

Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний університет»
Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний університет»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Нікіфорова Анна Юріївна

УДК 661.888.1: 66.061.34

ДИСЕРТАЦІЯ

«Одержання сполук ванадію із відпрацьованих каталізаторів виробництва
сірчаної кислоти»

05.17.01 – технологія неорганічних речовин

16 – Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук.
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне
джерело _____ А.Ю. Нікіфорова

Науковий керівник: Кожура Олег Вікторович, кандидат хімічних наук,
доцент

Дніпро – 2021

АНОТАЦІЯ

Нікіфорова А.Ю. Одержання сполук ванадію із відпрацьованих каталізаторів виробництва сірчаної кислоти. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 «Технологія неорганічних речовин» (16 – Хімічна та біоінженерія). – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, 2021.

Дисертаційну роботу присвячено дослідженню процесів комплексної переробки відпрацьованих ванадієвих каталізаторів (ВВК) виробництва сірчаної кислоти. У роботі розглянуті фізико-хімічні закономірності процесів вилуговування сполук ванадію з ВВК з використанням розчинів сірчаної кислоти різної концентрації та з додаванням гідроген пероксиду і водних розчинів сульфур(IV) оксиду. Досліджені процеси очищення розчинів вилуговування від арсену та феруму, виділення сполук ванадію і інших компонентів з розчину.

Ванадій широко використовується промисловістю і його споживання з первинних джерел в світі активно зростає. Основну масу ванадію до 85% споживає металургія у якості легуючого компоненту, який вводять в сталь у вигляді ферованадію.

Щороку металургійна промисловість України споживає до 5000 т ферованадію, до 50 т пентаоксиду ванадію у складі різноманітних ванадієвих каталізаторів та у якості інгібіторів корозії використовує хімічна промисловість.

Власні розвідані ванадієві руди України бідні і, з екологічних та економічних причин, їх переробка не проводиться. В таких умовах важливе значення отримують процеси вилучення ванадію із вторинної сировини, промислових відходів та напівпродуктів переробки руд інших металів.

Відпрацьовані ванадієві каталізатори окиснення сірчистого газу в технології синтезу сірчаної кислоти є прикладом продукту, який після втрати своїх споживчих якостей з одного боку створює значний тиск на навколишнє середовище, а з іншого – є джерелом кількох цінних компонентів. Вміст ванадію

у ВВК на порядок більше ніж у рудній сировині і сягає 3–3,6%. Зростаюче екологічне навантаження та підвищення вимог законодавства у сфері поховання твердих промислових відходів спонукають підприємства та уряди до пошуку способів переробки відпрацьованих каталізаторів. Рентабельність процесів витягу ванадію із цієї сировини доволі низька, а приклади промислової реалізації процесу поодинокі, однак екологічні чинники стають дедалі потужнішим стимулом до переробки цього матеріалу на противагу його захороненню.

При переробці ВВК використовують тільки гідрометалургійні схеми, оскільки багатокомпонентність матеріалу і недостатня селективність пірометалургійних процесів не дозволяють отримати ванадієві продукти задовільної якості.

Аналіз літературних даних вказує на достатньо ретельне опрацювання окремих стадій гідрометалургійної переробки ванадієвої сировини, в той же час, вирішення проблеми комплексної переробки ВВК було метою лише одиничних робіт. У зв'язку зі складністю запропонованих рішень, практичного застосування їх результати не знайшли.

Важливим елементом схеми переробки ванадійвмістної сировини є операція вилуговування, яка може здійснюватися шляхами, що передбачають водне або кислотне вилуговування чотирьох і п'ятивалентного ванадію та вилуговування з використанням речовин-комплексоутворювачів, лужне вилуговування ванадію(V) у присутності окисників, а також відновне вилуговування ванадію(IV) у кислих середовищах.

Кислотне вилуговування є більш привабливим з точки зору витрати реагентів, можливості повторного використання оборотних розчинів і спрощення процесу переробки сольових компонентів ВВК.

Дослідження проводили з використанням відпрацьованих ванадієвих каталізаторів наступних марок: сульфованадат-діатомітова контактна маса (СВД, СВД-КДК) та basf-04-111.

Носієм в каталізаторі є аморфний SiO_2 (50-54%), сумарний вміст сульфатів лужних металів складає 22-28%. Зразки каталізаторів марки СВД містять, в

основному, сульфати калію; в низькотемпературних каталізаторах частина сульфату калію заміщена сульфатом рубідію. Вміст ванадію в перерахунку на пентаоксид коливається у вузьких межах – 6,9-7,6 %. Крім того, ВБК містять домішки феруму (0,7-1,6%) та арсену (0,08-1,1%).

Досліджені процеси вилуговування ВБК в розчинах сірчаної кислоти та її сумішах з H_2O_2 та водними розчинами сульфур(IV) оксиду (SO_2).

При вилуговуванні розчинами сірчаної кислоти збільшення концентрації H_2SO_4 в діапазоні від 20 до 100 г/л, зменшення температури від 50 до 20°C та зменшення співвідношення Т:Р від 1:3 до 1:5 сприяють вилученню ванадію(V). Із каталізатора СВД-КДК вилучення ванадію (55-60%) суттєво нижчі ніж з каталізатора СВД (95%), оскільки розчинність подвійних сульфатів рубідію та ванадію(V) нижча, порівняно з калійними похідними.

Ванадій(V) утворює з гідроген пероксидом добре розчинні комплексні сполуки. Додавання гідроген пероксиду до розчину сірчаної кислоти підвищує ступінь вилучення ванадію із низькотемпературних ВБК. При концентрації сірчаної кислоти 24 г/л, мольному співвідношенні гідроген пероксиду до ванадію 1,8:1, 25°C, протягом 1,5 години вилучається до 95 % ванадію.

Вилучення ванадію з ВБК розчинами SO_2 у розбавленій сірчаній кислоті протягом 3 годин при $\text{pH}=0,7$, 50°C і мольному співвідношенні $\text{SO}_2/\text{V}=1,5$ досягає 99%. З каталізатора типу СВД вилуговування відбувається з дифузійним контролем. Згідно обраної кінетичної моделі ($k\tau=1/5(1-\alpha)^{-5/3}-1/4(1-\alpha)^{-4/3}+1/20$), швидкість вилучення ванадію визначається дифузією двох реагентів, іонів гідрогену та ванадилу, через шар нерозчинного продукту реакції. Встановлені уявні порядки процесу вилуговування ванадію, що склали 0,5 для іону гідрогену та -0,7 для іону ванадилу. Визначена умовна енергія активації (49,2 кДж/моль) не є типовою для дифузійних процесів і може бути пов'язана з відмінністю у проникності шару нерозчинних продуктів гідролізу піросульфатованадатів. Запропоноване загальне рівняння потоку відновного вилуговування ванадію(IV) з ВБК водними розчинами сульфур(IV) оксиду у розбавленій сірчаній кислоті:

$$\frac{dG}{dt} = -S_{\text{нов.кат.}} \cdot 9,57 \cdot 10^{(4-0,5pH)} \cdot e^{\frac{-59225}{T}} \cdot C(\text{VO}^{2+})^{-0,7}$$

Показано що, комплексоутворення ванадію(V) з H_2O_2 та відновлення його сульфур(IV) оксидом до ванадію(IV) підвищують ступінь вилучення ванадію. Порівняння даних по залишковому вмісту ванадію та арсену, показують, що відновне вилуговування дозволяє досягти концентрацій обох токсичних компонентів в носії каталізатора нижче рівнів ГДК.

Розчини отримані в результаті відновного вилуговування, містять цінні сульфати ванадилу та лужних металів, забруднені сполуками феруму(II) та арсену(III). Іони феруму(II) та арсену(III) можуть бути селективно окиснені гідроген пероксидом при $pH=2,0$ в присутності іонів ванадію(IV). Нейтралізація таких розчинів до $pH=2,8$ дозволяє осадити 80-90% арсену у вигляді суміші феруму(III) арсенату та гідроксиду, при зв'язуванні у осад 10-15% ванадію.

Подальше розділення ванадію і домішок феруму та арсену здійснювали в слаболужному середовищі, після переведення ванадію в п'ятивалентний стан. Для розчинів відновного вилуговування встановлені кінетичні параметри окиснення ванадію(IV) киснем у діапазоні $pH=8-9$ при нейтралізації розчинів гідроксидом кальцію. Гіпс, що напрацьовується у пульпі у процесі корегування її pH , інгібує процес окиснення, натомість, сполуки феруму(III) виступають каталізаторами процесу. Порядок реакції по ванадію та кисню - перший, по іонам феруму(III) 0,9, по іону гідрогену $-0,2$. Умовна енергія активації 61,8 кДж/моль відповідає кінетичному контролю. Отримано кінетичне рівняння процесу окиснення ванадію(IV):

$$-\frac{dC(V(IV))}{dt} = 1,4 \cdot 10^{(9+0,2pH)} \cdot e^{\frac{-7434}{T}} \cdot [V(IV)] \cdot [Fe(III)]^{0,9} \cdot pO_2$$

Термодинамічний аналіз рівноважної водної системи $\text{VO}_2^+ - \text{Ca}^{+2} - \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-}$ у діапазоні $pH=1,0-14,0$ для розчинів вилуговування ВВК показує, що в діапазоні $pH=7,0-7,5$ ванадій знаходиться в розчині у вигляді поліванадатів різної ступені конденсації. Утворення малорозчинного метаванадату кальцію не відбувається завдяки нижчій розчинності сульфату кальцію. Експериментальна перевірка в

діапазоні $\text{pH}=1,5-12,5$ при 60°C показала, що в слаболужному середовищі в діапазоні $\text{pH}=8,0-9,0$, сполуки ванадію переходять в розчин, а іони кальцію зв'язуються у гіпс. В цих же умовах відбувається осадження феруму та арсену до концентрацій у розчині $\leq 0,1\text{мг/л.}$, що дозволяє одночасно проводити процес окиснення ванадію(IV) та осадження домішок арсену та феруму.

З очищених розчинів вилуговування сполуки ванадію осаджували у вигляді ванадату кальцію і ванадату амонію з вилученням $>99\%$ та декаванадієвої кислоти з вилученням $97-99\%$. Після осадження та відокремлення ванадату кальцію, з фільтратів методом випаровування та кристалізації одержано сульфат калію та його суміші з іншими лужними металами – складовими ВВК. З концентрату на основі ванадату кальцію з вмістом ванадію 24% , шляхом алюмотермічного відновлення, при масовому співвідношенні $\text{V:Al}=1,0:1,1$, одержаний ферованадій марки ФВд50У0,3. З концентрату на основі ванадату амонію, після перекристалізації і прожарювання, одержаний V_2O_5 кваліфікації "ч.". З концентрату на основі декаванадієвої кислоти отримано технічний пентаоксид ванадію, що відповідає вимогам до сировини для виплавки ферованадію і пентаоксид ванадію марки "ч."

Розроблена технологічна схема отримання ванадієвого концентрату та сульфату калію з відпрацьованих ванадієвих каталізаторів сірчаноокислотного виробництва. В умовах ТОВ «МЕТАЛ СИНТЕЗ» (м. Запоріжжя) виконані успішні випробування способу отримання ванадієвого концентрату, ферованадію та сульфату калію з відпрацьованих ванадієвих каталізаторів синтезу сірчаної кислоти.

Ключові слова: *каталізатор, ванадій, сірчана кислота, вилуговування, вапно, арсен, ферованадій, пентаоксид ванадію.*

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ

1. Кукурузенко К. І. Вилучення ванадію з відпрацьованих каталізаторів синтезу сірчаної кислоти / К. І. Кукурузенко, А. Ю. Нікіфорова, О. О. Пасенко, О. В. Кожура // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – Т. 3. – С. 84–88.
2. Нікіфорова А. Ю. Вплив пероксиду водню на кислотне вилуговування ванадію з відпрацьованих каталізаторів / А. Ю. Нікіфорова, О. В. Кожура, О. О. Пасенко // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2015. – № 73. – С. 16–21.
3. Нікіфорова А. Ю. Вилучення ванадію та сульфатів лужних металів при переробці відпрацьованих каталізаторів / А. Ю. Нікіфорова, О. В. Кожура, О. О. Пасенко // Вісник НТУ ХП. Серія: «Нові рішення в сучасних технологіях». – 2015. – № 62 – С. 131–138.
4. Nikiforova A. Leaching of vanadium by sulfur dioxide from spent catalysts for sulfuric acid production / A. Nikiforova, O. Kozhura, O. Pasenko // Hydrometallurgy. – 2016. – Vol. 164. – P. 31–37.
5. Nikiforova A. Application of lime in two-stage purification of leaching solution of spent vanadium catalysts for sulfuric acid production / A. Nikiforova, O. Kozhura, O. Pasenko // Hydrometallurgy. – 2017. – Vol.172. – P. 51–59.
6. Пат. України 109750, МПК (2015.01), C01G 31/00, B01J 23/648. Спосіб вилучення ванадію з відпрацьованих каталізаторів синтезу сірчаної кислоти / А. Ю. Нікіфорова, О. В. Кожура, О. О.Пасенко; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – № а 2014 10178; заявл. 15.09.2014. опубл. 25.09.2015, Бюл. № 18. – 4 с.
7. Пат. України 114857 МПК (2017.01), C01D 1/32, C01G 28/00, C01G 31/00. Спосіб очищення від арсену ванадійвмісних розчинів, що містять сульфати лужних металів / О. В. Кожура, А. Ю. Нікіфорова, О. О. Пасенко; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. № а 2016 01509; заявл. 18.02.2016. опубл. 10.08.2017, Бюл. № 15. – 5 с.

8. Никифорова А. Ю. Утилизация компонентов отработанных ванадиевых катализаторов / А.Ю. Никифорова, О. В. Кожура, А. А. Пасенко // VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (24–26 квітня 2013 р.). – Дніпропетровськ, 2013. – С. 127.

9. Никифорова А. Ю. Переработка отработанных ванадиевых катализаторов сернокислого производства / А. Ю. Никифорова, К. И. Кукурузенко, А. А. Пасенко, О. В. Кожура // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (9–11 квітня 2014 р.). – Київ, 2014. – С. 51.

10. Кукурузенко К. И. Технология переработки отработанных ванадиевых катализаторов сернокислого производства / К. И. Кукурузенко, А. Ю. Никифорова, А. А. Пасенко, О. В. Кожура // Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії і хімічної технології» (20–21 листопада 2014 р.). – Київ, 2014. – С. 191–192.

11. Пасенко О. О. Вилучення ванадію з відпрацьованих каталізаторів синтезу сірчаної кислоти / О. О. Пасенко, А. Ю. Нікіфорова, К. І. Кукурузенко, О. В. Кожура // VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання (22–24 квітня 2014 р.). – Харків, 2014. – С. 74–75.

12. Никифорова А. Ю. Кинетические закономерности выщелачивания ванадия сернистым ангидридом / А.Ю. Никифорова, О. В. Кожура, А. А. Пасенко // VII Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (30 вересня – 2 жовтня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2014. – С. 37.

13. Никифорова А. Ю. Очистка ванадийсодержащих растворов от соединений мышьяка / А.Ю. Никифорова, А. А. Пасенко, О. В. Кожура // VII Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (30 вересня – 2 жовтня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – С. 123–124.

14. Нікіфорова А. Ю. Відновне вилуговування ванадію з відпрацьованих каталізаторів сірчаноокислотного виробництва / А. Ю. Нікіфорова, О. В. Кожура, О. О. Пасенко // VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (27–29 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – Т. 1. – С.45.

15. Федорчук И. Э. Применение извести для гидролитической очистки растворов выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов / И. Э. Федорчук, К. А. Концур, О. В. Кожура, А. Ю. Никифорова // Майбутній науковець: мат. всеукраїнської науково-практичної конференції (2 грудня 2016 р.). Сєверодонецьк, 2016 Ч. I. – С. 33–35.

ABSTRACT

Nikiforova A.Y. Obtaining of vanadium compounds from spent catalysts of sulfuric acid production.– The manuscript.

Dissertation for graduating degree of Candidate of Technical Science on the Speciality 05.17.01 «Technology of inorganic substance» (16 - Chemistry and Bioengineering). – The state higher educational institution “Ukrainian State University of Chemical Technology”, Dnipro, 2021.

The dissertation is devoted to research of processes of complex processing of the spent vanadium catalysts (SVC) of sulfuric acid production. The physicochemical regularities of leaching processes of vanadium compounds from SVC using solutions of sulfuric acid of different concentration and with the addition of hydrogen peroxide and sulfur dioxide are considered in the work. The processes of purification of leaching solutions from arsenic and iron, extraction of vanadium compounds and other components from the solution have been studied.

Vanadium is widely used in industry and its consumption from primary sources in the world is growing. The main part of vanadium up to 85% is consumed by metallurgy as an alloying component, which is added into the steel in the form of ferrovanadium.

Every year, the metallurgical industry of Ukraine consumes up to 5,000 tons of ferrovanadium, up to 50 tons of vanadium pentoxide in various vanadium catalysts and as corrosion inhibitors are used for the chemical industry.

Ukrainian vanadium ores are poor and, for environmental and economic reasons, are not processed. Under such conditions, the processes of extraction of vanadium from secondary raw materials, industrial waste and intermediate products of processing of ores of other metals become important.

Spent vanadium catalysts of sulfur dioxide oxidation in sulfuric acid synthesis technology are an example of a product that, after losing its consumer qualities, on the one hand creates significant pressure on the environment and on the other hand is a source of several valuable components. The content of vanadium in SVC higher than in ore raw materials and reaches 3–3,6%. The growing environmental load and increasing legal requirements for solid waste disposal induce businesses and governments to find ways to recycle used catalysts. The profitability of vanadium extraction processes from these raw materials is quite low, and examples of industrial implementation of the process are isolated, but environmental factors are becoming an increasingly powerful incentive to process this material as opposed to its disposal.

Only hydrometallurgical schemes are used in the processing of SVC, because the multicomponent material and low selectivity of pyrometallurgical processes do not allow to obtain vanadium products of satisfactory quality.

The analysis of the literature data indicates a rather careful study of the individual stages of hydrometallurgical processing of vanadium raw materials, at the same time, solving the problem of complex processing of SVC was an aim of only a few works. Due to the complexity of the proposed solutions, their results have not found practical application.

An important part of the scheme of processing of vanadium-containing raw materials is the leaching operation, which can be carried out by means of water or acid leaching of four and pentavalent vanadium and leaching with complexing agents, alkaline leaching of vanadium(V) in the presence of oxidants, as well as reductive leaching of vanadium(IV) in acidic solutions.

Acid leaching is more attractive in terms of reagent consumption, reusability of reversible solutions and simplification of the processing of saline components of SVC.

The studies were performed using spent vanadium catalysts of the following brands: sulfovanadate-diatomite contact mass (SVD, SVD-KDK) and basf-04-111.

The carrier in the catalyst is amorphous SiO_2 (50-54%), the total content of alkali metal sulfates is 22-28%. Samples of SVD catalysts contain mainly potassium sulfates; in low-temperature catalysts, part of the potassium sulfate is replaced by rubidium sulfate. The content of vanadium in terms of pentaoxide varies within narrow limits - 6.9-7.6%. In addition, SVC contain impurities of iron (0.7-1.6%) and arsenic (0.08-1.1%).

Leaching processes of SVC in solutions of sulfuric acid and its mixtures with H_2O_2 and water solutions of SO_2 have been studied.

When leaching with sulfuric acid solutions, increasing the concentration of the H_2SO_4 in the range from 20 to 100 g/l, reducing the temperature from 50 to 20°C and reducing the ratio of S:L from 1:3 to 1:5 allow to enlarge the extraction of vanadium(V). Extraction of vanadium from the SVD-KDK catalyst (55-60%) is significantly lower than from the SVD catalyst (95%), because the solubility of rubidium and vanadium(V) sulfates is lower compared to potassium and vanadium(V) sulfates.

Vanadium(V) forms with hydrogen peroxide well-soluble complex compounds. The addition of hydrogen peroxide to the sulfuric acid solution increases the degree of extraction of vanadium from low-temperature SVC. At a concentration of sulfuric acid of 24 g/l, molar ratio of peroxide to vanadium of 1,8:1, 25°C, up to 95% of vanadium will be extracted within 1,5 hour.

