как выбранные из группы, состоящей из известняка, волластонита, боксита, кварца и оливина, а также другого материала, содержащего SiO_2 , CaO , MgO и/или Al_2O_3 .

Более того, при необходимости, можно добавлять железо и/или железные гранулы, или другой материал, содержащий FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 и/или V_2O_5 , или другие материалы, содержащие значительную долю железа и/или ванадия. Предпочтительно при плавке зону шлака выбирают для минимизации флюсования при плавке. Возможны следующие зоны шлака: в виде мервинита, мелилита, ранкинита, акерманита, форстерита, шпинели, монтichelлита, псевдоволластонита, пироксена, дикальция силиката, периклаза, анортита, кордиерита, муллита и других похожих зон.

Когда обедненный кальцием железосодержащий материал подвергают плавке на стадии (b), а также на стадии (ii), стадию плавки можно выполнять в условиях, известных специалисту, т.е. при повышенной температуре и в условиях восстановления и в присутствии возможного материала(ов) флюса, как обсуждено выше. На стадии плавки в качестве углеродного восстановителя обычно используют кокс, однако, углеродным восстановителем может быть любой другой содержащий углерод восстановитель, такой как антрацит. Восстановитель также может быть восстановителем-металлом, применение которого влияет на потребление энергии и скорость загрузки. При необходимости, за плавкой может следовать обработка в конвертере. За плавкой и возможной обработкой в конвертере также, при необходимости, может следовать обжиг.

В случаях, когда железосодержащий материал подают непосредственно в процесс обжига без фазы плавки, он может образовывать нерастворимые содержащие ванадий соли кальция, если содержит избыточное количество кальция. Для минимизации образования таких солей кальций необходимо удалить из

необработанного богатого кальцием железосодержащего материала настолько, насколько это возможно, на стадии (а) или (i) удаления кальция. Когда обедненный кальцием железосодержащий материал подвергают обжигу на стадии (b), а также на стадии (ii), стадию обжига можно выполнять в условиях, известных специалисту, т.е. при повышенной температуре, обычно в присутствии соли(ей), с получением обожженного шлака. Используемые на стадии обжига соли обычно представляют собой NaCl , Na_2CO_3 и Na_2SO_4 .

Обедненный кальцием железосодержащий материал предпочтительно подают на стадию (b) или (ii) пирометаллургической обработки в виде измельченного материала. Его также можно гранулировать, спечь и/или предварительно обработать с помощью любых других подходящих средств, известных специалисту.

На фиг. 3 показан третий пример предложенного способа, в котором богатый кальцием железосодержащий материал, дополнительно содержащий ванадий 8, подвергают стадии 1 удаления кальция, выполняемой путем выщелачивания в (бедном кальцием) выщелачивающем растворе 10. Полученный обедненный кальцием содержащий железо и ванадий материал 13 затем подвергают стадии 3 плавки при повышенной температуре и в условиях восстановления в присутствии материала(ов) флюса 14 с получением горячего металла 17, который содержит железо и ванадий, шлака 15 и испаренного материала 16. Богатый кальцием выщелачивающий раствор 9, полученный на стадии 1 удаления кальция, подвергают осаждению 2 кальция путем подачи содержащего диоксид углерода газа 11 в богатый кальцием выщелачивающий раствор для осаждения карбоната кальция (CaCO_3) 12 и для получения бедного кальцием выщелачивающего раствора 10, который подают рециклом на стадию 1 удаления кальция. Горячий металл 17, содержащий железо и ванадий, полученный из плавки 3, затем подвергают обработке 4 в конвертере с получением чугуна 18 и шлака 19, содержащего ванадий и железо. Шлак 19 затем подвергают обжигу 5, выполняемому при повышенной температуре, обычно в присутствии соли(ей), с получением обожженного шлака 20, который содержит ванадий и железо, и который затем дополнительно подвергают гидromеталлургической обработке 6 с получением потока 22, содержащего железо и ванадий, и бракованного материала 21. Содержащий железо и ванадий поток 22 затем подвергают обработке 7 путем алюминотермического восстановления с получением феррованадия 23.