Extraction of vanadium from SVC reaches 99,0% with solutions of SO_2 in dilute sulfuric acid for 3 hours at pH=0,7, 50°C and a molar ratio of $\text{SO}_2/\text{V}=1,5$. From the SVD-type catalyst leaching occurs with diffusion control. According to the proposed kinetic model ($k\tau=1/5(1-\alpha)^{-5/3}-1/4(1-\alpha)^{-4/3}+1/20$), the rate of extraction of vanadium is determined by the diffusion of two reagents, hydrogen and vanadyl ions, through a layer of insoluble product of the reaction. The order of the reaction for hydrogen and vanadyl

ions are 0,5 and -0,7, respectively. The determined activation energy (49.2 kJ/mol) is not typical for diffusion processes and may be due to the difference in the permeability of the layer of insoluble hydrolysis products of pyrosulfovanadates. The general equation of the stream of reductive leaching of vanadium(IV) from SVC with solutions of sulfur(IV) oxide is offered:

$$\frac{dG}{dt} = -S_{\text{ноб.кам.}} \cdot 9,57 \cdot 10^{(4-0,5 pH)} \cdot e^{\frac{-59225}{T}} \cdot C(\text{VO}^{2+})^{-0,7}$$

It is shown that the complexation of vanadium(V) with H_2O_2 and its reduction with sulfur(IV) dioxide to vanadium(IV) increases the degree of extraction of vanadium. Comparison of the data on the residual content of vanadium and arsenic showed that only reductive leaching allows to achieve concentrations of both toxic components in the catalyst carrier below the MPC levels.

The solutions of valuable vanadyl and alkali metals sulfates, produced by reductive leaching, are contaminated with compounds of iron(II) and arsenic(III). Iron(II) and arsenic(III) ions can be selectively oxidized by hydrogen peroxide at $\text{pH}=2,0$ in the presence of vanadium(IV) ions. Neutralization of such solutions to $\text{pH}=2,8$ allows to precipitate and remove 80-90% arsenic in the form of iron(III) arsenate and hydroxide when precipitated 10-15% of vanadium.

Further separation of vanadium and iron and arsenic impurities was carried out in a slightly alkaline medium, after the oxidation of vanadium to a pentavalent state. For the solutions of reductive leaching, the kinetic parameters of the oxidation of vanadium(IV) by oxygen in the range of $\text{pH}=8-10$ with the neutralization of solutions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ were obtained. Gypsum, which is formed in the pulp in the process of adjusting its pH, inhibits the oxidation process, instead, iron(III) compounds act as catalysts for the process. The order of the reaction for vanadium and oxygen is the first, for the ions of iron(III) 0,9, for the ion of hydrogen -0,2. The activation energy of 61,8 kJ/mol corresponds to the kinetic control. The kinetic equation of the oxidation process of vanadium(IV) is obtained:

$$-\frac{dC(\text{V(IV)})}{dt} = 1,4 \cdot 10^{(9+0,2 pH)} \cdot e^{\frac{-7434}{T}} \cdot [\text{V(IV)}] \cdot [\text{Fe(III)}]^{0,9} \cdot p\text{O}_2$$

Thermodynamic analysis of the system $\text{VO}_2^+ - \text{Ca}^{+2} - \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-}$ for leaching solutions shows that in the range of pH from 7,0 to 7,5 vanadium is in solution in the form of polyvanadates. The formation of hard soluble calcium metavanadate does not occur due to the lower solubility of calcium sulfate. Experimental verification in the pH range from 1,5 to 12,5 at 60°C showed that in a slightly alkaline medium in the pH range 8,0-9,0, vanadium compounds go into solution, and calcium ions bind to gypsum. Under the same conditions, iron and arsenic are precipitated to concentrations in solution of $\leq 0,1$ mg/l, which allows to combine the oxidation process of vanadium(IV) with the process of arsenic and iron impurities precipitation.

From the purified leaching solutions, the vanadium compounds were precipitated as calcium vanadate and ammonium vanadate with a yield of >99% and decavanadic acid with a yield of 97-99%. After precipitation and separation of calcium vanadate, potassium sulfate and its mixtures with other alkali metals - components of SVC were obtained from the filtrates by evaporation and crystallization. From the concentrate based on calcium vanadate with a vanadium content of 24%, by aluminothermic reduction, at a mass ratio of V: Al=1:1,1, ferrovanadium brand ФВД 50Y0,3 was obtained. V_2O_5 with qualification "pur." were obtained from the concentrate based on ammonium vanadate. From the concentrate based on decavanadic acid, technical vanadium pentoxide was obtained, which meets the requirements of raw materials for smelting ferrovanadium and vanadium pentaoxide of the "pur." brand.

The technological scheme of obtaining vanadium concentrate and potassium sulfate from spent vanadium catalysts of sulfuric acid production is developed. In the conditions of LLC "METAL SYNTHESIS" (Zaporizhzhya) successful experimental-industrial trials of the method of obtaining vanadium concentrate, ferrovanadium and potassium sulfate from spent vanadium catalysts for sulfuric acid synthesis were performed.

Key words: *catalyst, vanadium, sulfuric acid, leaching, lime, arsenic, ferrovanadium, vanadium pentaoxide.*

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
ВСТУП	16
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД І ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ	22
1.1. Галузі застосування та сировинна база ванадію в Україні і світі	22
1.2. Сучасний стан питання переробки відпрацьованих ванадієвих каталізаторів виробництва сірчаної кислоти	23
1.3. Гідрометалургійні методи переробки відпрацьованих ванадієвих каталізаторів	26
1.3.1. Методи вилуговування ванадію з ВВК	26
1.3.2. Способи вилучення ванадію з розчинів	31
1.3.2.1. Екстракційне вилучення ванадію	31
1.3.2.2. Вилучення ванадію з розчинів іонним обміном	34
1.3.2.3. Методи осадження ванадію з розчинів	35
1.4. Промислові способи вилучення ванадію з відпрацьованих ванадієвих каталізаторів	37
1.5. Методи вилучення арсену з технологічних розчинів	38
1.6. Постановка задачі досліджень	39
РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ СПОЛУКИ, МЕТОДИ ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	42
2.1. Вихідні сполуки та матеріали	42
2.2. Методи аналізу вихідних матеріалів та продуктів їх переробки	42
2.3. Експериментальні установки і методики проведення експериментів	45
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ВИЛУГОВУВАННЯ ВВК РОЗЧИНАМИ СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ	49
3.1. Склад та технологічні характеристики ВВК виробництва сірчаної кислоти	49
3.2. Дослідження закономірностей вилуговування ВВК розчинами сірчаної кислоти	52

3.3. Дослідження впливу гідроген пероксиду на показники вилуговування ВВК розчинами сірчаної кислоти	58
3.4. Вилуговування ВВК розчинами сульфур(IV) оксиду у розбавленій сірчаній кислоті	66
РОЗДІЛ 4. ОЧИЩЕННЯ РОЗЧИНІВ ВИЛУГОВУВАННЯ ВВК ВІД ДОМІШОК ТА ОСАДЖЕННЯ ВАНАДІЄВИХ КОНЦЕНТРАТИВ	82
4.1. Закономірності співосадження феруму(III) та арсену(V) із слабокислих розчинів ванадію(IV)	83
4.2. Дослідження процесів нейтралізації кислих розчинів ванадію(V) вапняним молоком у присутності сульфатів лужних металів	92
4.3. Дослідження кінетики окиснення ванадію(IV) киснем в слаболужних середовищах	100
4.4. Осадження сполук ванадію з очищених розчинів вилуговування	111
4.4.1. Осадження ванадату кальцію	112
4.4.2. Осадження ванадату амонію	115
4.4.3. Осадження декаванадієвої кислоти	116
РОЗДІЛ 5. ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ВАНАДІЄВИХ КАТАЛІЗАТОРІВ	
КОНВЕРСІЇ СУЛЬФУР(IV) ОКСИДУ	119
5.1. Дільниця попередньої підготовки ВВК до вилуговування	120
5.2. Дільниця вилуговування ВВК	122
5.3. Дільниця осадження суміші ферму(III) гідроксиду та арсенату	124
5.4. Дільниця очищення розчину вилуговування та знезараження гіпсу	126
5.5. Дільниця осадження ванадату кальцію	131
5.6. Дільниця одержання сульфату калію	133
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	136
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	138
ДОДАТОК А. Список праць, опублікованих за результатами дисертації	154
ДОДАТОК Б. Акт випробовувань	157

ВСТУП

Актуальність теми.

Промисловість України імпортує близько 5000 т/рік ванадію у вигляді ферованадію для легування сталей та близько 50 т/рік пентаоксиду ванадію для потреб хімічної галузі. Власні ванадієві руди України є бідними тому, з екологічних та економічних міркувань, їх переробка відсутня. В таких умовах стратегічне значення для вітчизняної промисловості набувають технології одержання ванадію із вторинної сировини: золи теплових електростанцій, відходів титанового, глиноземного і ферованадієвого виробництва, відпрацьованих каталізаторів синтезу сірчаної кислоти тощо. Переробка таких відходів не вимагає енерговитратних операцій видобутку і збагачення, а вміст ванадію в них у десятки разів перевищує вміст у сировині природного походження.

Хімічна промисловість України виробляє значні об'єми сірчаної кислоти з використанням для конверсії SO_2 ванадієвих каталізаторів. Після відпрацювання ці каталізатори, що містять до 7% мас. V_2O_5 , є джерелом дефіцитного ванадію, промоторів каталітичної активності на основі сульфатів лужних металів, а також носія, яким виступають кристобаліти із розвиненою поверхнею. Елементний склад та пористість природних діатомітів окремих родовищ робить їх незамінними для нанесення активної каталітичної маси із твердих розчинів пентаоксиду ванадію у піросульфаті калію при формуванні каталізаторів конверсії SO_2 .

З іншого боку, відпрацьовані ванадієві каталізатори (ВВК) виробництва сірчаної кислоти в хімічній промисловості України є основним джерелом забруднення довкілля сполуками ванадію. При складуванні, переробці чи похованні ВВК виникає значна екологічна небезпека потрапляння піросульфатів лужних металів у навколишнє середовище. Крім основних компонентів, які мають економічну цінність, каталізатори часто містять домішки високотоксичного арсену. Присутність сполук арсену в носії каталізатора нівелює його цінність та перетворює кристобаліти у токсичний відхід.

Внаслідок високої токсичності складових ВВК, жорстких екологічних вимог до поховання забруднених ванадієм і арсеном відходів та через відсутність в Україні раціональної технології утилізації ВВК, підприємства змушені зберігати подібні відходи на власних складах. Натепер в Україні вже накопичено від 3 до 5 тисяч тонн токсичних ванадійвмісних відходів з щорічним приростом близько 300 тонн.

Задача безпечної утилізації ВВК може бути вирішена за рахунок створення технології, яка забезпечить комплексну переробку усіх складових при достатній економічній ефективності. На даний час такі промислово впроваджені технології в Україні відсутні.

Таким чином, розробка технології комплексної переробки ВВК синтезу сірчаної кислоти, яка вирішить завдання розширення сировинної бази ванадію і зниження екологічного навантаження на довкілля є актуальною.

Мета та задачі дослідження.

Метою дисертаційної роботи є розробка технології комплексної переробки ВВК виробництва сірчаної кислоти з одержанням сполук ванадію і знешкодженням токсичних домішок.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі завдання:

1. На основі хімічного та фазового складу сировини підібрати реагенти та визначити вплив їх концентрацій, температури, співвідношення рідкої та твердої фази на ступінь вилуговування ванадію з відпрацьованих каталізаторів виробництва сірчаної кислоти.

2. Запропонувати шляхи очищення розчинів вилуговування від домішок. Дослідити вплив основних технологічних параметрів на повноту осадження сполук арсену. Встановити умови максимального вилучення домішок із технологічних розчинів.

3. Дослідити процеси підготовки розчинів до виділення із них сполук ванадію та супутніх сульфатів лужних металів. Встановити залишкову концентрацію ванадію в розчинах вилуговування після осадження сполук ванадію та їх концентратів.

4. Розробити принципову технологічну схему комплексної переробки ВВК та здійснити економічну оцінку запропонованої технології.

Об'єкт досліджень – фізико-хімічні процеси переробки відпрацьованих ванадієвих каталізаторів виробництва сірчаної кислоти.

Предмет досліджень – закономірності процесів вилуговування, розділення, осадження цінних компонентів та домішок при переробці відпрацьованих ванадієвих каталізаторів виробництва сірчаної кислоти.

Наукова новизна отриманих результатів.

- Запропонована кінетична модель ($k\tau = 1/5(1-\alpha)^{-5/3} - 1/4(1-\alpha)^{-4/3} + 1/20$) відновного вилуговування ванадію з відпрацьованих ванадієвих каталізаторів водними розчинами сірчаної кислоти та сульфур(IV) оксиду. Показано, що згідно обраної кінетичної моделі швидкість вилучення ванадію визначається дифузією двох реагентів через шар нерозчинного продукту реакції. Визначені уявні порядки реакції по іону гідрогену та ванадил-катіону, які склали 0,5 та -0,7, відповідно. Розраховано умовну енергію активації 49,2 кДж/моль.

- Показано, що іони феруму(II) та арсену(III) можуть бути селективно окиснені гідроген пероксидом при $\text{pH}=2$ в присутності іонів ванадію(IV). Після селективного окиснення феруму(II) та арсену(III), нейтралізація розчинів ванадію(IV) до $\text{pH}=2,8$ дозволяє осадити і вивести до 80-90% арсену у вигляді суміші рентгеноаморфних феруму(III) арсенату та гідроксиду зі зв'язуванням у осад до 10-15% ванадію.

- На основі термодинамічних розрахунків та експериментальних даних встановлено, що в присутності сульфатів лужних металів використання вапна для нейтралізації розчинів відновного вилуговування ВВК в діапазоні $\text{pH}=8,0-9,0$ при 60°C не супроводжується утворенням нерозчинних ванадатів кальцію. Нейтралізація вапном дозволяє досягти вилучення із розчинів арсенат-іонів до рівнів нижче ГДК.

- Встановлено кінетичні параметри окиснення ванадію(IV) киснем в розчинах вилуговування ВВК при $\text{pH}=8,0-9,0$ в присутності гідроксиду кальцію. Показано, що гіпс інгібує процес окиснення ванадію(IV), а сполуки феруму(III)

виступають каталізаторами процесу. Уявний порядок реакції по ванадію та кисню - перший, по іонам феруму(III) 0,9, по іону гідрогену $-0,2$. Умовна енергія активації 61,8 кДж/моль відповідає кінетичному контролю процесу.

Методи досліджень – в процесі виконання експериментальних досліджень було використано: об'ємні методи аналізу для визначення вмісту ванадію та сульфатів в розчинах, вихідній сировині та продуктах переробки ВБК; фотометричні методи для визначення вмісту арсену в розчинах, вихідній сировині, відходах та в нерозчинному залишку вилуговування; рентгенофазовий аналіз для встановлення фазового складу сировини та ванадієвих концентратів; спектрофотометричний аналіз ванадійовмісних розчинів; атомно-абсорбційний метод визначення концентрацій іонів металів та феруму в сировині та водних розчинах; скануюча електронна мікроскопія для дослідження поверхневої структури ВБК; термодинамічні розрахунки для дослідження розчинності в системі $\text{VO}_2^+ - \text{Ca}^{+2} - \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-}$. Теоретичні розрахунки та статистичну обробку експериментальних даних здійснювали з використанням пакетів стандартних прикладних програм (MS Office, Statistica, OriginPro, Medusa-Hydra chemical equilibrium software).

Практичне значення одержаних результатів. На підставі теоретичних розрахунків і експериментальних досліджень розроблена технологія комплексної переробки відпрацьованих ванадієвих каталізаторів синтезу сірчаної кислоти. Розроблена технологія пройшла успішні дослідно-промислові випробування на ТОВ «МЕТАЛ СИНТЕЗ» (м. Запоріжжя). Одержані дослідні зразки концентрату на основі ванадату кальцію, діатоміту та сульфату калію. З концентратів алюмотермічним методом одержано ферованадій марки ФВд 50У0,3 (ГОСТ 27130-94, ISO 5451-80). Новизна запропонованої технології підтверджена патентами України.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України:

«Розробка наукових основ і нових технологій тонкого неорганічного синтезу, мінеральних добрив та ресурсозбереження» (2011–2015 рр. номер держреєстрації 0111U001123), «Розробка нових методів отримання мінеральних добрив, неорганічних наноматеріалів, рідкісноземельних елементів та переробка промислових відходів» (2016–2020 рр. номер держреєстрації 0111U001123), де дисертант був виконавцем.

Особистий внесок здобувача полягає в систематизації науково-технічної літератури за темою дисертаційної роботи, плануванні і виконанні експериментальних і теоретичних досліджень, аналізі отриманих результатів і формулюванні висновків, а також у здійсненні промислових випробувань. Постановка задачі, вибір об'єктів досліджень, інтерпретація і узагальнення отриманих результатів здійснювалися разом з науковим керівником, к.х.н., доц. Кожурою О.В.

Апробація результатів дисертації. Основні результати наукових досліджень обговорювали на наукових конференціях: VI, VII Міжнародних науково-технічних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, ДВНЗ УДХТУ 2013, 2015 р.р.); V Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, НТУУ «КПІ» 2014); Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми хімії і хімічної технології» (Київ, КНУ ім. Тараса Шевченка 2014); VI Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання" (Харків, Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна 2014); VII Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (Дніпропетровськ, ДВНЗ УДХТУ 2015 р.); Всеукраїнській науково-практичній конференції "Майбутній науковець" (Сєвєродонецьк, СХУ ім. Володимира Даля 2016).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 15 наукових праць, у тому числі 5 статей у наукових фахових виданнях, тези 8 доповідей наукових конференцій, 2 патенти України на винахід.

Структура дисертації та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, переліку використаної літератури та додатків. Повний обсяг дисертації становить 158 сторінок друкованого тексту, з них 137 сторінок основного тексту, 20 таблиць, 49 ілюстрацій, список використаних джерел (150 найменувань), 2 додатки.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД І ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

1.1. Галузі застосування та сировинна база ванадію в Україні і світі

Ванадій є рідкісним елементом, що має важливе народногосподарське значення і визначає якість сучасної металопродукції. Найбільшою мірою ванадій використовують в металургії в якості легуючої добавки при виробництві високоміцних конструкційних і швидкорізальних сталей. Важливими сферами його використання також є авіакосмічна і хімічна промисловість [1,2].

Чорна металургія споживає близько 90% ванадію, використовуючи його легуючі, розкислюючі і карбідоутворюючі властивості [3]. Ванадій входить до складу 1/3 усієї кількості марок легованих сталей, де використовується як легуючий і розкислюючий елемент [4]. Кольорова металургія використовує ванадій у виробництві сплавів на незалізній основі (міднованадієві сплави, ванадієві бронзи) [5].

Ванадій в світі виробляють з ванадійвміщуючого шлаку (68% від загального об'єму виробництва), ванадієвих руд (23%), нафтових відходів та інших вторинних матеріалів (9%). Основною сировиною для виробництва ванадієвої продукції є комплексні залізні руди, що містять ванадій, головним чином, -титаномагнетитові [6].

Лідерами по видобутку і запасам титаномагнетитових руд є ПАР, РФ і КНР. Запаси таких руд є також в Австралії, США, Канаді та інших країнах. Як правило, мінерали ванадію не утворюють достатньо багатих родовищ для того, щоб його видобуток був економічно ефективним, тому ванадій зазвичай добувають разом з іншими металами у якості супутнього або побічного продукту [7].

В Україні природні запаси з високим вмістом ванадію відсутні, а руда Керченського родовища, яка може бути потенційним джерелом цього металу, характеризується низьким вмістом основної речовини - оксиду ванадію(V) 0,14-0,17%, з підвищеним вмістом домішок арсену (0,11%), сірки (0,13%) і фосфору (близько 1%) [8]. На сьогодні Керченські родовища не переробляються, оскільки

існуючі технології не дозволяють селективно і ефективно видаляти ванадій, можуть призводити до забруднення навколишнього середовища і перевищення нормативних показників по шкідливим викидам.

Дефіцит ванадієвої продукції в Україні, як одного із основних елементів для легування сталі оцінюється в тисячі тонн, і практично основну кількість ферованадію Україна імпортує [9, 14].

В умовах обмеженості в Україні ванадійвміщуючих руд, і відсутності технології по вилученню з них ванадію, важливе значення набуває використання вторинних ресурсів. На сьогоднішній день в Україні накопичена значна кількість техногенних ванадійвміщуючих відходів, що складаються на території промислових підприємств. До ванадійвміщуючих відходів техногенного походження відносять: золи теплових електростанцій, шлами титанового і глиноземного виробництва, відходи ванадієвого і ферованадієвого виробництва, відпрацьовані каталізatori гідродесульфуризації та сірчаноокислотного виробництва інше [10, 11, 12]. Вміст ванадію в промислових відходах в перерахунку на V_2O_5 складає 2–15%, що в 10–100 раз перевищує його вміст в сировині природного походження. Витрати на переробку і виділення компонентів з таких відходів в 2–3 рази менше витрат на їх видобуток з мінеральної сировини [13].

1.2. Сучасний стан питання переробки відпрацьованих ванадієвих каталізаторів виробництва сірчаної кислоти

Серед джерел вторинної ванадієвої сировини важливе місце займають відпрацьовані каталізatori виробництва сірчаної кислоти. Щорічно в світі виробляють більше ніж 200 млн. тонн сірчаної кислоти, на які витрачається близько 40 тис. тонн каталізаторів [15]. ВВК в більшій мірі є вторинною сировиною, ніж техногенною, оскільки представляють собою не відходи виробництва (як шлаки, шлами, відвали та інше.), а виріб, що вийшов із ладу за рахунок втрати споживчих якостей. Час роботи каталізаторів сірчаноокислотного виробництва складає 1-2 роки. Дезактивація каталізаторів, в основному, пов'язана

з їх взаємодією з «контактними» отрутами, зниженням каталітичної активності, в результаті хімічних і фазових перетворень, що виникають з основними складовими каталізаторів, а саме: носієм і активним компонентом. Для каталізаторів, що працюють в системах спалювання сірки, основними «контактними» отрутами є надлишкові сульфати лужних металів та феруму, а в системах спалювання сульфідів феруму, додається арсен. Також, з часом починається необоротне зниження активності каталізатора внаслідок спікання його компонентів з утворенням неактивних сполук, що є нерозчинними у піросульфаті калію [16,17].

ВВК окиснення сірчастого газу є прикладом продукту, який після втрати своїх споживчих якостей, з одного боку створює значний тиск на оточуюче середовище, а з іншого - є джерелом декількох цінних компонентів. Складування ванадійвміщуючих промислових відходів, що становлять небезпеку для оточуючого середовища, пов'язане з вилученням земель під шламо- і хвостосховища, забрудненням поверхневих стоків і підземних вод, а також приземної атмосфери і ґрунтів токсичними компонентами, що поширюються на значні відстані і становлять серйозну екологічну небезпеку [18]. Рентабельність процесів вилучення ванадію із такої сировини доволі низька, а приклади промислової реалізації процесу одиничні, однак екологічні фактори стають все більш потужним стимулом до переробки цього матеріалу на противагу його похованню. Водночас, для забезпечення економічної привабливості технологій переробки ВВК, актуальним є питання комплексної утилізації цього відходу.

Кількість ВВК виробництва сірчаної кислоти в Україні щорічно досягає 300 т. Так, тільки на Сумському ВО «Хімпром» після сірчаноокислотного виробництва утворюється від 40 до 100т відходів відпрацьованих каталізаторів, що містять близько 3-6 т оксиду ванадію. Такі відходи накопичуються на територіях підприємств і в даний час не знаходять застосування для вторинного використання або вилучення цінних компонентів [19].

ВВК представляють собою інертний носій з розвиненою поверхнею, зазвичай природні або синтетичні кристобаліти, поверхня пор у яких вкрита

плавом піросульфатів і піросульфатованадатів калію, рубідію або цезію. Вміст ванадію в них коливається від 2,2 до 4% по металу, піросульфатів лужних металів досягає 30-35%, а кристобаліту - 45-55%. Крім того, ВВК містять домішки сульфату трьохвалентного феруму від 0,2 до 1,9% по металу і арсену - 10^{-4} -0,07%, іноді - до 1% [20, 21].

Різноманітність сировини та удосконалення технології виробництва кислоти зумовили використання різних типів ванадієвих каталізаторів [20].

Барій-алюміній-ванадієвий каталізатор (БАВ) відповідає формулі nV_2O_5 ; $12SiO_2$; $0,5Al_2O_3$; $2K_2O$; $3BaO$; $mKCl$ і містить, мас.частка,%: 8 V_2O_5 ; 11 K_2O ; 35 SiO_2 ; 28 BaO ; 4 Al_2O_3 ; 5 Cl і 8 інших сполук. БАВ – сольовий осаджений каталізатор, широко застосовується в сірчаноокислотній промисловості. Перед експлуатацією контактну масу насичують при високій температурі сульфур(IV) оксидом і тим самим активують. Каталізатор формують у вигляді білих гранул діаметром 5–6 мм і висотою 7–15 мм. Після обробки SO_2 гранули забарвлюються в кольори від жовтого до коричневого.

Сульфованадат-діатомітова контактна маса (СВД) містить, мас.частка,%: 6-7 V_2O_5 ; 9-10 K_2O ; 56-62 SiO_2 ; 2-3 CaO ; не більше 5 ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$); 18-19% - сульфатів (у перерахунку на SO_3). Каталізатор призначений для окиснення SO_2 . Його випускають у вигляді циліндричних гранул розміром $3,5 \times 8$ мм або у вигляді кілець з зовнішнім діаметром 10 мм, висотою 8 – 10 мм і внутрішнім діаметром 3,5 мм. СВД отримують сухим змішуванням компонентів – природного діатоміту з сульфо- або піросульфованадатом калію. СВД значно дешевше БАВ, механічно більш міцний, але за активністю дещо поступається останньому.

Сульфованадат на силікагелі (СВС) містить, мас.частка,%: 8 V_2O_5 ; 12 K_2O ; 55-60 SiO_2 ; менше 3 Al_2O_3 ; 10-15 - сульфати (у перерахунку на SO_3).

Каталізатори ІК 1-6 містять, мас.частка,%: 9 V_2O_5 ; 30 K_2SO_4 ; 55-60 SiO_2 .

Каталізатор киплячого шару (КС) містить, мас.частка,%: 7 V_2O_5 ; 7 K_2O ; 4-6 Al_2O_3 ; 55-60 SiO_2 ; 16% - сульфати (у перерахунку на SO_3). У процесі роботи він стирається і виноситься у вигляді пилу [22].

Аналогічні або близькі за складом марки каталізаторів випускають компанії США та західної Європи: basf-04-110, basf-04-111, basf-04-115, VK-38 (Haldor Topsoe), Cs-110, Lp-110 (Monsanto) [23].

У зв'язку з низькою селективністю пірометалургійних процесів, при переробці ВВК сірчаноокислотного виробництва використовують лише гідрометалургійні схеми, вони включають стадії вилуговування, хімічного осадження, екстракції або іонного обміну в різних їх поєднаннях [24, 25]. Однак, запропоновані рядом авторів технологічні схеми переробки ВВК або не вирішують задачі комплексної переробки сировини, або відрізняються низькою рентабельністю [26]. Значний вплив на можливість реалізації тих чи інших технологічних рішень чинить наявність в сировині макро домішок сірчаної кислоти, феруму і арсену.

Створення технології комплексної утилізації ВВК вимагає детального розгляду окремих стадій гідрометалургійної переробки з оцінкою переваг і недоліків кожної з них.

1.3. Гідрометалургійні методи переробки відпрацьованих ванадієвих каталізаторів

1.3.1. Методи вилуговування ванадію з ВВК

Утилізацію ВВК виробництва сірчаної кислоти проводять за напрямками, що включають кислотне, лужне вилуговування, а також вилуговування з використанням відновників або комплексоутворювачів [40, 41, 42].

При кислотному вилуговування силікатна основа каталізатора не розчиняється, процес можна проводити з одержанням розчинів сполук чотирьох- і п'ятивалентного ванадію.

В роботі [27] автори досліджували умови вилуговування ВВК сірчаноокислотного виробництва складу 3,5% V; 0,63% Ni; 7,9% Fe; 9,64% Si проводили в розчинах розбавленої сірчаної кислоти. Встановлено, що оптимальними умовами вилуговування каталізатора є співвідношення Т:Р=1:10,

температура 80°C , концентрація H_2SO_4 та час - 6 годин . Ступінь вилучення ванадію при вказаних параметрах склала 60%.

Автори [28] проводили вилуговування ванадію з каталізатора, що містив 5,5% V_2O_5 та 11,8% води. Використовували наступні типи кислот: сірчана кислота (50%), азотна кислота (65%), суміші сірчаної (50%) та азотної кислоти (65%) при масовому співвідношенні 2:1, а також суміші сірчаної (50%), азотної (65%), плавикової (40%) і хлорної кислот (70%) при масовому співвідношенні 57:28:6:9 ($T = 60^{\circ}\text{C}$, $T:P = 1:10$, час вилуговування - 30 хв). Результати по вилученню виявились близькими: для всіх експериментів ступінь вилучення ванадію склав 80-83%, окрім азотної кислоти, де показники вилуговування були гіршими (близько 50%).

В подальших дослідженнях концентрацію сірчаної кислоти змінювали в діапазоні від 5% до 92% при 60°C та $T:P=1:10$, вилуговування проводили протягом 30 хв. Одержані дані показали, що при концентрації кислоти вище 15% показники вилучення ванадію значно знижуються. Встановлено незначне збільшення ступеня вилуговування після підвищення температури до 80°C . Оптимальними параметрами вилуговування встановлено співвідношення $T:P=1:5$, температура 100°C , концентрація сірчаної кислоти 15. Досягнуто 96,6% ступеня вилуговування ванадію при його залишковій концентрації в нерозчинному носії не більше 0,187%.

В роботі [29] автори досліджували вилуговування розчинами сірчаної кислоти та запропонували для видалення ванадію з нерозчинної основи до рівнів 0,03 % мас. В роботі проведено трьохстадійне вилуговування при 25°C і $T:P=1:2,5$. Встановлено, що концентрація сірчаної кислоти повинна складати не менше 20 г/л. Визначено значення умовної енергії активації ($E_a=18,44$ кДж/моль), яке вказує на проходження процесу вилуговування ванадію з дифузійним контролем, внаслідок утворення на поверхні зерна погано розчинних декаванадатів феруму(III) [30, 31].

Покращення показників вилуговування п'ятивалентного ванадію в слабокислих розчинах можливе шляхом його зв'язування в комплексні сполуки.

В ряді робіт досліджено вилуговування ванадію, калію і феруму розчинами щавелевої [32, 33], лимонної кислоти [34] і карбаміду [35]. Згідно одержаних результатів, встановлено, що для каталізатора з розміром часточок 180-250 мкм, в разі використання 2% розчину щавелевої кислоти, оптимальний час вилуговування склав 4 години при 50°C, Т:Р=1:25, ступінь вилучення V, К і Fe близько 91%, 92% і 63%, відповідно. При використанні 40% розчину карбаміду можливо підвищити вилучення ванадію на 10% в порівнянні з водним вилуговуванням, ступені вилучення компонентів склали V, К і Fe 78%, 90% і 29%, відповідно, протягом 1 години при температурі 20°C, Т:Р=1:25. Використання 10% розчинів лимонної кислоти дозволило вилучити більш 90% ванадію і калію при 50°C, Т:Р=1:10, розмірі часточок ВВК менше 0,160 мм за 4 години.

Автори [36] для досліджень використовували частково дезактивований каталізатор складу(%):4,67 V₂O₅; 59,11 SiO₂; 4,96 K₂O; 3,36 Fe₂O₃, 3,66 Na₂O, 0.82 Al₂O₃. В якості вилуговувача розглядалась щавелева кислота (H₂C₂O₄). Встановлено, що при 25°C за 20 хв, при розмірі зерна каталізатора 0,13 мм, швидкості перемішування пульпи 600 об/хв. та стехіометричні кількості H₂C₂O₄ ступінь вилучення ванадію склав 86,3%.

Ще одним способом покращення показників вилучення ванадію на стадії вилуговування є використання відновників. При вилуговуванні ВВК з відновниками у кислому середовищі легко досягається кількісне вилучення ванадію у вигляді добре розчинних сполук ванадилу (VO²⁺). Основа каталізатора легко відмивається від залишкових кількостей ванадію, іонів домішок та солей промоторів.

В роботі [37] досліджені процеси вилуговування сполук ванадію з ВВК в розчинах, що містять відновники (Na₂S₂O₃, Na₂SO₃, N₂H₆SO₄, H₂C₂O₄), а також процеси катодного вилуговування ВВК. Дослідження процесів відновного вилуговування ВВК проводили при співвідношенні твердої і рідкої фаз Т:Р = 1:20. В розчинах, що містили гідразин і щавелеву кислоту, з ростом концентрації відновника від 0,05 до 1,0 моль/л спостерігали збільшення загальної розчинності ВВК на 3-4%. Утворення стійких оксалатних комплексів VO(C₂O₄)·2H₂O і

$\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ приводить до значного підвищення розчинності ванадію. Спостерігалось підвищення концентрації ванадію в розчині, в перерахунку на V_2O_5 , від 3,3 до 22,8 г/л при збільшенні концентрації щавелевої кислоти від 0,05 до 1,0 моль/л. Однак утворення стійких в кислих середовищах комплексних сполук ванадію(IV) ускладнює процес вилучення ванадію з розчинів вилуговування, тому використання щавелевої кислоти в якості відновника в процесі переробки відпрацьованих ванадієвих каталізаторів є недоцільним, оскільки при цьому для виділення сполук ванадію необхідні додаткові стадії і реагенти.

При використанні для вилуговування ВВК солей гідразонію спостерігається процес активного окиснення іонів N_2H_5^+ . Високі відновні властивості гідразину приводять до утворення в розчинах нестійких сполук V(II), які на повітрі швидко окиснюються до V(III) та V(IV). Збільшення концентрації сульфату гідразонію в розчині від 0,05 до 0,5 моль/л призводить до підвищення розчинності V_2O_5 в 4,5 рази і досягає 18,7 г/л. При подальшому збільшенні концентрації відновника, розчинність оксиду ванадію(V) не змінюється. Встановлено, що в 0,01 та 0,05 М розчинах $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ переважно утворюються сполуки V(III), а в 0,05 і 1,0 М розчинах - сполуки V(IV). Використання сульфату гідразонію в якості відновника в розчинах вилуговування дозволяє досягти найбільш високого ступеня вилучення сполук ванадію з ВВК в порівнянні з іншими відновниками. Однак через високу токсичність гідразину і його сполук, не рекомендується їх використання в промислових масштабах.

Введення $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в розчини вилуговування призводить до зменшення загальної розчинності ВВК, що можна пояснити протіканням процесу утворення сірки, відповідно до реакції:



Нестійкість тіосульфату натрію в кислих середовищах призводить до перевитрати реагентів і забрудненню твердого залишку побічним продуктом, що обумовлює недоцільність використання цього відновника в процесах вилуговування.

Сульфід натрію є найбільш привабливим відновником в процесі переробки ВВК, оскільки має невелику вартість і серед відновників, що досліджувались, є найбільш екологічно безпечним. При підвищенні концентрації відновника від 0,05 до 0,5 моль/л розчинність V_2O_5 збільшується від 2,3 до 6,3 г/л.

В роботі [38] використовували сульфід натрію для додаткового вилучення близько 20% ванадію з нерозчинної основи каталізатора після його лужного та водного вилуговування. Процес проводили при $T=25^{\circ}C$ $T:P=1:6$ та співвідношенні $Na_2SO_3/V_2O_5=10$ (мас.). При вказаних умовах вилуговування протягом 15 хв вилучали 99% ванадію.

Оскільки сполуки п'ятивалентного ванадію утворюють в нейтральних, слаболужних і лужних середовищах поліванадати різного ступеня конденсації, рядом авторів проведені дослідження лужного вилуговування ванадію з ВВК, перевага якого полягає в практично повному відокремленні ванадію від домішок полівалентних металів вже на першій стадії переробки.

В роботі [39] було встановлено, що кількісне вилучення ванадію досягалось при наступних умовах вилуговування: $100^{\circ}C$, розмір часточок ВВК 104 мкм, концентрація $NaOH$ 4 моль/л протягом 5 годин.

Автори [38] проводили дослідження на каталізаторі складу %: 2,6 V_2O_5 ; 1,0 Al_2O_3 ; 0,7 Fe_2O_3 ; 44,3 SiO_2 ; 2,1 Na_2O , 9,3 K_2O , 40 S. Встановлено, що при рН 12,5, співвідношенні $T:P$ 1:6 протягом 15 хв досягається 80% вилучення ванадію без наступного підвищення його концентрації в розчині.

В роботі [27] показано, що близько 95% ванадію переходить в розчин при концентрації $NaOH$ більше 3 моль/л, однак, в цих умовах також розчиняється багато кремнезему. При встановлених оптимальних умовах: $T:P=1:10$, концентрація $NaOH$ 3 моль/л, можна вилучити близько 80% ванадію протягом 2 годин.

При лужному вилуговуванні ВВК економічна доцільність вилучення сульфатів калію і рубідію практично втрачається через їх значне забруднення сульфатом натрію.

Кислотне вилуговування є найбільш привабливим з точки зору витрати реагентів, можливості повторного використання оборотних розчинів і спрощення процесу переробки сольових компонентів ВВК.

1.3.2. Способи вилучення ванадію з розчинів

Робота з ванадійвміщуючими розчинами, зводиться до методів сорбції, вибіркового осадження ванадію або екстракції [43]. Останні два методи використовують зазвичай при переробці порівняно багатих (10-200 г/л) за змістом ванадію розчинів.

1.3.2.1. Екстракційне вилучення ванадію

Найбільше значення при екстракційному виділенні має ванадій(V), який цілком стійкий в азотнокислих і сірчанокислих розчинах. У солянокислих розчинах необхідно враховувати часткове відновленням ванадію(V) хлорид-іоном до ванадію(IV) [44], що призводить до зниження коефіцієнтів розподілу. Екстрагуватися ванадій(V) може у вигляді катіонних, аніонних, мономерних або полімерних комплексів. Екстракцію ванадію(IV) здійснюють в його катіонній формі.

Екстракцію ванадію ді-(-2-етилгексил)фосфорною кислотою (Д2ЕГФК) можна вести з сульфатних, хлоридних і нітратних розчинів. Вилучення ванадію(IV) тим вище, чим вище рН вихідного розчину, для вилучення ванадію(V) у вузькому діапазоні кислотностей (рН 1,5-1,7) і в області високих концентрацій кислоти існують області максимальної екстракції [45,46]. У зв'язку з цим, Д2ЕГФК зазвичай застосовується як реагент для екстракції ванадію(IV), проводячи в більшості випадків операцію відновлення.

Застосування Д2ЕГФК з концентрацією більше 0,85 моль/л для екстракційного вилучення ванадію є недоцільним з огляду на низьку швидкості розшаровування фаз [47, 48], тому Д2ЕГФК зазвичай використовують з інертним розчинником, наприклад, гасом [51, 53]. Для підвищення ступеня вилучення ванадію також використовують суміші Д2ЕГФК зі спиртами (зокрема - октанолу і деканол) [49, 52] і трибутилфосфатом (ТБФ) [49, 50]. При екстракції ванадію(V) з

розчину з рН 1,5-1,7 коефіцієнт розподілу в разі застосування еквімолярної суміші Д2ЕГФК з ТБФ в 1,5 рази вище, ніж для відповідної концентрації однієї Д2ЕГФК, хоча розчин ТБФ практично не екстрагує ванадій(V).

Суанех 272 має подібну або гіршу екстракційну здатність по відношенню до ванадію при його вилученні з сірчаноокислих розчинів. Використання Д2ЕГФК і Суанех 272 в K^+ -формі веде до підвищення коефіцієнту розподілу ванадію на декілька порядків [54].

Загальним недоліком фосфорвміщуючих екстрагентів є забруднення кінцевого ванадієвого продукту фосфором через їх часткове розкладання, розчинення і механічне потрапляння тонкодиспергованих часточок екстрагенту в кінцевий продукт, що ускладнює його подальше застосування, а також значна сумісна екстракція феруму(III), одним із способів зниження якої є відновлення $Fe(III)$ до $Fe(II)$ [55].

Кисневмісні олігомери (октофор ОН, ДСБФ і фенофор БС) вилучають ванадій всього на 50% [56]. Максимальне вилучення ванадію спостерігалось в області рН 3,0-3,5.

LIX 63 є доступним промисловим і ефективним екстрагентом не тільки для екстракції ванадію(IV) з слабоокислих сульфатних розчинів при наявності таких домішок, як алюміній, кобальт, нікель і залізо. При рН=2,0 20% LIX 63 в Eххsol D80 при співвідношенні органічної і водної фази=1:1 і температурі 40°C екстрагує ванадій(IV) майже на 100%. Через незначну сумісну екстракцію феруму, процес рекомендовано вести при рН=1,2-1,5, інші домішки, крім молібдену, при даній температурі не екстрагується [57].