На фиг. 4 показан четвертый пример предложенного способа, в котором богатый кальцием железосодержащий материал, дополнительно содержащий ванадий 8, подвергают стадии 1 удаления кальция, выполняемой путем выщелачивания в (бедном кальцием) выщелачивающем растворе 10. Полученный обедненный кальцием содержащий железо и ванадий материал 13 затем подвергают стадии 5 обжига при повышенной температуре, обычно в присутствии соли(ей), с получением обожженного шлака 20, который содержит железо и ванадий. Богатый кальцием выщелачивающий раствор 9, полученный на стадии 1 удаления кальция, подвергают осаждению 2 кальция путем подачи содержащего диоксид углерода газа 11 в богатый кальцием выщелачивающий раствор для осаждения карбоната кальция (CaCO_3) 12 и для получения бедного кальцием выщелачивающего раствора 10, который подают рециклом на стадию 1 удаления кальция. Обожженный шлак 20, который содержит железо и ванадий, дополнительно подвергают гидromеталлургической обработке 6 с получением содержащего ванадий потока 22 и бракованного материала 21. Содержащий требуемые ценные металлы поток 22 затем подвергают обработке 7 посредством алюминотермического восстановления с получением феррованадия 23.

Примеры

Вычисления в примерах для обычного материала и материала с удаленным Са проводят на основе одинаковых предположений. Производство V (содержание V в горячем металле) фиксируют на уровне 5000 т в год. Выход V фиксируют на уровне 90%. В примерах не учитывают предварительный нагрев/предварительное восстановление загружаемого материала и работоспособность печи. Фиксируют температуры отбираемого горячего металла, отбираемого шлака и печного газа. При вычислении в качестве углеродного восстановителя используют металлургический кокс. Потери электричества и тепла в электрической печи не учитывают, потому что они зависят от выбранного типа печи, размера печи и рабочих параметров. Также в примерах полагают, что материал загружают в печь в виде измельченного материала (гранулирование и спекание/отверждение/затвердевание изменяет энергетические и массовые балансы).

Используемые в примерах зоны шлака подходят для способа и выбраны для минимизации флюсования при плавке.

В примерах 4-7 основной загружаемый в плавку материал обрабатывают с помощью способа удаления кальция. В этом способе из загружаемого материала удаляют 90% содержащих кальций соединений. Загружаемый материал не изменяют каким-либо другим способом.

Сравнительный пример 1.

В обычном способе богатый Са материал загружают непосредственно в печь с кварцем и углеродным восстановителем. Зона шлака в основном является волластонитом (могут также присутствовать похожие зоны). Полная скорость загрузки в печь составляет 49,8 т/ч, и полная потребность во флюсах составляет 12 т/ч. Электрическая мощность составляет 48 МВт (за исключением потерь). Потребление энергии составляет 6724 кВт на тонну горячего металла. Отношение шлака к металлу составляет 4,4. Вы-

работка горячего металла составляет 7,1 т/ч и шлака 31 т/ч. Содержание V и Si в горячем металле составляет 8,1 и 10,9% соответственно.

Сравнительный пример 2.

В обычном способе богатый Са материал загружают непосредственно в печь с кварцем, оливином и углеродным восстановителем. Зона шлака в основном является мервинитом (могут также присутствовать похожие зоны). Полная скорость загрузки в печь составляет 54,8 т/ч и полная потребность во флюсах составляет 16,9 т/ч. Электрическая мощность составляет 52 МВт (за исключением потерь). Потребление энергии составляет 6809 кВт на тонну горячего металла. Отношение шлака к металлу составляет 4,6. Выработка горячего металла составляет 7,7 т/ч и шлака 35 т/ч. Содержание V и Si в горячем металле составляет 7,5 и 9,6%, соответственно.

Сравнительный пример 3.

В обычном способе богатый Са материал загружают непосредственно в печь с кварцем, оливином, бокситом и углеродным восстановителем. Зона шлака в основном является шпинелью (могут также присутствовать похожие зоны). Полная скорость загрузки в печь составляет 72,0 т/ч и полная потребность во флюсах составляет 33,0 т/ч. Электрическая мощность составляет 67 МВт (за исключением потерь). Потребление энергии составляет 8367 кВт на тонну горячего металла (за исключением потерь). Отношение шлака к металлу составляет 5,8. Выработка горячего металла составляет 8,1 т/ч и шлака 47 т/ч. Содержание V и Si в горячем металле составляет 7,1 и 9,0% соответственно.

Пример 4.

Согласно предложенному способу материал с удаленным Са загружают непосредственно в печь с богатым Са материалом и углеродным восстановителем. Зона шлака в основном является мелилитом (могут также присутствовать похожие зоны). Полная скорость загрузки в печь составляет 23,7 т/ч и полная потребность во флюсах составляет 7,0 т/ч, где 7,0 т/ч (все флюсы) является первоначальным загружаемым материалом, отводимым в качестве побочного продукта из способа удаления Са. Электрическая мощность составляет 24 МВт (за исключением потерь). Потребление энергии составляет 3753 кВт на тонну горячего металла (за исключением потерь). Отношение шлака к металлу составляет 1,6. Выработка горячего металла составляет 6,5 т/ч и шлака 10 т/ч. Содержание V и Si в горячем металле составляет 8,8 и 3,3% соответственно.

Пример 5.

Согласно предложенному способу материал с удаленным Са загружают непосредственно в печь с богатым Са материалом, кварцем, оливином и углеродным восстановителем. Зона шлака в основном является мервинитом (могут также присутствовать похожие зоны). Полная скорость загрузки в печь составляет 31,8 т/ч и полная потребность во флюсах составляет 17 т/ч, где 12,9 т/ч является первоначальным загружаемым материалом, отводимым из способа удаления Са. Электрическая мощность составляет 30 МВт (за исключением потерь). Потребление энергии составляет 4489 кВт/т горячего металла (за исключением потерь). Отношение шлака к металлу составляет 2,3. Выработка горячего металла составляет 6,8 т/ч и шлака 16 т/ч. Содержание V и Si в горячем металле составляет 8,4 и 4,7% соответственно.

Пример 6

Согласно предложенному способу материал с удаленным Са загружают непосредственно в печь с доломитом, бокситом и углеродным восстановителем. Зона шлака в основном является шпинелью (могут также присутствовать похожие зоны). Полная скорость загрузки в печь составляет 35,2 т/ч и полная потребность во флюсах составляет 13,3 т/ч, где 0 т/ч является первоначальным загружаемым материалом, отводимым из способа удаления Са. Электрическая мощность составляет 35 МВт (за исключением потерь). Потребление энергии составляет 5314 кВт на тонну горячего металла (за исключением потерь). Отношение шлака к металлу составляет 2,3. Выработка горячего металла составляет 6,5 т/ч и шлака 15 т/ч. Содержание V и Si в горячем металле составляет 6,8 и 3,4% соответственно.

Пример 7.

Согласно предложенному способу материал с удаленным Са загружают непосредственно в печь с богатым Са материалом, доломитом, железными гранулами/железным концентратом и углеродным восстановителем. В данном примере Si в горячем металле разбавляют до 1,0% (скорость загрузки содержащего железо материала составляет 26 т/ч). Зона шлака в основном является мервинитом (могут также присутствовать похожие зоны). Полная скорость загрузки в печь составляет 59,8 т/ч, и полная потребность во флюсах составляет 11,0 т/ч, где 4 т/ч является первоначальным загружаемым материалом, отводимым из способа удаления Са. Электрическая мощность составляет 71 МВт (за исключением потерь). Потребление энергии составляет 2965 кВт на тонну горячего металла (за исключением потерь). Отношение шлака к металлу составляет 0,6. Выработка горячего металла составляет 23,9 т/ч и шлака 14 т/ч. Содержание V и Si в горячем металле составляет 2,4 и 1,0% соответственно.

Сравнительный пример 8.

Традиционный обжиг такого материала выполняют с помощью солевого обжига. Целью обжига является получение растворимого в воде соединения ванадия. Обычный загружаемый материал поступает из процесса плавки и обработки в конвертере и содержит очень небольшое количество кальция. Обычно в способе требуется менее 1% свободной извести в загружаемом материале. Количество соли, загружае-

мой в обжиг, пропорционально содержанию ванадия в загружаемом для обжига материале. Используемые в обжиге соли обычно представляют собой NaCl , Na_2CO_3 и Na_2SO_4 .