На відміну від LIX 63, при екстракції LIX 26 необхідний модифікатор, щоб запобігти утворенню третьої фази. LIX 26 має гірші екстракційні властивості, при оптимальних умовах 2% LIX 26 в гексані з добавкою 10% н-октанола ванадій(V) екстрагується на 60% [58].

Широко відомими ефективними аніонообмінними екстрагентами для вилучення ванадію з кислих розчинів є первинні, вторинні, третинні аміни та ЧАО: примін 81R, амберліт LA-2, ТОА, аламін 304, аламін 336, алікват 336. ТОА

екстрагує ванадій(V) в області рН 3,5-3,8 при коефіцієнті розподілу (K_p) ~ 1000 в сульфатних, ~ 700 в хлоридних, ~ 100 в нітратних розчинах. Для вилучення ванадію з органічної фази досить 2-3 ступенів реекстракції аміачними розчинами [59, 60]. Незважаючи на задовільні показники екстракційного вилучення, недоліком використання ТОА є можливість утворення другої органічної фази навіть при використанні модифікаторів і недостатня селективність до основних домішок, присутніх в технологічних розчинах.

Примін 81R, що представляє собою первинний аліфатичний амін, також розглядають як ефективний промисловий екстрагент при екстракції ванадію з сульфатних розчинів. У більшості випадків екстрагент використовують в суміші з модифікатором (ізодеканолом) і розріджувачем (гасом). Екстракцію проводять з розчину з рН $< 4,5$. З ростом концентрації ванадію в вихідному розчині, коефіцієнт розподілу збільшується. При оптимальних умовах екстракції, коефіцієнт розподілу ванадію сягає 130. При переробці технологічних розчинів з використанням даного екстрагенту отриманий пентаоксид ванадію з чистотою 99% [61]. Для реекстракції запропоновано використовувати розчини аміаку концентрацією 2 моль/л.

Нейтральні екстрагенти широко застосовуються для вилучення ванадію(V) з кислих середовищ. Зі збільшенням основності екстрагента збільшується його екстракційна здатність до ванадію, що узгоджується з рядом: складні ефіри > спирти > кетони > прості ефіри [62]. ТБФ досить ефективно, екстрагує ванадій(V) з сильноокислих хлоридних розчинів, ванадій(IV) практично не екстрагується з розчинів у всьому діапазоні кислотностей [63]. У сірчаноокислих розчинах застосовують лише суміші екстрагентів з ТБФ. При використанні ТБФ має місце недостатня селективність екстракції по відношенню до ванадію, що негативно позначається на чистоті продукту. При цьому екстракцію ведуть з сильноокислих розчинів ванадію, що призводить до підвищеної витрати кислоти і необхідності подальшої утилізації розчинів. ТБФ, як і Д2ЕГФК і Суанех, забруднює ванадій фосфором.

Відомий спосіб отримання ванадію з кислих розчинів [64], що включає екстракцію з 1-12 моль/л сірчано-кислих розчинів ванадію(V) аліфатичними спиртами протягом 10 хвилин при температурі 20°C і водну реекстракцію ванадію(V). В якості аліфатичних спиртів використовують н-бутиловий, н-аміловий, н-октиловий, н-додециловий спирти, а також третинний аміловий спирт. Максимальне вилучення ванадію(V) не перевищує 90%, процес супроводжується підвищеною витратою кислоти і внаслідок її сумісної екстракції забрудненням реекстракта і, відповідно, кінцевого продукту. З водних розчинів, що мають концентрацію $\text{H}_2\text{SO}_4 > 1$ моль/л екстрагується сульфат ванадилу за сольватним механізмом.

Таким чином, для екстракції ванадію з розчинів застосовують різні класи екстрагентів, проте, кожен з них володіє тим чи іншим недоліком: або забезпечує недостатній ступінь вилучення, приводячи до багатостадійності процесу, або є недостатньо селективним і не дозволяє отримати високочисті сполуки ванадію без додаткових операцій, може призводити до великої витрати реагентів, необхідності утилізації відхідних розчинів, або пов'язаний зі значним здороженням процесу переробки.

1.3.2.2. Вилучення ванадію з розчинів іонним обміном

Для вилучення і концентрування ванадію при переробці його бідних (<1-5 г/л) розчинів кращими є сорбційні технології.

Ванадій(V) в основному сорбують аніонообмінними смолами [65, 66, 70]. Як правило, кінетика сорбції ванадію(V) з розчинів сповільнена, що обумовлено його знаходженням у вигляді порівняно великих полімерних комплексів. Для сорбції ванадію(V) частіше використовують сильноосновні аніоніти. При цьому існують два максимуми сорбції - при $\text{pH} \sim 2$ і при $\text{pH} 6-8$ [67]. Сорбція проходить як з сірчано-кислих, так і соляно-кислих розчинів. Більшість супутніх елементів залишається в розчині. Десорбцію ванадію проводять розчинами сірчаної або соляної кислот з концентрацією 1 моль/л. Таким чином, із стоків з концентрацією пентаоксиду ванадію 0,3г/л отримують розчини з концентрацією до 20 г/л.

Для зменшення кінетичних ускладнень в сорбційних процесах можуть бути використані макропористі іоніти, наприклад, середньоосновний аніоніт ВП-1п, амфоліт ВПК. Встановлено, що висока (більше 99%) ступінь вилучення ванадію з сірчаноокислих розчинів досягається при рН 2,5-4,0. Десорбція ванадію може бути проведена водними розчинами аміаку (10%-ним розчином). Елюювання ванадію з аніоніту ВП-1-АП покращується при додаванні в аміачні розчини мінеральних солей, зокрема сульфату амонію або хлориду натрію, але при цьому може відбуватися випадіння кристалів NH_4VO_3 .

Десорбція ванадію 10%-ним розчином гідроксиду натрію забезпечує отримання товарної фракції в кількості 1,5-2,0 об'єму від об'єму смоли з вмістом ванадію 4-5 г/л. Залишкова ємність смоли становить 1,0 мг/г при початковій 31 мг/г, час десорбції - 7-10 г.

Для вилучення ванадію в аніонній формі з розчинів гідрометалургійної переробки використовували аніоніти АВ-16Т, АВ-17, ЄДС-10П [68]. Досліджено сорбцію ванадію аніонітами АВ-17, Еде-10П, ВП-1П з розчинів бікарбонатного вилуговування [66, 69]. Показана можливість іонообмінної сорбції ванадію з концентрованих розчинів в присутності хлориду натрію.

Сорбційна технологія отримання чистого пентаоксиду ванадію з розчинів вилуговування відпрацьованих ванадієвих каталізаторів передбачає стадію підготовки розчинів до сорбції - обробку їх CaCO_3 до рН 2-2,5, потім окислення чотирьохвалентного ванадію до п'ятивалентного і сорбцію ванадію на аніоніті [69]. Найбільш ефективним елюентом ванадію з аніоніти АМ-п є суміш аміаку з нітратом амонію. З десорбату шляхом кристалізації отримують метаванадат, після прожарювання останнього - чистий пентаоксид ванадію. Технологія була впроваджена на ПО «Востокредмет» (Таджикистан).

1.3.2.3. Методи осадження ванадію з розчинів

Для виділення ванадію з розчинів запропоновано ряд методів осадження його у вигляді гідратованих оксидів та солей. Найбільше розповсюдження одержало виділення ванадію у вигляді гідратованого пентаоксиду ванадію,

гідроксиду чотирьохвалентного ванадію, ванадату кальцію, ванадату феруму, ванадату амонію.

З розчинів, що містять близько 20 г/л V_2O_5 , доцільно вилучати гідратований пентаоксид ванадію, як сполуку з високим вмістом V_2O_5 . З більш бідних розчинів раціонально осаджувати малорозчинні ванадати. Оптимальні умови кислотності для виділення ванадію з розчинів, що містять більше 20 г/л V_2O_5 , знаходяться в діапазоні 0,05-0,14 н. В процесі гідролізу безперервно змінюється кислотність, тому необхідно постійно регулювати рН розчину шляхом додавання лугу. Після додавання лугу розчин нагрівають і витримують 2-4 год. при 95°C. При дотриманні оптимальних умов, із розчинів, що містять більше 20 г/л V_2O_5 , може бути осаджено до 98% V_2O_5 [73, 149].

В разі переробки бідних по ванадію розчинів, найбільша повнота виділення ванадію з розчинів досягається при його осадженні у вигляді ванадату кальцію. В якості осаджувача можливе використання вапнякового молока, $CaCl_2$, сухого вапна або пасти. Осадження проводять при нагріванні до 90°C. Повнота осадження ванадію складає 99,6-99,7 %. Осад може бути забруднений домішками $CaSO_4$, $CaSiO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$ [76, 80, 149].

Осадження ванадатів феруму для виплавки ферованадію проводять з розчинів, що містять не менше 20 г/л V_2O_5 . При осадженні ванадію з менш концентрованих розчинів, отримують проміжні продукти, що вимагають подальшої переробки. В таких випадках проводять осадження ванадатів феруму з метою концентрування ванадію. Для цих випадків використовують залізний купорос. При додаванні іонів $Fe(II)$ в сірчаноокислий ванадієвий розчин, частина ванадію відновлюється до VO^{2+} . Одержані осади представляють собою суміш ванадатів $Fe(II)$ та $Fe(III)$, гідратованого VO_2 і $Fe(OH)_2$. Ступінь осадження ванадію складає 99-100% [72, 77, 78, 149].

Ванадат амонію осаджують хлоридом амонію з лужних розчинів. Розчинність NH_4VO_3 зменшується з підвищенням надлишку NH_4Cl в розчині. При концентрації 85-100 г/л NH_4Cl осадження ванадію практично повне. Після прожарювання NH_4VO_3 одержують чистий V_2O_5 , що може бути використаний у

виробництві каталізаторів, чистого металу та сплавів. При значному надлишку NH_4Cl в маточних розчинах, його регенерують: розчини упарюють, хлорид амонію кристалізують та використовують повторно [71, 74, 75, 79, 149].

1.4. Промислові способи вилучення ванадію з відпрацьованих ванадієвих каталізаторів

Запропоновано декілька гідрометалургійних схем технологій переробки ВВК, частину з яких випробувано у напівпромисловому масштабі [81, 82, 83].

Запропонована технологія [81] передбачає перше вилуговування 2М H_2SO_4 при 105-110°C і три водних промивки нерозчинного носія. Після сушки при 200°C та прожарювання при 600°C носій повертається у виробництво свіжого каталізатора. Ванадійвміщуючі кислі розчини нейтралізують аміаком до $\text{pH}=2,8$ для проведення цементації миш'яку на мідній стружці. Очищений розчин нейтралізують аміаком до $\text{pH}=8,5$, окислюють ванадій гідроген пероксидом і при температурі 90°C осаджують первинний концентрат, який після сушки і прожарювання містить 40% V_2O_5 . Його кип'ятять з водою при $\text{P:T}=2$ протягом 1 години, двічі промивають і сушать. Готовий продукт містить 90% пентаоксиду ванадію. Така технологія виявилась нерентабельною, хоча і дозволяє одержувати достатньо чисті продукти. Сульфат калію і амонію, що утворюються, придатні для використання лише в якості добрив.

Згідно даних [82], були випробувані ще дві технології. Технологія, що була запропонована ЦНДІЧермет, дозволяє вилучити 50-65% ванадію. Вона передбачає відновне вилуговування в присутності металічного феруму, осадження чотирьохвалентного ванадію лугом або аміаком, окиснення ванадію гідроген пероксидом в пульпі, очищення від домішок, гідролітичне осадження пентаоксиду ванадію, його сушку і прожарювання. Ванадій втрачається на стадії очищення від домішок через утворення поганорозчинних ванадатів феруму. Використання гідроген пероксиду в якості окиснювача (вимагає 2-3-кратний надлишок) не є економічно виправданим.

Укрмеханобр запропонував свою технологію [82], згідно якої вилуговування проводять 7-12%-ним розчином формаліну. Таке відновне вилуговування дозволяє максимально вилучити ванадій із ВВК. В якості окиснювача пропонується використовувати газоподібний хлор з балона або барботаж повітрям в лужному середовищі ($\text{pH} = 8,5-9,0$). Вилучення ванадію склало 85%, а вміст в продукті пентаоксиду ванадію - 80%.

1.5. Методи вилучення арсену з технологічних розчинів

Наявність в ВВК сірчаноокислотного виробництва домішок феруму і арсену вимагають введення додаткових стадій очищення ванадійвмісних розчинів. Запропоновані на сьогоднішній день операції відділення ванадію від зазначених домішок, пов'язані, або з використанням досить дорогих реагентів, або вимагають багатостадійного процесу очищення, що економічно невиправдано.

Серед запропонованих промислових методів виділення арсену з технологічних ванадійвмісних розчинів відома лише його цементация на мідній стружці [81]. Проте запропоноване рішення є економічно недоцільним через незворотні втрати дорогої міді.

Одним з найбільш розповсюджених способів виділення арсену з технологічних розчинів, який наразі часто використовують, є осадження арсену у вигляді феруму(III) або кальцію арсенату, які є фактично нерозчинними. Кристалічна форма арсенату феруму, скородит ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), є менш розчинним, ніж - аморфний феруму(III) арсенат [84-93].

В патенті [84], представлено спосіб виділення арсену з кислого розчину, який містить мідь, двохвалентний і трьохвалентний ферум. Осадження арсену проводять в одну стадію, яка включає декілька реакторів з мішалкою, через які пропускають повітря. Температуру реакторів підтримували в інтервалі від 60 до 100°C, для запобігання сумісного осадження міді. Для того щоб осадити феруму(III) арсенат, в реактори подають агент нейтралізації, який допомагає

підтримувати величину рН на рівні 1,5-1,9. Частину осадженого феруму(III) арсенату повертають у перший реактор в якості кристалів для затравки.

В патенті [85] описано спосіб вилучення арсену і феруму з кислого розчину, який утворюється під час гідрометалургійної переробки концентрату. Осадження арсену і феруму проводять в дві стадії, де рН підтримують в інтервалі від 2,2 до 2,8 на першій стадії осадження і в інтервалі від 3,0 до 4,5 – на другій. На обох стадіях осадження додають вапно, а на другій стадії додатково вводять повітря. Кожна стадія дає свій власний осад арсенату феруму, осад з другої стадії направляють на першу стадію, все вапно, що не прореагувало, можна використовувати на першій стадії.

В статті [86] описано спосіб видалення арсену з летючої золи, в якому арсен видаляють у вигляді скородиту. Перша стадія обробки матеріалу, що містить арсен - окиснення трьохвалентного арсену за допомогою газу, що містить сульфур(IV) оксид і кисень, в умовах, при яких арсен не осаджується. Після цього арсен осаджують за атмосферних умов, при мольому співвідношенні $\text{Fe(III)/As(V)}=1$. Осадження проводять при $\text{pH}=1-2$, який підтримують шляхом подачі агенту нейтралізації на стадію осадження. В цих умовах арсен можна осадити до рівня 0,5 г/л. Остаточне видалення арсену до рівня нижче 0,1 мг/л проводять за допомогою другої стадії осадження, на якій мольне співвідношення феруму і арсену, Fe(III)/As(V) , доводять до рівня в інтервалі від 3 до 5, а рН - до значень від 3,5 до 5. Одержаний на цій стадії аморфний осад повертають назад на першу стадію осадження, де він розчиняється і осаджується знову у вигляді скородиту.

1.6. Постановка задачі досліджень

Аналіз літературних даних показує, що пірометалургійні методи виділення ванадію з ВВК сірчаноокислотного виробництва не можуть бути застосовані у зв'язку з високим вмістом регламентованих домішок лужних металів та сульфатів. Високий вміст цінних сульфатів калію та рубідію у сировині накладає обмеження на використання лужних реагентів. Використання натрієвих і амонієвих основ веде до забруднення розчинів сторонніми катіонами. При

кристалізації із таких розчинів одержують змішані сульфати, які мають обмежений попит, витрати на їх утилізацію збільшують собівартість та зменшують рентабельність переробки ВВК. Висока вартість калійних основ також зменшує рентабельність процесу.

Високий вміст сірчаної кислоти у сировині, відносно низькі ступені вилучення ванадію та необхідність використання КОН роблять недоцільними застосування лужних методів вилуговування ВВК. При розгляді кислотних методів вилуговування значну увагу приділено процесам, які дозволяють зменшити внесення додаткової сірчаної кислоти, оскільки подальші стадії осадження домішок та сполук ванадію пов'язані з витратою КОН або з утворенням відходів малоцінного гіпсу.

Наявність в сировині домішок арсену та феруму визначає необхідність їх видалення з ванадійвмісних розчинів. Запропоновані рядом авторів методи розділення арсену та ванадію є економічно недоцільними, а існуючі методи вилучення останнього із забруднених технологічних розчинів (екстракція, іонний обмін) значно ускладнюють схему переробки ВВК. Одночасна присутність домішок арсену та феруму в ВВК та обмеження пов'язані зі складом сировини, зосереджують увагу на методах осадження малорозчинного арсенату феруму.

На підставі вище викладеного нами сформульована мета роботи: розробка процесу комплексної переробки ВВК виробництва сірчаної кислоти з одержанням сполук ванадію, сульфатів лужних металів і знешкодження основних домішок.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

1. На основі хімічного та фазового складу сировини підібрати реагенти та визначити вплив їх концентрацій, температури, співвідношення рідкої та твердої фази тощо, на ступінь вилуговування ванадію з відпрацьованих каталізаторів виробництва сірчаної кислоти.

2. Запропонувати шляхи очищення розчинів вилуговування від домішок. Дослідити вплив основних технологічних параметрів на повноту осадження сполук арсену. Встановити умови максимального вилучення домішок із технологічних розчинів.

3. Дослідити процеси підготовки розчинів до виділення із них сполук ванадію та сульфатів лужних металів. Експериментально встановити залишкову концентрацію ванадію в розчинах вилуговування після осадження ванадійвмістних продуктів.

4. Розробити принципову технологічну схему комплексної переробки ВВК та здійснити економічну оцінку запропонованої технології.

РОЗДІЛ 2

ВИХІДНІ СПОЛУКИ, МЕТОДИ ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Вихідні сполуки та матеріали

У роботі використовувалися наступні реактиви: сірчана кислота, х.ч. (ГОСТ 4204-77); соляна кислота, х.ч. (ГОСТ 3118-77); азотна кислота, х.ч. (4461-77); ортофосфорна кислота, ч.д.а. (ГОСТ 6552-80); калію гідроксид, ч. (ГОСТ 24363-80); кальцію гідроксид, ч. (ГОСТ 9262-77); аміак водний, ч.д.а. (ГОСТ 3760-79); калію сульфат, ч. (ГОСТ 4145-74); рубідію сульфат, х.ч. (ТУ 6-09-04-230-77); натрію сульфат, ч. (ГОСТ 4171-76); натрію метабісульфіт (ГОСТ 11683-76), ванадат амонію, ч.д.а. (ГОСТ 9335-75); гідроген пероксид, тех. (ГОСТ 177-88); натрію арсеніт, ч. (ТУ 6-09-2792-78); гідразин сірчаноокислий, ч. (ГОСТ 5841-74); калію перманганат, ч.д.а. (ГОСТ 20490-75); феруму(II) сульфат, ч.д.а. (ГОСТ 4148-78); трилон Б, ч.д.а. (ГОСТ 10652-73); барію хлорид, ч. (ГОСТ 4108-72); магнію хлорид, х.ч. (ГОСТ 4209-77); індикатор фенілантранілова кислота, ч.д.а. (ТУ 6-09-3592-87); індикатор еріохром чорний, ч.д.а. (ТУ 6-09-1760-87);.

Робочі розчини готували шляхом розчинення вихідних речовин в дистильованій воді.

Дослідження проводили з використанням в якості сировини ВВК сірчаноокислотного цеху ДП «Схід ГЗК» м. Жовті Води наступних марок: сульфованадат-діатомітова контактна маса (СВД, СВД-КДК), закордонний аналог каталізатора СВД-КДК – basf-04-111.

2.2. Методи аналізу вихідних матеріалів та продуктів їх переробки

Аналіз вихідної сировини на вміст лужних металів, кальцію та феруму виконували методами емісійної та атомно-адсорбційної спектроскопії на атомно-абсорбційному спектрометрі марки AAS 1N/Carl Zeiss Jena, Німеччина. Наважку усередненої проби (розмір фракції <0,1 мм) висушеної до постійної маси при 120⁰С розчиняли у концентрованій азотній кислоті при 50⁰С (Т:Р=1:10). Розчин

відфільтровували, відбирали аліквоту та після її розбавлення до концентрацій, що відповідають діапазону чутливості приладу, аналізували на вміст лужних металів, кальцію та феруму [94]. Відфільтровану нерозчинну основу каталізатора промивали дистильованою водою, промивні води об'єднували з фільтратом, залишок на фільтрі висушували при 120°C протягом двох годин та зважували.

Вміст сульфатів визначали об'ємним методом: наважку проби розкладали в концентрованій соляній кислоті, нерозчинну основу каталізатора відфільтровували, промивали соляною кислотою (1:5) та дистильованою водою, промивні води об'єднували з фільтратом, вносили надлишок 0,1н розчину хлориду барію по відношенню до сульфатів, кип'ятили протягом години на водяній бані, одержаний осад сульфату барію відфільтровували, промивали дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-аніон. Осад сульфату барію розчиняли в 0,1н розчині трилону Б, надлишок якого титрували 0,1 н розчином хлориду магнію в присутності індикатору еріохрому чорного [95].

Загальний вміст ванадію визначали методом оксидиметричного титрування фільтрату 0,1 н розчином сульфату феруму(II) в присутності індикатору фенілантранілової кислоти, після окиснення ванадію (IV) 0,1 н розчином перманганату калію [96].

Для визначення концентрацій V(IV), V(V) та H₂O₂, при встановленні закономірностей кислотного вилуговування в присутності гідроген пероксиду, використовували видозмінену методику оксидиметричного титрування. Для цього по завершенню вилуговування відбирали дві аліквоти фільтрату. До першої аліквоти додавали 0,1н розчин сульфату феруму(II) ($\nu_I(Fe^{2+})$) у надлишку по відношенню до V(V) і H₂O₂, сірчану кислоту (1: 1) і витримували розчин протягом часу, що необхідний для відновлення п'ятивалентного ванадію ($\nu(V^{5+})$) і гідроген пероксиду ($\nu(H_2O_2)$) (30 хв). Після завершення часу відновлення, розчин титрували 0,1н перманганатом калію ($\nu_I(MnO_4^-)$), для встановлення суми надлишку сульфату феруму(II) і загальної кількості ванадію. Після цього

визначали загальний вміст ванадію титруванням 0,1н розчином сульфату феруму(II) ($\nu_{II}(Fe^{2+})$).

У другій аліквоті визначали сумарну кількість ванадію(IV) і гідроген пероксиду, титруванням перманганатом ($\nu_{II}(MnO_4^-)$) в присутності ортофосфорної кислоти. Кількість V(V), V(IV) та H_2O_2 в аліквотах визначали розв'язанням системи рівнянь (2.1):

$$\begin{cases} \nu(V^{+4}) = \frac{\nu_I(MnO_4^-) + \nu_{II}(MnO_4^-) - \nu_I(Fe^{2+})}{2}; \\ \nu(V^{+5}) = \nu_{II}(Fe^{2+}) - \nu(V^{+4}); \\ \nu(H_2O_2) = \nu_{II}(MnO_4^-) - \nu(V^{+4}). \end{cases} \quad (2.1)$$

Вміст арсену в маточних розчинах і осадах визначали методом Гутцайта після попереднього відновлення сполук As(V) до As(III) у концентрованій сірчаній кислоті дією гідразин сульфату [97].

Для термодинамічного аналізу системи Ca^{2+} - V^{5+} - K^+ - SO_4^{2-} використовували програмний комплекс «Medusa chemical equilibrium software» [98]. Розрахунки проводились з використанням довідникової бази даних констант рівноваги індивідуальних сполук. База даних є складовою частиною програмного комплексу.

Експериментальні дослідження проводились у трикратній повторності для кожного з варіантів досліду і контролю з довірчою ймовірністю 0,95 [99]. Отримані результати досліджень статично оброблялись за допомогою програмних комплексів OriginPro, Statistica. Стандартне відхилення S і стандартну похибку S_m , що виражає відтворюваність методів, розраховували за формулами:

$$S = \sqrt{\frac{(\sum x_i)^2 - \left[\left(\sum \bar{x}_i \right)^2 / N \right]}{N - 1}}, \quad (2.2)$$

$$S_m = \frac{S}{\sqrt{N}} \quad (2.3)$$

де x_i – значення експериментальної величини;
 $\bar{x}$ – середнє значення експериментальної величини;
 N – кількість дослідів.

Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-3М (Cu K α – випромінення). Результат аналізу зразка представляє собою дифрактограму і таблицю, що містить номер піку, кут Θ (град.), інтенсивність піку (в умовних одиницях) і міжплощинну відстань $d(\text{\AA})$. Розшифровка одержаних даних здійснювалась за допомогою бази даних PDF (Powder Diffraction File).

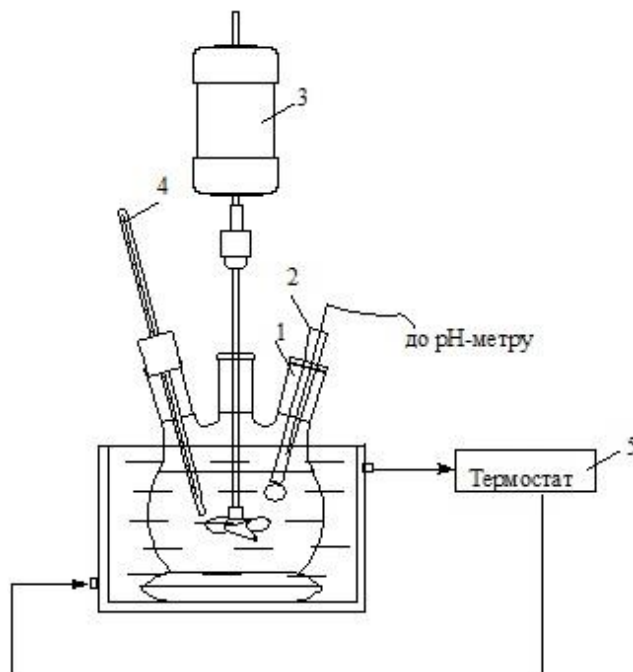
Мікрофотографії зразків каталізатора виконані на растровому електронному мікроскопі REM-106-I, зображення одержані в режимі роботи у вторинних електронах. Граничний залишковий тиск в колоні мікроскопу (в області гармати) не більше $6,7 \cdot 10^{-4}$ Па ($5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.), струм гармати 115 мА.

2.3. Експериментальні установки і методики проведення експериментів

Дослідження операцій вилуговування ВВК проводили на лабораторній установці, представлений на рис. 2.1. Установка складалася з трьохгорлої колби об'ємом 500 мл, обладнаної механічною пропелерною мішалкою. В одне із горл колби був вставлений термометр контролю температури, інше – використовувалося для завантаження та відбору проб. Колбу розміщували в рідинному термостаті, що підтримував температуру в діапазоні 15-90°C з точністю $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Аналітичний контроль гідрогенного показника (pH) виконували рН-метром рН-150МИ з комбінованим електродом.

Зразки ВВК звільняли від сторонніх включень, висушували при 120°C до постійної маси, подрібнювали та відбирали фракції $<0,1$ мм, $+0,16-0,25$ мм, $+0,25-0,8$ мм. В реактор вносили 50г каталізатора, розраховану кількість води, сірчаної кислоти та гідроген пероксиду або водного розчину сульфур(IV) оксиду. Ступінь вилучення ванадію визначали шляхом відбору проб аліквоти суспензії,

яку відфільтровували та аналізували концентрацію ванадію в фільтраті. По завершенні вилуговування суспензію фільтрували, осад промивали 100 мл дистильованої води, просушували при 120°C та визначали залишковий вміст всіх складових каталітичної маси.



1 – трьохгорла колба, 2 – термостат, 3 – термометр, 4 – зворотній холодильник, 5 – мішалка, 6 – двигун

Рис. 2.1 – Експериментальна установка для проведення вилуговування та осадження

При проведенні відновного вилуговування заздалегідь отримували розчин SO_2 шляхом насичення дистильованої води сульфур(IV) оксидом, який отримували взаємодією метабісульфіту натрію ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) з концентрованою сірчаною кислотою. Концентрацію сульфору(IV) оксиду визначали титруванням розчинів 0,1н. KMnO_4 .

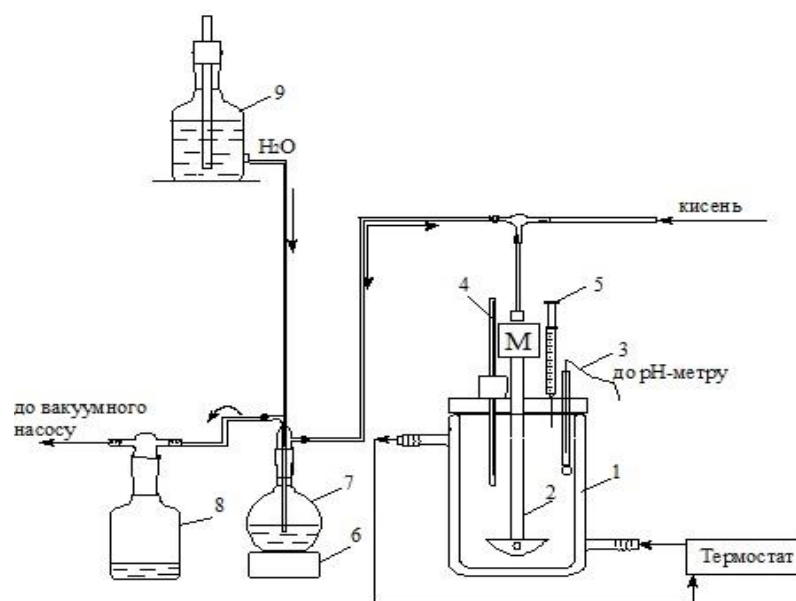
При дослідженні впливу гідродинамічних умов на кінетику вилуговування частоту обертання валу мішалки змінювали в діапазоні 400-800 об/хв, в інших дослідах вона була фіксованою – 400 об/хв.

Дослідження процесу осадження ферум(III) арсенату проводили після попереднього змішування розчинів арсенату натрію, феруму(III) сульфату, сульфату ванадилу і сульфату калію та доведення рН одержаного розчину

сірчаною кислотою (1:5) до 1,5. Подальше корегування кислотності здійснювали шляхом внесення 50% суспензії $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 50% розчину KOH або 23% NH_3 . Після завершення процесу, осад відфільтровували на мембранному фільтрі з діаметром пор 0,2 мкм, промивали осад дистильованою водою, висушували повітряно-сухим шляхом до постійної маси. Після розчинення усередненої наважки, осад розчиняли у концентрованій азотній кислоті та визначали вміст арсену, феруму, кальцію та ванадію.

Дослідження перерозподілу ванадію(V) між розчином та твердою фазою при нейтралізації його сульфатних розчинів вапном, проводили після підкислення розчину ванадату калію до $\text{pH}=1$ сірчаною кислотою (1:5). Після витримування суспензії при постійному значенні pH і температурі протягом 1 години (орієнтовний час проведення технологічної операції), відбирали аліквоту суспензії, фільтрували і визначали концентрацію ванадію в розчині.

Дослідження процесу окиснення $\text{V}(\text{IV})$ до $\text{V}(\text{V})$ виконували на лабораторній установці, що представлена на рис.2.2.



1 – термостатований реактор, 2 – мішалка з імпульсним електродом, 3 – скляний електрод, 4 – термометр, 5 – дозатор, 6 – електронні ваги; 7 – колба; 8 – проміжна ємність; 9 – склянка Маріотта

Рис. 2.2 – Експериментальна установка для проведення окиснення розчинів ванадію(IV) киснем

Установка складалася з герметичного термостатованого реактора об'ємом 120мл. У верхній частині реактору знаходилась фторпластова кришка з чотирма отворами: в середині – для валу мішалки і по краях – для подачі розчину КОН, виміру рН і температури розчину.

В атмосфері аргону при перемішуванні в реактор послідовно вносили розраховану кількість вихідних реагентів і вапна, встановлювали необхідну температуру і початкове значення рН суспензії введенням 50% розчину КОН. Зупиняли мішалку, швидко продували вільний об'єм реактору киснем, повітрям або їх сумішшю, герметизували реактор пробкою, через яку була введена голка дозатора розчину КОН, підключали рідинний витратомір до лінії подачі кисню, вмикали перемішування (1400 об/хв). В процесі окиснення підтримували рН суспензії 50% розчином КОН з точністю 0,05 од. Швидкість окиснення визначали за витратою кисню з точністю 0,02 мл, фіксували температуру та атмосферний тиск газу, що поглинався. Розрахунок концентрації окисненого ванадію визначали за формулою:

$$C(V^{+5}) = \frac{4 \cdot (P_{O_2} - P_{H_2O}) \cdot V_{O_2} \cdot M_V}{R \cdot T \cdot V_p} \cdot 10^{-6}, \quad (2.4)$$

де P_{O_2} - парціальний тиск кисню, Па;

P_{H_2O} - парціальний тиск парів води, Па;

V_{O_2} - об'ємна витрата кисню, мл;

M_V - атомна маса ванадію (51 г/моль);

R - універсальна газова постійна (8,314 Дж/моль·К);

T - температура розчину, К;

V_p - об'єм вихідного розчину ванадію(IV), л.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ВИЛУГОВУВАННЯ ВВК РОЗЧИНАМИ СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ

3.1. Склад та технологічні характеристики ВВК виробництва сірчаної кислоти

Дослідження проводили з використанням відпрацьованих ванадієвих каталізаторів наступних марок: СВД, СВД-КДК, basf-04-111. Зразки у різні періоди часу були виведені з експлуатації в контактних апаратах сірчаноокислотного цеху ДП «Схід ГЗК» м. Жовті Води та зберігалися на промислових майданчиках.

Методом спектрального аналізу досліджено хімічний склад ВВК (Табл.3.1).

Таблиця 3.1 – Хімічний склад відпрацьованих каталізаторів

Марка каталізатора Компоненти (мас. часка, %)	СВД		СВД-КДК		basf-04- 111
	Зразок №1	Зразок №2	Зразок №1	Зразок №2	
V ₂ O ₅	6,9	7,2	7,0	6,4	6,9
Na ₂ O	2,05	1,2	1,5	1,7	1,3
K ₂ O	12,3	10,6	7,4	7,4	7,0
Rb ₂ O	-----	-----	4,5	4,3	4,7
Основа каталізатора (SiO ₂)	50,5	55,2	48,6	50,4	50,2
CaO	3,1	1,9	4,0	3,0	3,9
Fe ₂ O ₃	2,1	2,1	1,9	2,3	1,4
SO ₃	21,0	13,1	20,4	20,7	21,9
As ₂ O ₅	0,15	0,40	1,70	0,23	0,21
H ₂ O	1,0	6,9	2,2	2,3	1,8

Основну масу зразків каталізаторів складає SiO₂ (50-54%), сумарний вміст оксидів лужних металів складає 12-14%. Каталізатори типу СВД містять, в основному, сполуки калію, низькотемпературні каталізатори (СВД-КДК,

basf-04-111) містять сполуки рубідію (4,5-5,0% в перерахунку на оксид). Вміст ванадію в перерахунку на пентаоксид коливається у вузьких межах – 6,9-7,6 %. Ванадій в каталізаторі знаходиться, в основному, у п'ятивалентному стані, від 5 до 20% ванадію в зразках каталізаторів, що досліджувалися знаходилися в чотирьохвалентній формі. Крім того, ВВК містять домішки ферум(III) оксиду (1,4-2,3%) та арсен(V) оксиду (0,15-1,7%).

На рис.3.1 представлені рентгенівські дифрактограми зразків ВВК: Кремнію(IV) оксид (SiO_2) представлений на рентгенограмі рефlekсами кристобаліту ($d\text{\AA}$ 1,37; 1,4, 1,56, 1,57, 1,61, 1,83, 1,93, 2,48, 2,85, 3,13, 4,04, 4,07). Основні каталітичні компоненти представлені рефlekсами піросульфату калію ($d\text{\AA}$ 2,08; 2,37; 2,6; 3,24; 4,9), змішаного сульфованадату(IV, V) калію($d\text{\AA}$ 2,07; 3,04; 4,57) та пентаоксиду ванадію ($d\text{\AA}$ 1,92; 2,85; 5,71). У зразку низькотемпературного каталізатора basf-04-111 присутні рефlekси піросульфату рубідію ($d\text{\AA}$ 1,63; 2,05). Рефlekси домішок феруму представлені у вигляді кристалічних $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

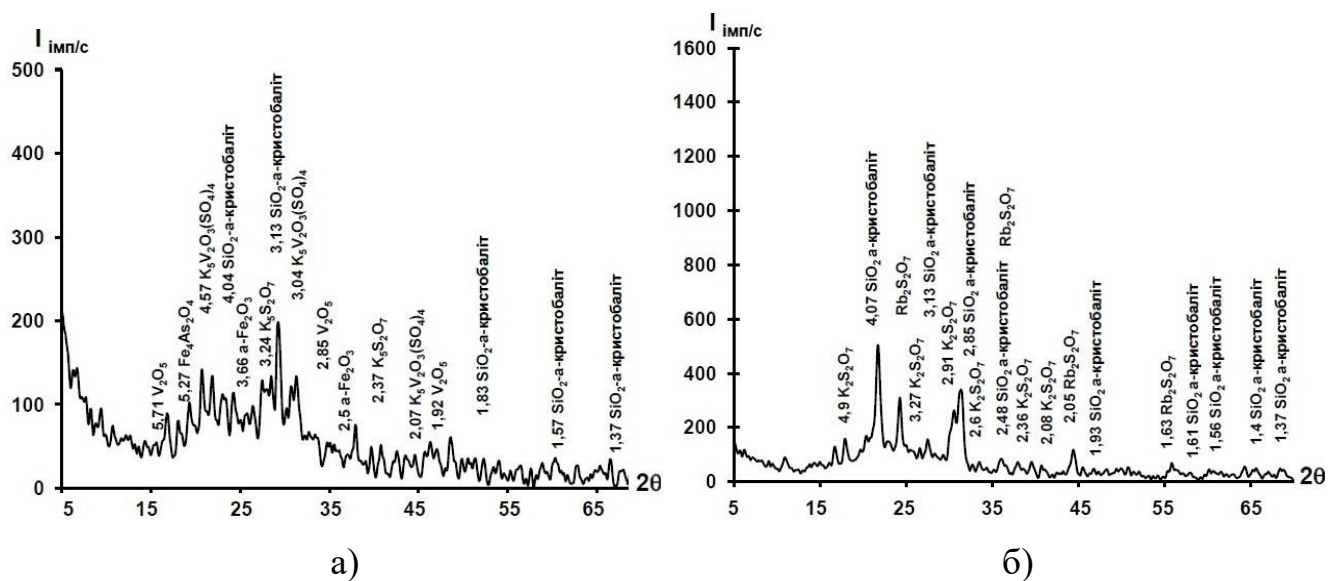


Рис. 3.1 – Дифрактограми зразків відпрацьованих ванадієвих каталізаторів.

а) – СВД , б) – basf-04-111

Електронні фотографії зразків при збільшенні 1000х, 3000х, 6000х приведено на рис.3.2; 3.3.