Содержащий кальций загружаемый материал не подходит для традиционного способа солевого обжига, так как высокая концентрация кальция вызывает образование содержащих ванадий соединений кальция, которые нерастворимы в последующем способе выщелачивания. Ванадий, который не выщелачивается, нельзя извлечь в способе выщелачивания. Соответственно, в присутствии кальция потери ванадия на последующей стадии выщелачивания являются слишком высокими для достижения окупаемого процесса.

Пример 9.

Согласно предложенному способу, когда обедненный кальцием материал подают на обжиг, содержание кальция является значительно более низким, и потери ванадия являются значительно более низкими. Было изучено, что со шлаком отношение кальция и ванадия составляет не более 0,42 в пересчете на CaO и V_2O_5 , соответственно, в последующем способе выщелачивания можно достичь извлечения ванадия, составляющего 93%. Этого отношения можно достичь с богатым кальцием загружаемым материалом, используемым в предшествующих примерах, когда 97 мас.% кальция удаляют на стадии удаления кальция.

Выводы.

Результаты примеров 1-7 приведены в таблице. Как видно, применение шлака с удаленным кальцием обеспечивает более низкие требования к мощности плавки и более низкий уровень Si в горячем металле. Кроме того, отношение шлака к металлу ниже при использовании шлака с удаленным кальцием

№	Требования к мощности плавки, МВт	Отношение шлак/металл	V в горячем металле, %	Si в горячем металле, %
1	48	4,4	8,1	10,9
2	52	4,6	7,5	9,6
3	67	5,8	7,1	9,0
4	24	1,6	8,8	3,3
5	30	2,3	8,4	4,7
6	35	2,3	8,8	3,4
7	71	0,6	2,4	1,0

Специалисту очевидно, что при развитии технологий идею изобретения можно реализовать на практике различными способами. Изобретение и его воплощения не ограничены описанными выше примерами, но могут изменяться в пределах объема охраны, выраженного формулой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения металла(ов) из богатого кальцием железосодержащего материала, включающий:

(а) выщелачивание кальция один или более раз из указанного богатого кальцием железосодержащего материала с получением обедненного кальцием железосодержащего материала; и

(б) проведение пирометаллургической обработки обедненного кальцием железосодержащего материала для извлечения металла(ов) из указанного обедненного кальцием железосодержащего материала, где богатый кальцием железосодержащий материал содержит по меньшей мере 20 мас.% кальция и где обедненный кальцием железосодержащий материал характеризуется тем, что из указанного богатого кальцием железосодержащего материала на стадии (а) удаляют от 60 до 99 мас.% кальция.

2. Способ по п.1, в котором богатый кальцием железосодержащий материал является шлаком, в частности шлаком, полученным в процессе "Линц-Донавиц" (ЛД-шлаком).

3. Способ по п.1 или 2, в котором богатый кальцием железосодержащий материал содержит по меньшей мере 25 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 30 мас.% кальция.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором богатый кальцием железосодержащий материал содержит по меньшей мере 5 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 10 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 15 мас.% железа.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором богатый кальцием железосодержащий материал дополнительно содержит ванадий.

6. Способ по п.5, в котором богатый кальцием железосодержащий материал содержит по меньшей мере 0,2 мас.%, предпочтительно 0,5 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 1 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 1,5 мас.% ванадия.

7. Способ по п.5 или 6, в котором ванадий и/или железо извлекают из богатого кальцием железосодержащего материала.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором пирометаллургическая обработка (б) является плавкой или обжигом.

9. Способ по п.8, в котором на стадии (б) обедненный кальцием железосодержащий материал подвергают плавке для извлечения металла(ов) из обедненного кальцием железосодержащего материала.

10. Способ по п.8, в котором на стадии (б) обедненный кальцием железосодержащий материал подвергают обжигу для извлечения металла(ов) из обедненного кальцием железосодержащего материала.

11. Способ по любому из пп.1-10, где способ дополнительно включает (d) барботирование газа, содержащего диоксид углерода, в богатый кальцием выщелачивающий раствор, полученный на стадии (a), для осаждения карбоната кальция и, тем самым, для удаления кальция из указанного богатого кальцием выщелачивающего раствора с получением регенерированного бедного кальцием выщелачивающего раствора, и (e) возвращение рециклом регенерированного бедного кальцием выщелачивающего раствора на стадию (a).