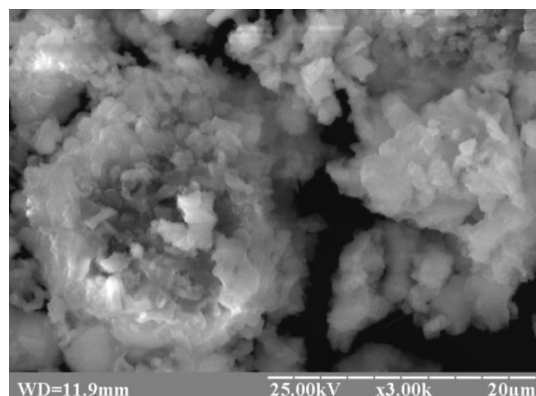
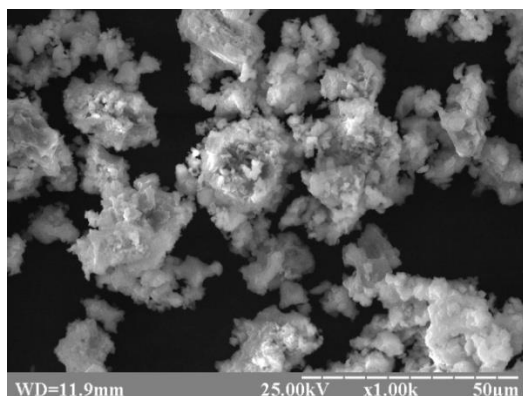


Рис. 3.2 – Електронно-мікроскопічні знімки поверхні відпрацьованого каталізатора СВД

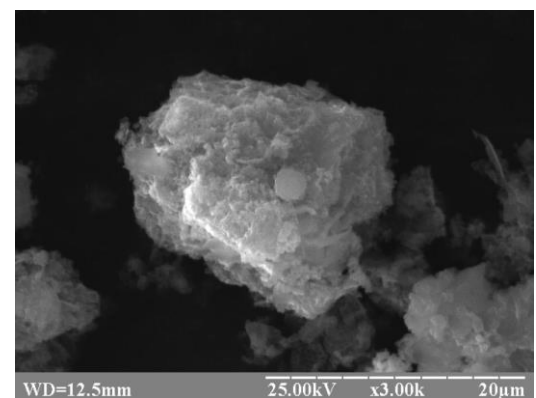
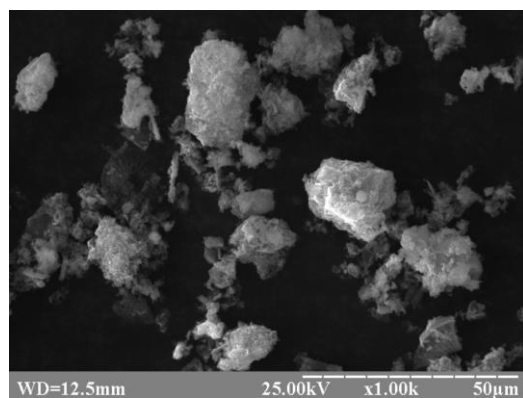
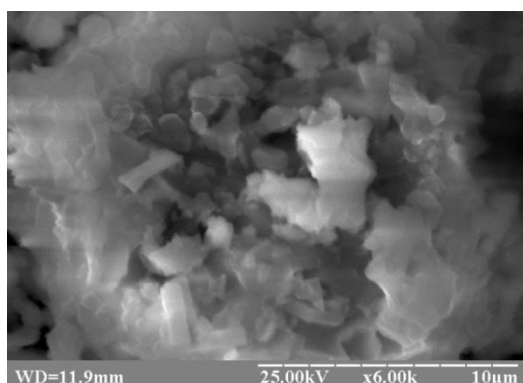
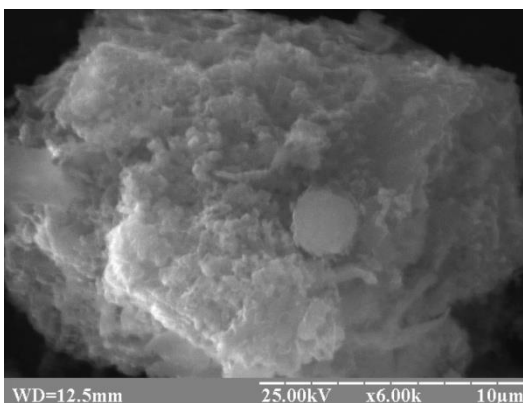


Рис. 3.3 – Електронно-мікроскопічні знімки поверхні відпрацьованого каталізатора basf- 04-111

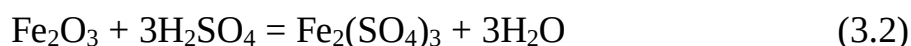
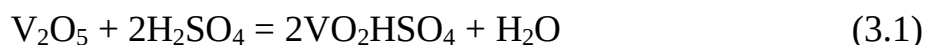


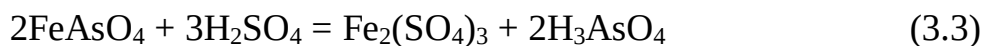
У всіх досліджуваних зразках каталізаторів носієм є природній мінерал діатоміт. За мінералогічним складом діатоміти містять 90% панцирів діатомітових водоростей, домішки кварцу (2-7%), незначну кількість польового шпату, глауконіту і слюди. Згідно [100], розмір пор для діатомітів різних родовищ складає від 100 до 10000 Å (середній діапазон складає 2000-5000 Å).

Згідно представлених даних, ВВК є комплексною сировиною, майже всі компоненти якої, окрім носія, несуть екологічну небезпеку. Сполуки ванадію, солі-протори та нерозчинна основа при їх розділенні на індивідуальні компоненти можуть стати джерелом доданої вартості процесу утилізації ВВК. Присутність значних кількостей особливо токсичного арсену накладає на процес переробки підвищені вимоги. Обмеження накладаються не лише на вміст арсену в кінцевих продуктах, але і на форму арсенвмістних сполук, що підлягають захороненню.

3.2. Дослідження закономірностей вилуговування ВВК розчинами сірчаної кислоти

Ванадієві каталізатори працюють при температурах 400-600°C в атмосфері високого парціального тиску SO₃, тому вилучення цінних компонентів ВВК у водні розчини сірчаної кислоти відбувається з мінімальною зміною хімічного складу компонентів, що скорочує витрату реагентів та сприяє збереженню іонного складу проторів. Ефективність процесу вилуговування цінних компонентів ВВК та домішок залежить від термодинамічних та кінетичних показників кожного із процесів, що реалізуються в системі, а саме: розчинності сполук чотирьох- і п'ятивалентного ванадію в сірчаноокислих розчинах, швидкості хімічних взаємодій та морфологічної структури матеріалу. При вилуговуванні ВВК розчинами сірчаної кислоти відбуваються наступні взаємодії ванадію та домішок:





Ванадій(IV) знаходиться в сировині у вигляді змішаних сульфатованадатів(IV,V) лужних металів. У розбавлені розчини сірчаної кислоти ванадій(IV) переходить за рахунок утворення добре розчинного сульфату ванадилу (VOSO_4).

Висока токсичність ВБК підвищує вимоги до вилучення арсену і ванадію у розчини вилуговування та одержання нерозчинної основи каталізатора з їх вмістом не вище рівнів ГДК.

На рис.3.4(а) показана залежність ступеня вилуговування ванадію із каталізатора СВД в часі при різних концентраціях сірчаної кислоти. На рис.3.4(б) приведена аналогічна залежність для каталізатора СВД-КДК.

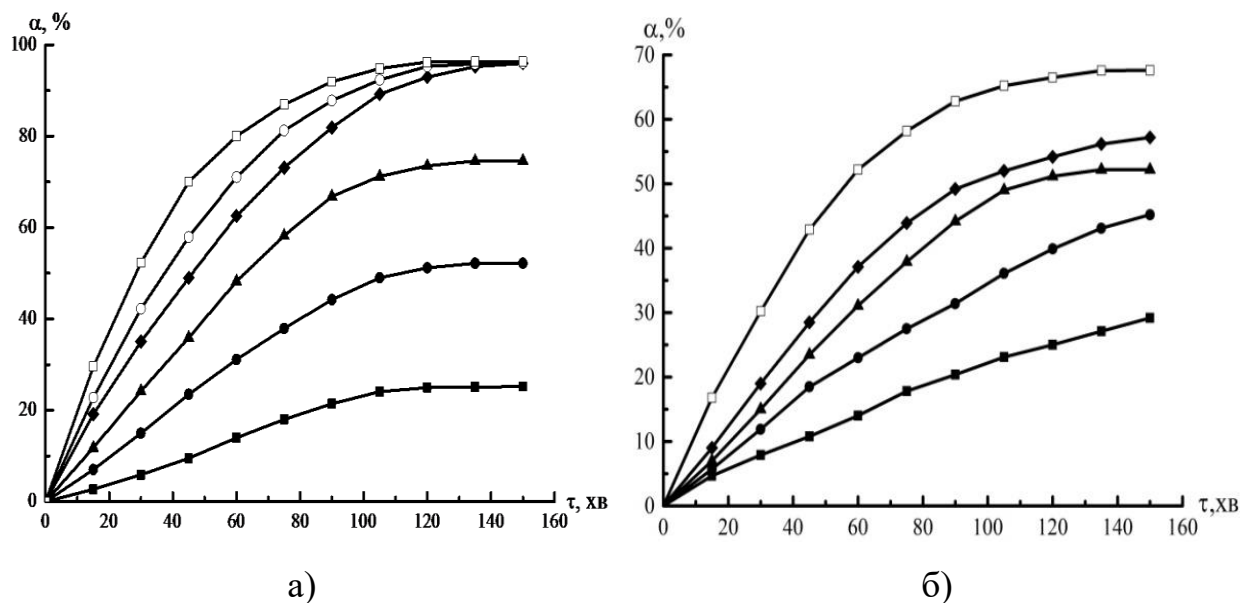


Рис. 3.4 – Залежність ступеня вилуговування ванадію у часі від концентрації сірчаної кислоти з ВБК типу СВД (а) та СВД-КДК (б). 20°C , розмір фракції ВБК $< 0,1\text{мм}$, $\text{T:P}=1:5$, 400 об/хв. Концентрація сірчаної кислоти: ■ – 5 г/л; ● – 12,5 г/л; ▲ – 25 г/л; ◆ – 50 г/л; ○ – 75 г/л, □ – 100 г/л

При 20°C встановлення рівноваги відбувається за 2,5 години вилуговування, при цьому, збільшення концентрації сірчаної кислоти приводить до збільшення ступеня вилучення для обох типів каталізатора. Для каталізатора СВД, при обраному $\text{T:P}=1:5$, введення в розчин вилуговування 50 г/л сірчаної кислоти

дозволяє досягти високих рівнів вилучення ванадію. Для каталізатора СВД-КДК, навіть при концентрації сірчаної кислоти 100г/л, вилучення ванадію не досягає 70%. Основною відмінністю цих каталізаторів є часткова заміна сульфату калію у промоторі на сульфат рубідію. Поява в розчині катіону рубідію веде до утворення в процесі вилуговування погано розчинних змішаних сульфатів рубідію ванадію(V) [101-103, 111].

На рис. 3.5 представлена залежність ступеня вилучення ванадію від температури та кислотності розчинів при встановленні рівноваги вилуговування протягом 2,5 годин при обраному співвідношенні Т:Р=1:5. Для каталізатора СВД (рис. 3.5, а) при концентрації сірчаної кислоти 100 г/л підвищення температури від 20 до 50°C мало впливає на ступінь вилуговування ванадію. При концентрації кислоти 25 та 50 г/л ступінь вилучення ванадію(V) зі збільшенням температури зменшується. Згідно [73, 104], підвищення температури підсилює гідроліз сполук ванадію(V) з утворенням погано розчинних похідних декаванадієвої кислоти. Про перебіг процесу в напрямку утворення малорозчинної декаванадієвої кислоти свідчить зміна забарвлення осаду ВВК з жовто-коричневого на червоно-коричневе, яке спостерігається при температурах вище 40°C.

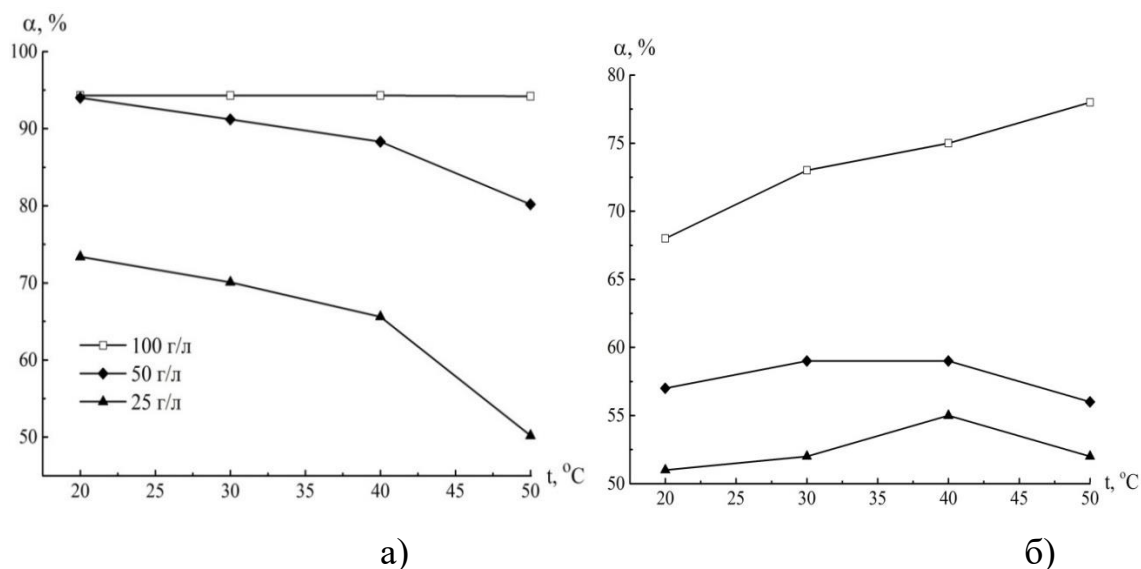


Рис. 3.5 – Залежність ступеня вилучення ванадію розчинами сірчаної кислоти від температури з ВВК типу СВД (а) та СВД-КДК (б)

Розмір фракції ВВК <0,1 мм, Т:Р=1:5, 2,5 години, 400 об/хв, концентрація сірчаної кислоти: ▲ – 25 г/л; ◆ – 50 г/л; □ – 100 г/л

Для каталізатора СВД-КДК (рис. 3.5, б) при концентрації сірчаної кислоти 100г/л підвищення температури від 20 до 50°C веде до збільшення ступеня вилучення ванадію. Натомість, при кислотності 25 та 50г/л суттєвого впливу температури на рівновагу розчинення ванадію(V) не простерігається. При однакових умовах ступінь вилучення для цього типу каталізатора нижче, в порівнянні з каталізатором СВД і підвищення температури може сприяти не тільки термогідролітичному осадженню декаванадатів, але і розчиненню змішаних сульфатів рубідію та ванадію(V). При кислотності 25 та 50 г/л вплив двох протилежних за напрямком процесів, ймовірно, є паритетним, що відображається в слабкому впливі температури на розчинність сполук ванадію(V). При концентрації сірчаної кислоти 100 г/л гідроліз пригнічується сильніше, що разом зі зростанням розчинності сульфатів рубідію і ванадію веде до збільшення концентрації ванадію в розчині.

Економічні показники комплексної переробки ВВК значною мірою пов'язані зі співвідношенням Т:Р стадії вилуговування. Збільшення співвідношення Т:Р веде до утворення більш концентрованих розчинів вилуговування, витрати на їх переробку нижчі. Згідно [105, 106], розчинність сполук ванадію(V) в сірчаноокислих розчинах помітно залежить від концентрації та природи сульфатів лужних металів. Сульфати та гідросульфати лужних металів є добре розчинними, а крупнопориста будова основи каталізатора не може вносити значних ускладнень в дифузійне перенесення та розчинення цих солей. Порівняно з розчиненням сполук ванадію, розчинення солей промоторів відбувається швидко. Зміна співвідношення Т:Р фактично моделює процес розчинення сполук ванадію в сольових розчинах різної концентрації.

Залежності ступеня вилучення ванадію з каталізатора СВД та зміни його концентрації у розчині вилуговування від концентрації сірчаної кислоти при різних співвідношеннях Т:Р показані на рис.3.6 та рис.3.7, відповідно.

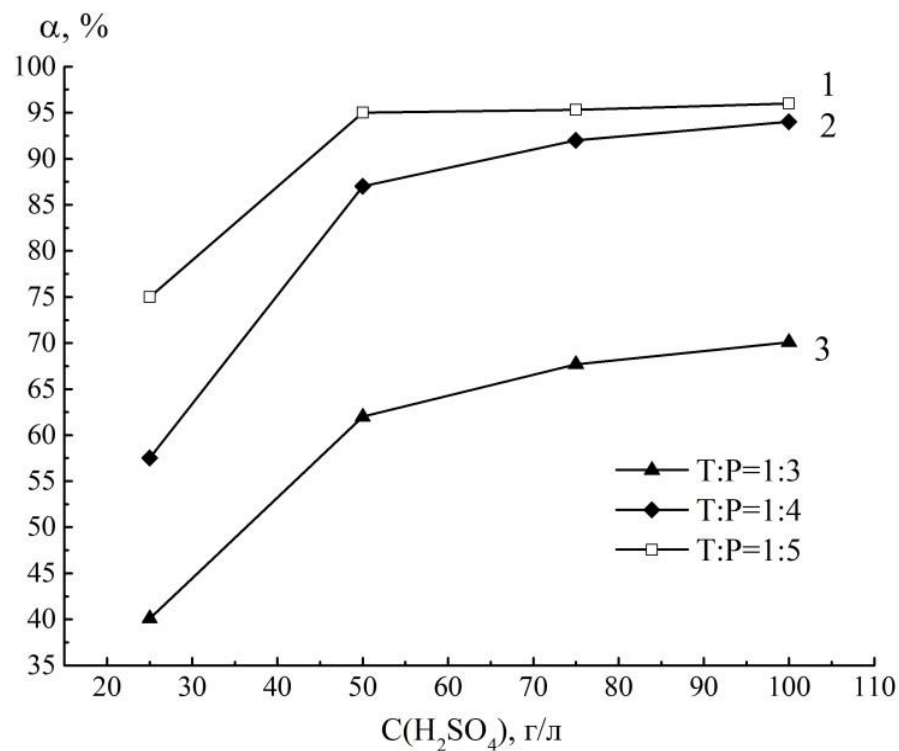


Рис. 3.6 – Залежність ступеня вилуговування ванадію розчинами сірчаної кислоти при різному співвідношенні Т:Р з ВВК марки СВД

Розмір фракції ВВК <0,1 мм, 20°C, 2,5 години, 400 об/хв

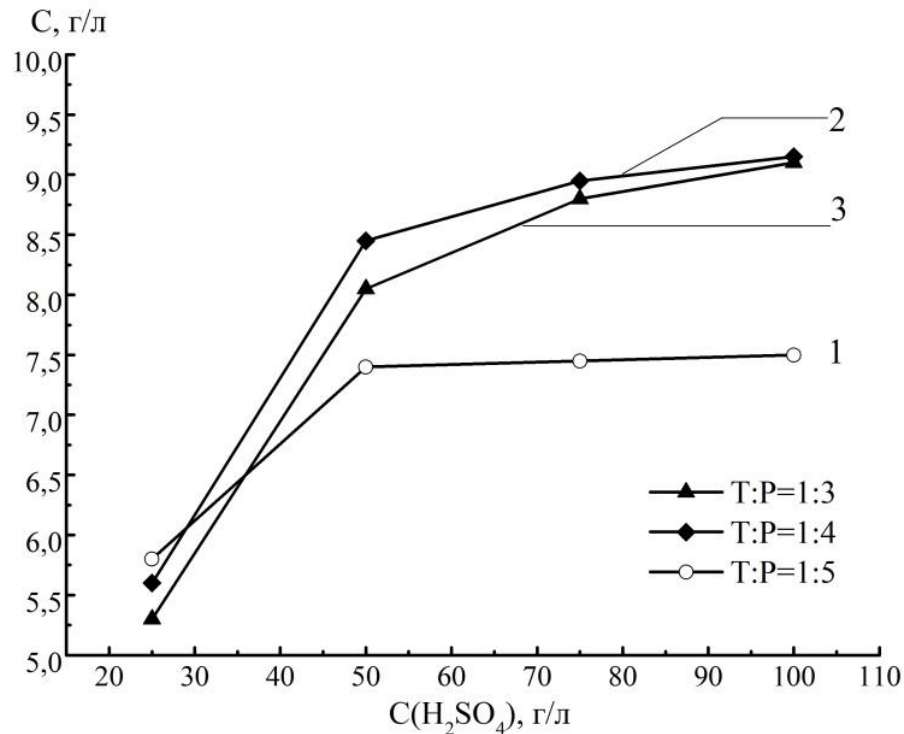


Рис. 3.7 – Залежність зміни концентрації ванадію від кислотності розчинів при різному співвідношенні Т:Р для ВВК марки СВД

Розмір фракції ВВК <0,1 мм, 20°C, 2,5 години, 400 об/хв

При $T:P=1:5$ та концентрації сірчаної кислоти більше 50 г/л (крива 1, рис.3.6) майже весь ванадій (95-96%) переходить в розчин, який є ненасиченим по сполукам ванадію, про що свідчить хід кривих 1-3 рис.3.7. Зі зменшенням співвідношення $T:P$ до 1:4 спостерігається зменшення ступеня вилучення ванадію (крива 2, рис.3.6) при зростанні його концентрації в розчині (крива 2, рис.3.7). При співвідношенні $T:P=1:3$ разом з різким зменшенням ступеня вилучення (крива 3, рис.3.6) відбувається зменшення рівноважної концентрації ванадію в розчині (крива 3, рис.3.7), порівняно з $T:P=1:4$. Майже паралельний хід кривих 2, 3 рис.3.6 показує, що при співвідношенні $T:P=1:3$ та 1:4 розчин виявляється насиченим по ванадію. Збільшення концентрації сульфатів лужних металів у розчині при $T:P=1:3$, порівняно зі співвідношенням $T:P=1:4$ веде до зменшення рівноважної концентрації ванадію.