12. Способ по п.11, в котором перед стадией (d) богатый кальцием выщелачивающий раствор (c) сначала фильтруют для удаления остаточного богатого кальцием железосодержащего материала из указанного богатого кальцием выщелачивающего раствора.

13. Способ по любому из пп.1-12, в котором выщелачивающие растворы для выщелачивания кальция из содержащего кальций материала на стадии (a) выбирают из группы, состоящей из уксусной кислоты, азотной кислоты, пропионовой кислоты, водных растворов солей аммония, таких как водный раствор ацетата аммония ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), хлорида аммония (NH_4Cl) или нитрата аммония (NH_4NO_3).

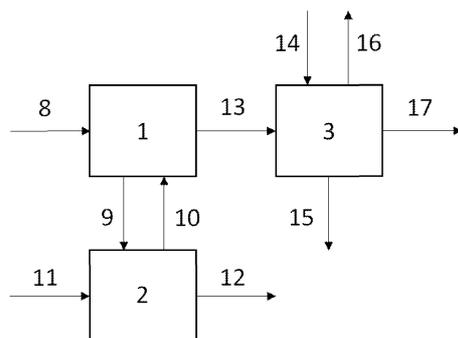
14. Способ по любому из пп.1-13, в котором количество кальция в обедненном кальцием железосодержащем материале составляет менее 20 мас.%, предпочтительно менее 15 мас.%, более предпочтительно менее 10 мас.%, наиболее предпочтительно менее 1 мас.%

15. Способ извлечения железа и ванадия из ЛД-шлака, содержащего по меньшей мере 20 мас.% кальция, включающий:

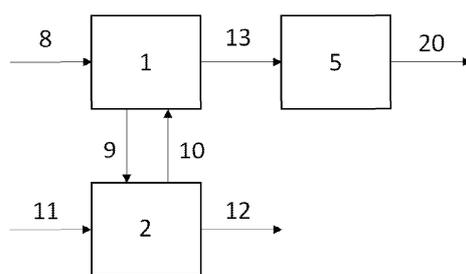
(0) обеспечение ЛД-шлака;

(i) выщелачивание кальция один или более раз из указанного ЛД-шлака с получением обедненного кальцием ЛД-шлака; и

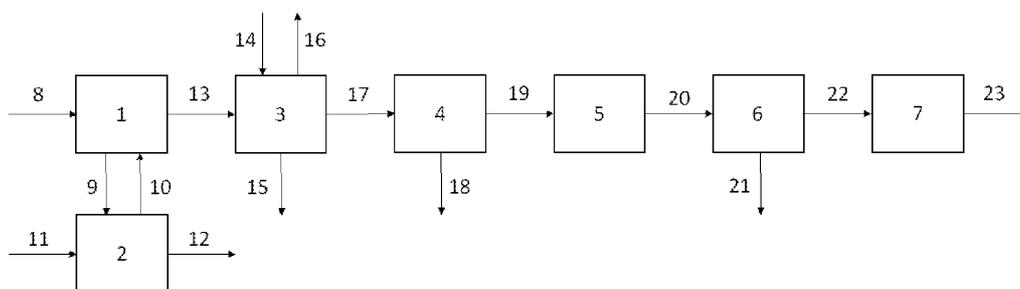
(ii) проведение пирометаллургической обработки обедненного кальцием ЛД-шлака для извлечения железа и ванадия из обедненного кальцием ЛД-шлака, и где обедненный кальцием ЛД-шлак характеризуется тем, что из указанного ЛД-шлака на стадии (i) удаляют от 60 до 99 мас.% кальция.



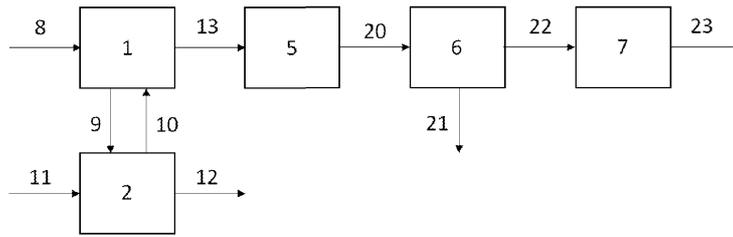
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