Отримані дані показують, що кислотне вилуговування приводить до високих ступенів вилучення лише для каталізатора СВД. При сірчаноокислотному вилуговуванні ВВК вилучення ванадію визначається термодинамічними факторами. Розчинність сполук ванадію(V) у реакційних середовищах зростає зі збільшенням концентрації сірчаної кислоти в діапазоні від 20 до 100 г/л. Збільшення температури зменшує розчинність ванадію(V) за рахунок гідролізу у бік малорозчинних похідних поліванадієвих кислот. Зменшення співвідношення $T:P$ дозволяє збільшити вилучення ванадію, як за рахунок зменшення концентрації сполук ванадію(V) в розчині, так і за рахунок зниження концентрації солей лужних металів. Близько 95% ванадію із каталізаторів СВД можна вилучити при $T:P=1:5$, розчинами сірчаної кислоти (50 г/л) при 20°C [107].

Отримання розбавлених розчинів вилуговування з порівняно високим вмістом сірчаної кислоти ускладнює задачу утилізації сульфатів лужних металів.

З каталізаторів СВД-КДК, які містять сульфатованадати рубідію, ступінь вилучення ванадію складає 60-65% в умовах аналогічних вилуговуванню каталізатора СВД. Підвищення вилучення ванадію із цих каталізаторів можливо при суттєвому зменшенні співвідношення $T:P$, що призводить до подальшого розбавлення розчинів вилуговування та підвищення витрат на виділення з них

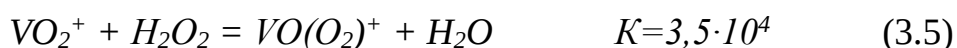
сульфатів лужних металів.

3.3 Дослідження впливу гідроген пероксиду на показники сірчаноокислотного вилуговування ВВК розчинами сірчаної кислоти

Останніми роками для конверсії сірчистого газу широко використовують низькотемпературні ванадієві каталізатори з промоторами на основі суміші сульфатів калію, цезію та рубідію (СВД-КДК, basf-04-111) [108-110], висока вартість компонентів яких вимагає комплексного підходу для їх утилізації після втрати активності.

Зі зростанням атомного радіуса катіонів лужних металів, що входять до складу подвійних сульфатованадатів, розчинність солей знижується, що призводить до погіршення показників вилуговування ванадію [112].

Покращення показників вилуговування ванадію можливо досягти шляхом його зв'язування у водорозчинні комплексні сполуки. Одним з найбільш перспективних лігандів для вилуговування ванадію(V) є гідроген пероксид, цей порівняно дешевий реагент утворює добре розчинні оксопероксокомплекси [111, 113]:



Внесення гідроген пероксиду, таким чином, може бути перспективним для покращення показників кислотного вилуговування, не повинно впливати на умови осадження ванадію та сприятиме збереженню сольового складу розчинів.

З підвищенням температури розчинність сполук V(V) в слабокислих розчинах та стійкість гідроген пероксиду зменшуються, що обумовлює доцільність проведення вилуговування без підведення додатково тепла. Встановлення впливу кислотності розчинів та концентрації гідроген пероксиду на параметри процесу вилуговування визначали при температурі 25°C.

На рис.3.8 представлена залежність ступеню вилуговування ванадію сірчаною кислотою із каталізатора СВД-КДК при різних початкових концентраціях гідроген пероксиду.

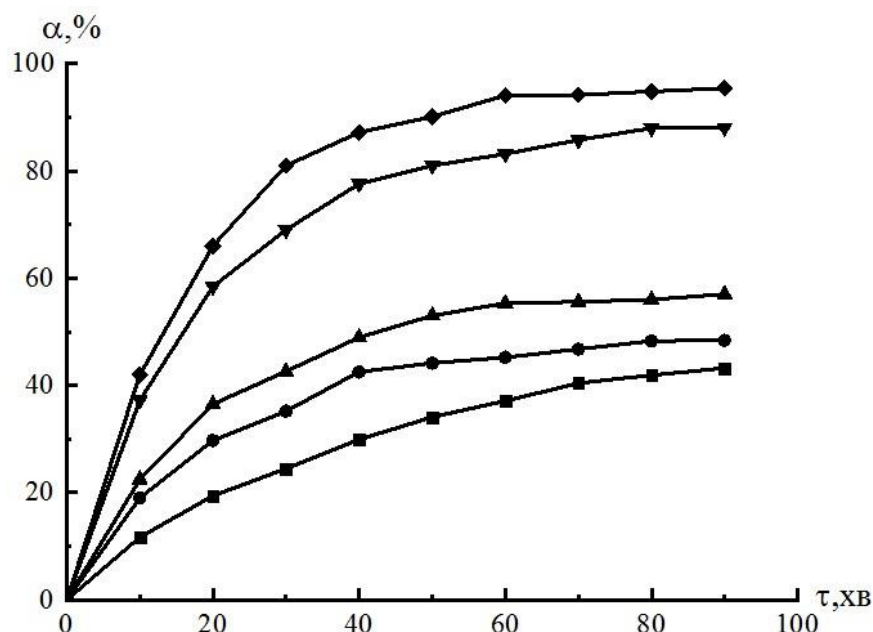


Рис. 3.8 – Залежність зміни концентрації ванадію у часі при вилуговуванні каталізатора СВД-КДК. Концентрація сірчаної кислоти 20г/л, 25°C, Т:Р=1:4, розмір фракції ВВК <0,1 мм, 400 об/хв

Мольні співвідношення гідроген пероксиду до ванадію в каталізаторі ($v(\text{H}_2\text{O}_2)/v(\text{V})$): ■ – без H_2O_2 ; ● – 0,5:1; ▲ – 1:1; ▼ – 2:1; ◆ – 3:1

З підвищенням кількості внесеного гідроген пероксиду концентрація ванадію в розчині збільшується. Максимальне вилучення ванадію, у всіх випадках, досягається протягом 90 хвилин. В подальших дослідженнях вилуговування проводили протягом 1,5 години.

Для дослідження впливу концентрації сірчаної кислоти та гідроген пероксиду на вилучення ванадію, форму знаходження його в розчині та ступінь розкладання H_2O_2 застосовували центральне композиційне планування (ЦКП) [114]. Мінімальному значенню кислотності для повного факторного експерименту (ПФЕ) відповідала концентрація сірчаної кислоти 5 г/л, максимальному – 20 г/л, мольне відношення кількості доданого гідроген пероксиду до ванадію, внесеного з каталізатором, варіювалося у межах від 0,5 до 1,5. Матриця ЦКП, умови

проведення і результати експерименту представлені в табл. 3.2.

Табл. 3.2 – ЦКП вилуговування ванадію гідроген пероксидом в сірчанокиислому середовищі (25°C, Т:Р=1:4, 90 хв., розмір фракції <0,1 мм)

Системи дослідів	$C(H_2SO_4)$, г/л	$v(H_2O_2) / v(V)$	Ступінь вилуговування, %	Концентрація відновленого ванадію, г/л	Загальні втрати H_2O_2 , %	Втрати H_2O_2 при розкладанні на діатоміті, %	Втрати H_2O_2 на відновлення ванадію, %
ПФЕ	20	1,5	85,72	3,103	88,78	87,37	12,63
	5	1,5	83,76	0,609	94,08	97,79	2,21
	20	0,5	64,67	1,851	71,41	73,57	26,43
	5	0,5	23,67	0,056	87,51	99,35	0,65
Досліди у «зіркових точках»	23,105	1	76,62	1,747	86,1	89,53	10,47
	1,895	1	40,77	0,701	94,64	95,95	4,05
	12,5	1,707	87,01	1,760	93,51	94,32	5,68
	12,5	0,293	52,20	0,601	73,33	85,31	14,69
Досліди в центрі плану	12,5	1	64,14	1,033	86,79	93,86	6,14
	12,5	1	65,17	1,196	89,43	93,19	6,81

На рис. 3.9 представлена залежність зміни ступеня вилучення ванадію від кислотності розчину та кількості гідроген пероксиду. Збільшення концентрації сірчаної кислоти веде до значного покращення показників вилуговування у діапазоні малих концентрацій гідроген пероксиду та менше впливає на нього при високих співвідношеннях $v(H_2O_2):v(V)$.

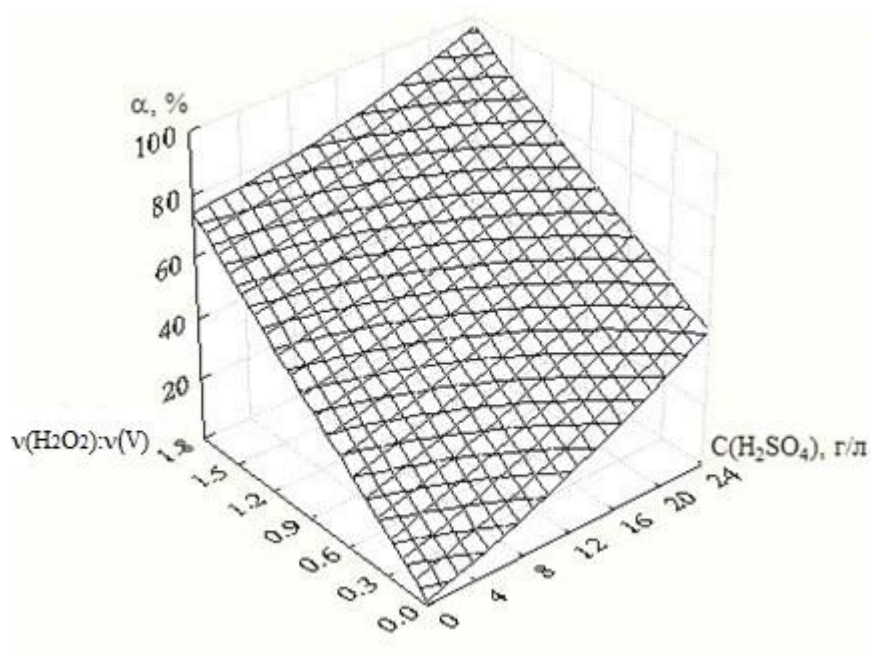


Рис.3.9 – Залежність ступеня вилуговування ванадію α від концентрації сірчаної кислоти при різних мольних співвідношеннях гідроген пероксиду та ванадію (25°C, Т:Р=1:4, 90 хв, розмір фракції ВВК <0,1 мм, 400 об/хв)

Внесення гідроген пероксиду підвищує вилучення ванадію на 30-40% при співвідношеннях $v(\text{H}_2\text{O}_2):v(\text{V})=1,8:1$ у всьому діапазоні кислотності та мало залежить від неї. Зменшення відношення $v(\text{H}_2\text{O}_2):v(\text{V})$ погіршує показники, але позитивний вплив присутності H_2O_2 на процес зберігається. Рівняння поверхні, представленої на рис. 3.9 має вигляд:

$$z = 1,56 + 1,26 \cdot x + 0,02 \cdot x^2 + 38,96 \cdot y + 0,72 \cdot y^2 - 0,46 \cdot x \cdot y, \quad (3.6)$$

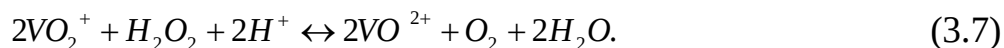
де z – ступінь вилуговування ванадію (α), %;

x – концентрація сірчаної кислоти ($\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4)$), г/л;

y – співвідношення гідроген пероксиду та ванадію $v(\text{H}_2\text{O}_2):v(\text{V})$, моль/моль.

Гідроген пероксид, залежно від кислотності розчинів вилуговування, може виступати як окисником, так і відновником ванадію(V). На рис. 3.10 представлена зміна концентрацій V(IV) у розчинах від їх кислотності та кількості внесеного гідроген пероксиду.

Збільшення концентрації сірчаної кислоти та гідроген пероксиду сприяє відновленню V(V):



При низькій кислотності основною взаємодією є утворення пероксокомплексу (рівняння 3.1). Рівняння поверхні, представленої на рис. 3.10 має вигляд:

$$z = 0,07 + 0,02 \cdot x - 0,22 \cdot y + 0,31 \cdot y^2 + 0,04 \cdot x \cdot y, \quad (3.8)$$

z – концентрація чотирьохвалентного ванадію ($C(VO^{2+})$), г/л;

x – концентрація сірчаної кислоти ($C(H_2SO_4)$), г/л;

y – співвідношення гідроген пероксиду та ванадію $v(H_2O_2):v(V)$, моль/моль.

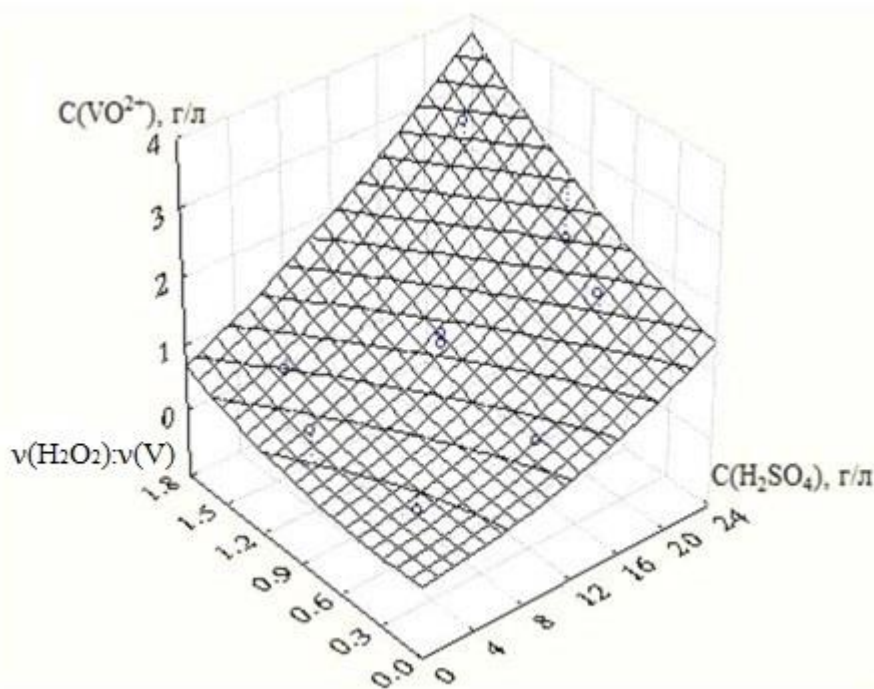


Рис.3.10 – Залежність концентрації ванадію(IV) у розчинах вилуговування від концентрації сірчаної кислоти при різних мольних співвідношеннях гідроген пероксиду та ванадію (25°C, Т:Р=1:4, 90хв, розмір фракції ВВК <0,1 мм, 400 об/хв)

ВВК представляють собою багатокомпонентну сировину в процесі вилуговування якої гідроген пероксид частково розкладається. Його втрати пов'язані з процесами відновлення п'ятивалентного ванадію, розкладанням на поверхні діатоміту та у розчині під впливом домішкових іонів. Втрати гідроген

пероксиду на процес відновлення V(V) визначали із стехіометрії реакції 3.7 по зміні концентрації V(IV). З даних по кінцевій концентрації гідроген пероксиду визначали сумарні його втрати в процесі вилуговування та частку втрат на процес відновлення ванадію. На рис.3.11 представлена зміна цієї частки від концентрації сірчаної кислоти при різних співвідношеннях $\nu(\text{H}_2\text{O}_2):\nu(\text{V})$. Рівняння поверхні, представленої на рис. 3.11 має вигляд:

$$z = 1,98 + 1,41 \cdot x + 0,02 \cdot x^2 - 11,81 \cdot y + 9,18 \cdot y^2 - 1,02 \cdot x \cdot y, \quad (3.9)$$

z – частка гідроген пероксиду, що витрачається на відновлення V(V) ($\omega(\text{H}_2\text{O}_2)$), %;

x – концентрація сірчаної кислоти ($C(\text{H}_2\text{SO}_4)$), г/л;

y – співвідношення гідроген пероксиду та ванадію $\nu(\text{H}_2\text{O}_2):\nu(\text{V})$, моль/моль.

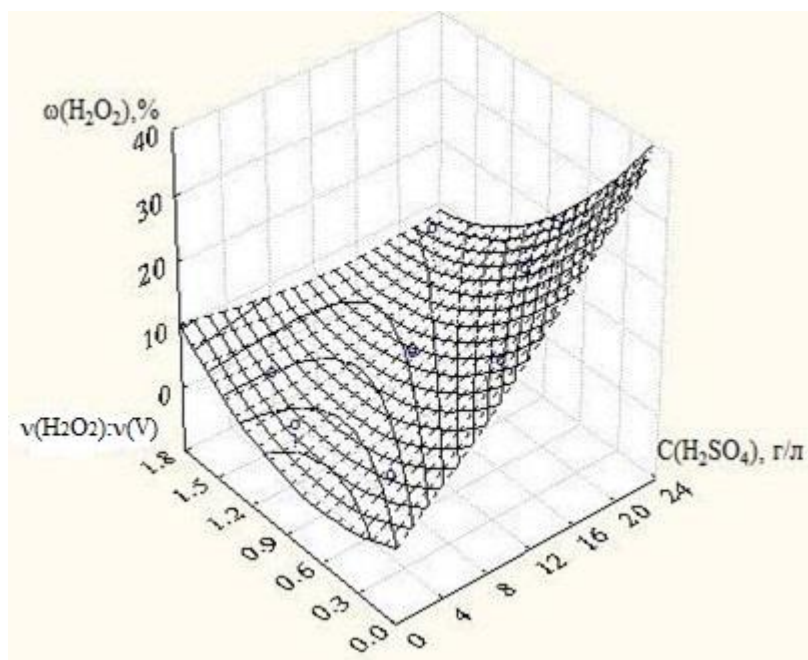


Рис.3.11 – Залежність частки гідроген пероксиду, що витрачається на процес відновлення ванадію(V), від концентрації сірчаної кислоти при різних мольних співвідношеннях гідроген пероксиду та ванадію (25°C, Т:Р=1:4, 90хв, розмір фракції ВВК <0,1 мм, 400 об/хв)

Частка гідроген пероксиду, що каталітично розкладається під впливом домішок у розчині та на поверхні діатоміту представлена на рис.3.12. Вона визначена, як різниця між даними по загальній втраті гідроген пероксиду в процесі вилуговування та даними рис.3.11.

При підвищеній кислотності розчину та низькому вмісті гідроген пероксиду основні витрати останнього пов'язані з відновленням ванадію. В той же час, зі зростанням початкової концентрації гідроген пероксиду в системі, швидкість його розкладання на домішках зростає у всьому діапазоні кислотностей. Рівняння поверхні, представленої на рис. 3.12 має вигляд:

$$z = 98,02 - 1,41 \cdot x - 0,02 \cdot x^2 + 11,81 \cdot y - 9,18 \cdot y^2 + 1,02 \cdot x \cdot y, \quad (3.10)$$

z – частка гідроген пероксиду, що розкладається на діатоміті ($\omega(\text{H}_2\text{O}_2)$), %;

x – концентрація сірчаної кислоти ($\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4)$), г/л;

y – співвідношення гідроген пероксиду та ванадію $\nu(\text{H}_2\text{O}_2):\nu(\text{V})$, моль/моль.

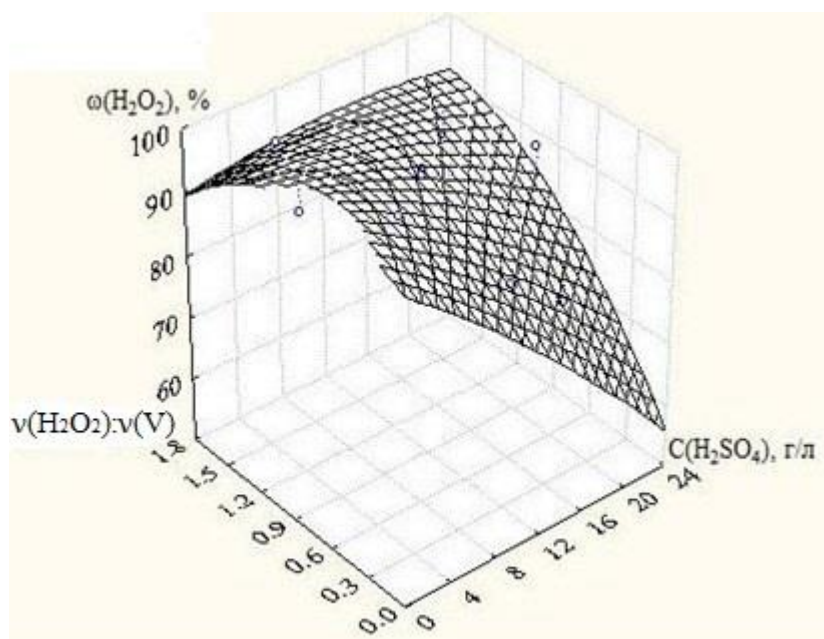


Рис.3.12 – Залежність частки гідроген пероксиду, що розкладається під впливом домішок та на поверхні діатоміту від концентрації сірчаної кислоти при різних співвідношеннях кількостей гідроген пероксиду та ванадію (25°C, Т:Р=1:4, 90хв, розмір фракції ВВК <0,1 мм, 400 об/хв)

Введення гідроген пероксиду на стадію кислотного вилуговування ВВК сприяє зв'язуванню ванадію(V) в пероксокомплекс та, разом з частковим відновленням ванадію(V) до ванадію(IV), сприяє зміщенню рівноваги процесу у напрямку розчинення активної маси каталізатора (рис. 3.9). При цьому, вплив збільшення концентрації вільної сірчаної кислоти послаблюється. Підвищення концентрації H_2SO_4 з 12 до 24 г/л, без внесення гідроген пероксид, у збільшує вилучення ванадію з ВВК вдвічі з 20 до 40%. При введенні гідроген пероксиду $\nu(\text{H}_2\text{O}_2):\nu(\text{V}) = 1,8:1$ моль/моль та підвищенні концентрації H_2SO_4 з 12 до 24 г/л, ступінь вилучення ванадію збільшується на 15%, з 80 до 99%. Високі вилучення ванадію з ВВК (до 80 %) можуть бути досягнуті при концентраціях сірчаної кислоти 5-10 г/л при мольному співвідношенні гідроген пероксиду до ванадію $\nu(\text{H}_2\text{O}_2):\nu(\text{V})=1,8:1$.

В процесі вилуговування гідроген пероксид частково розкладається: при низьких кислотностях цей процес практично повністю відбувається за рахунок каталітичної дії домішок, при високих – зростає витрата гідроген пероксиду на відновлення V(V). Слід зазначити, що зворотного осадження ванадію на основу каталізатора не відбувається, цьому може запобігати повільне встановлення рівноваги між формами V(V) у розчині та осадом малорозчинних похідних декаванадієвої кислоти.

Рекомендованими параметрами для стадії вилуговування є концентрація сірчаної кислоти 24 г/л, мольне співвідношення гідроген пероксиду до ванадію 1,8:1, час вилуговування в агітаційному режимі 1,5 години при 25°C, що дозволяє підвищити до 95% ступінь вилучення ванадію при кислотній переробці каталізаторів з промоторами на основі суміші сульфатів калію та рубідію.

Застосування гідроген пероксиду дозволяє знизити концентрацію сірчаної кислоти у розчинах вилуговування при досягненні високих ступенів вилучення ванадію. В процесі вилуговування гідроген пероксиду витрачається на відновлення ванадію(V) до ванадію(IV) та каталітично розкладається з утворенням кисню, що веде до його непродуктивних втрат [116].

Після одностадійного вилуговування залишковий вміст ванадію в носії (1,5-2 г/кг) перевищує його ГДК в ґрунті (150 мг/кг). Зниження залишкового вмісту ванадію до рівня ГДК досягається промиванням осаду діатоміту слабокислими водними розчинами H_2O_2 . Промивна вода може бути використана на стадії вилуговування нової партії ВВК.

Після одностадійного вилуговування залишковий вміст арсену в носії (0,1-1 г/кг), що значно перевищує його ГДК в ґрунті (2 мг/кг) [115]. Промивання слабокислими водними розчинами H_2O_2 зменшує вміст арсену в осаді, але його залишковий вміст після цього значно перевищує ГДК та знаходиться в діапазоні від 30 до 380 мг/кг. Для зниження вмісту арсену в діатоміті до рівнів ГДК необхідно вводити стадію додаткового вилуговування.

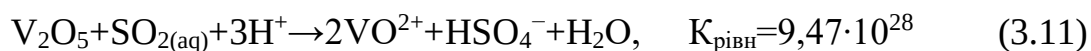
Додаткові операції очищення діатоміту від арсену, витратна стадія розділення слабокислого сульфатного розчину сполук феруму(III), арсену(V) та ванадію(V), суттєві витрати на ліганд дозволяють рекомендувати гідроген пероксид для інтенсифікації вилуговування ВВК з низьким вмістом арсену.

3.4 Дослідження відновного вилуговування ВВК розчинами сульфур(IV) оксиду у розбавленій сірчаній кислоті.

Підвищенню ефективності сірчаноокислотного вилуговування ВВК може сприяти використання реагентів-відновників. В процесі відновлення основні компоненти ВВК утворюють добре розчинні сульфати ванадилу(IV), сполуки феруму(II) та арсенітної кислоти. Відсутність термодинамічних ускладнень для розчинення складових ВВК може сприяти отриманню силікатної основи з низьким вмістом токсичних домішок. При використанні таких відновників як сульфур(IV) оксид, гідразин сульфат, щавлева кислоти і її похідні, не відбувається зміни іонного складу розчинів.

Виходячи з економічних передумов, а також впливу продуктів вилуговування на склад розчинів, найбільш прийнятно здійснювати вилуговування сульфур(IV) оксидом. Дані щодо відновного вилуговування

чистого пентаоксиду ванадію сульфітом натрію представлені в роботі [117]. У загальному вигляді рівняння реакції в кислому середовищі має вигляд:



Показано, що в діапазоні $\text{pH}=0,5-1,5$ і температурах $30-90^\circ\text{C}$, відновлення V_2O_5 відбувається з кінетичним контролем відповідно до «моделі сфери, що стискається». Умовний порядок реакції по $\text{SO}_2=0,57$, зниження pH від 1,0 до 0,5 призводить до зростання швидкості вилуговування в 1,88 раз, а від 1,5 до 1,0 – в 2,44 рази. Значення умовної енергії активації становить 33кДж/моль .

В складній системі, якою є ВБК процес відновлення може ускладнювати наявність домішок, природа сполук ванадію та структурні особливості нерозчинної основи каталізатора.

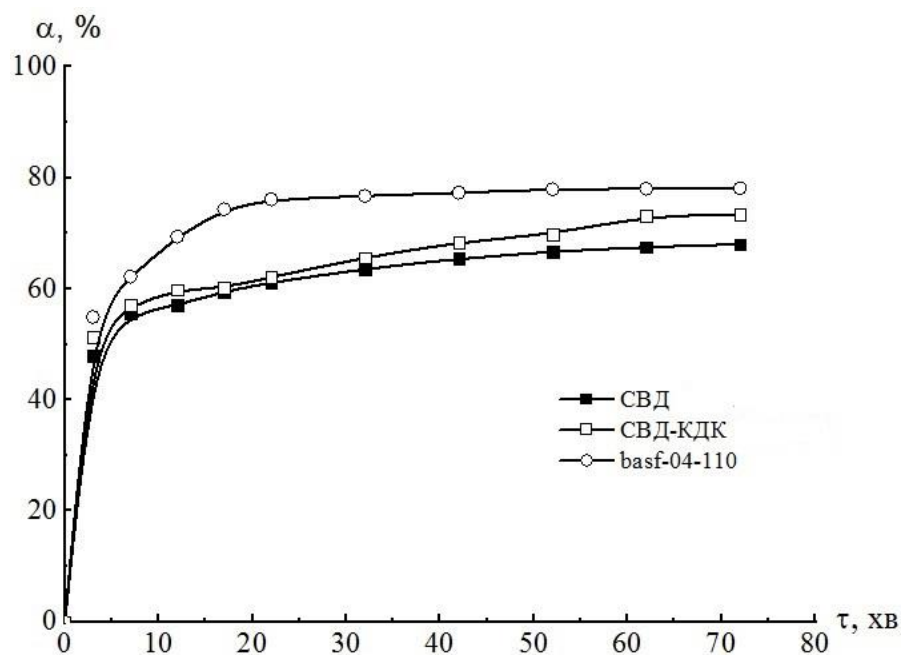


Рис.3.13 – Залежність ступеня вилучення ванадію в часі при відновному вилуговуванні (17°C , $\text{T:P}=1:6$, $\text{pH}=1,5$, $\text{SO}_2/\text{V}=1,5$ моль/моль, розмір фракції $<0,1\text{мм}$, 400 об/хв)

При внесенні каталізатора у воду відбувається розчинення та гідроліз його компонентів, в першу чергу – $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, та $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, результатом цього є закислення розчину і часткове вилучення в нього ванадію. При обраному співвідношенні $\text{T:P}=1:6$, pH розчину вилуговування без введення SO_2 і H_2SO_4 ,

дорівнює 1,60-1,75.

Рис.3.13 являє собою залежність ступеня вилучення ванадію з різних типів ВВК при встановленні початкового $\text{pH}=1,5$ внесенням H_2SO_4 , температурі 17°C і 50% надлишку SO_2 по відношенню до ванадію. Протягом 72 хвилин експерименту при незначному підкисленні розчинів вилуговування (початковий $\text{pH}=1,5$) досягалося вилучення 65-75% ванадію, при цьому за перші 5 хвилин в розчин вилучається 50-58% ванадію, далі процес сповільнюється.

На рис. 3.14 представлені дані вилуговування каталізатора СВД при різних початковій кислотності розчинів, температурі 30°C та надлишку SO_2 по відношенню до ванадію 1,5 моль.

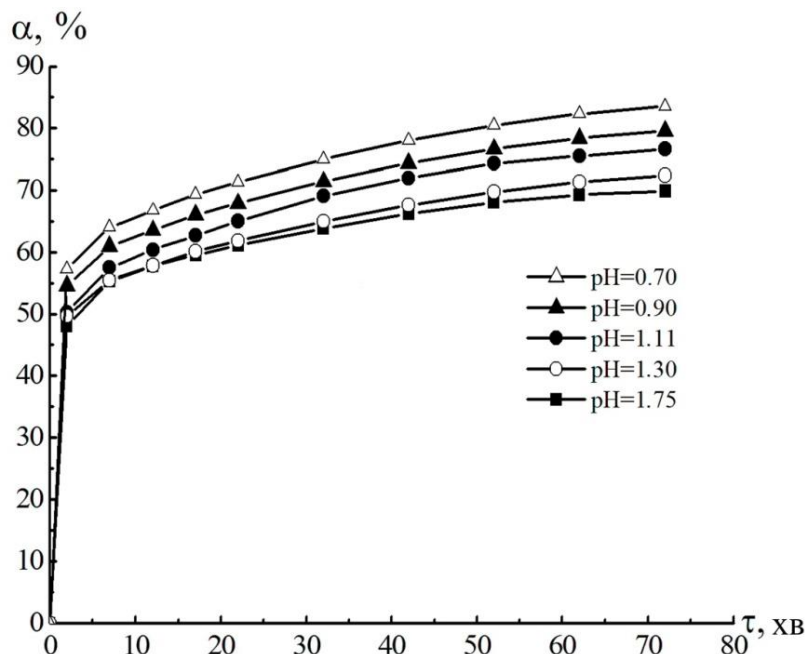


Рис. 3.14 – Залежність ступеня вилучення ванадію з каталізатора СВД в часі від кислотності розчинів (30°C , $\text{SO}_2:\text{V}=1,5$ моль/моль, розмір фракції $<0,1$ мм, 400 об/хв, Т:Р=1:6)

Представлені значення pH були отримані шляхом додавання в розчин сірчаної кислоти перед введенням водного розчину сульфур(IV) оксиду. Після введення водного розчину сульфур(IV) оксиду, pH суспензії одразу не змінювався та в процесі вилуговування підвищувався на 0,10-0,15 одиниць. Зі збільшенням кислотності розчину вилуговування ступінь вилучення ванадію зростає. За фіксований час проведення експерименту (72 хв) повного вилучення ванадію

досягти не вдалося, однак, за 6-48 годин відбувалось повне вилучення ванадію в розчин, швидкість вилучення зростала зі зменшенням рН.

На рис. 3.15 показана залежність ступеня вилучення ванадію від температури розчину вилуговування, без його додаткового підкислення при надлишку $\text{SO}_2/\text{V}=1,5$ моль/моль. Збільшення температури призводить до підвищення ступеня вилуговування, при цьому, зберігається форма кривих. Внаслідок зниження розчинності сульфур(IV) оксиду в кислих розчинах з підвищенням температури, верхньою температурною межею було обрано температуру 50°C . Збільшення температури від 17 до 50°C , дозволяє збільшити вилучення ванадію з ВВК на 25%, без додаткового внесення сірчаної кислоти.

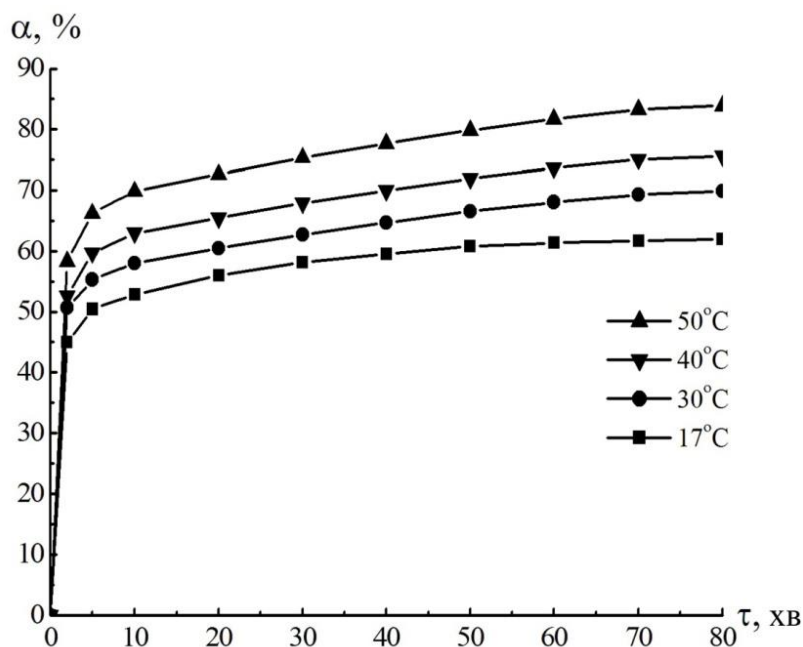


Рис. 3.15 – Залежність ступеня вилучення ванадію з каталізатора СВД у часі від температури розчинів ($\text{pH}=1,75$, $\text{SO}_2:\text{V}=1,5$ моль/моль, розмір фракції $<0,1$ мм, 400 об/хв, $\text{T:P}=1:6$)

Вплив концентрації відновника на вилучення ванадію досліджували при постійній концентрації сірчаної кислоти, $\text{T:P}=1:6$ з введенням різної кількості сульфур(IV) оксиду в межах співвідношення $\text{SO}_2:\text{V}=1,5-3$ моль/моль. Підвищення концентрації SO_2 від $0,1\text{M}$ до $0,2\text{M}$ не змінювала рН суспензії, що була підкислена сірчаною кислотою ($\text{pH}\leq 1,3$) та не впливала на швидкість процесу вилуговування.

Вплив швидкості перемішування досліджували варіюванням кількості обертів мішалки від 400 до 800 об/хв. Встановлено, що швидкість перемішування помітно не впливала на ступінь вилуговування ванадію. При $T:P=1:6$, $pH=1,3$, $30^{\circ}C$, $SO_2:V=1,5$ моль/моль ступінь вилучення ванадію склала 69,5% (400 об/хв), 71,0% (600 об/хв), 70,2% (800 об/хв), тобто вплив зовнішньодифузійних обмежень виключено.

Зі збільшенням ступеня подрібнення ВБК, швидкість вилучення ванадію у часі зростає. Для фракцій -0,1 мм, 0,16-0,25 мм, 0,25-0,80 мм при $T:P=1:6$, $pH=1,75$, $T=30^{\circ}C$ та $SO_2/V = 1,5$ моль за 72 хв. вилучення ванадію становить 65-67%, 58-60% і 52-54%, відповідно.

Наявність $V(IV)$ у розчинах значно впливає на хід кривих вилуговування. На рис.3.16 показана залежність вилучення ванадію з каталізатора при внесенні додаткової кількості сульфату ванадилу ($VOSO_4$) у вихідний розчин вилуговування. Висока концентрація іонів чотирьохвалентного ванадію в розчині пригнічує вилуговування ванадію з ВБК. Такий вплив може вказувати на встановлення рівноваги в реакційній зоні за рахунок локального зниження кислотності та підвищення концентрації продуктів відновлення ($VOSO_4$). Відповідно до цього, швидкість відновного вилуговування визначається дифузією чотиривалентного ванадію із зерна під дією градієнту концентрацій між зоною реакції та об'ємом розчину.

Формування у зерні нерозчинної при низькій кислотності твердої фази, може перешкоджати дифузії ванадил-іонів в розчин. Після введення відновника в пульпу, колір каталізатора ставав зеленим через накладання кольорів коричнево-оранжевих сполук п'ятивалентного ванадію та синіх сполук чотирьохвалентного ванадію. Промивка водою каталітичної маси, після часткового вилуговування, приводила до повільного та неповного видалення сполук $V(IV)$ з поверхні нерозчинного носія. Проте залишкові кількості чотирьохвалентного ванадію було легко видалити при обробці носія 1М сірчаною кислотою, при цьому колір носія змінювався з зеленого на жовто-коричневий, за рахунок розчинення сполук ванадію(IV).

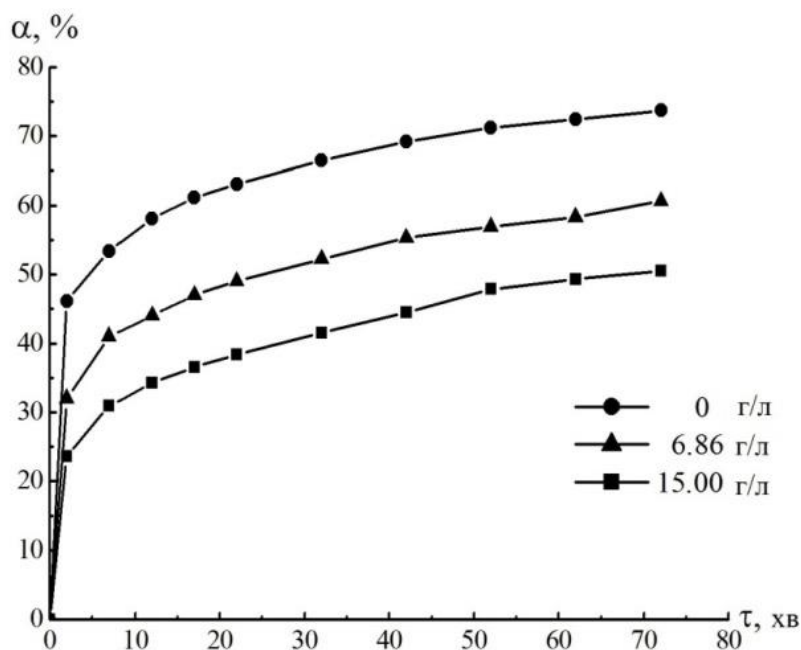


Рис.3.16 – Вплив концентрації ванадію(IV) на ступінь вилугування ванадію з каталізатора СВД (30°C, pH=1,75; SO₂:V=1,5 моль/моль, розмір фракції <0,1 мм, 400 об/хв, Т:Р=1:6)

Отримані кінетичні дані по вилугуванню ВВК було проаналізовано на відповідність математичним моделям різних механізмів гетерогенних процесів, які застосовують для опису процесу вилугування (табл. 3.3) [118;119]. Критерієм відповідності приведених моделей експериментальним даним була можливість їх представлення у вигляді лінійних залежностей у найширшому інтервалі ступенів перетворення ванадію. Найбільш повно характер кінетичних кривих відповідає модифікації моделі Дікінсона (3.12), що описує випадок, коли швидкість процесу вилугування залежить від товщини шару інерту і концентрації двох реагентів або продуктів реакції:

$$k\tau = 1/5(1-\alpha)^{-5/3} - 1/4(1-\alpha)^{-4/3} + 1/20 \quad (3.12)$$

Таблиця 3.3 – Рівняння математичних моделей механізмів гетерогенних процесів

Тип і симетрія процесу	Рівняння
Одновимірна дифузія	$k\tau = \alpha^2$
Двовимірна дифузія	$k\tau = (1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
Яндера (тримірна дифузія для сферичних часточок)	$k\tau = (1-(1-\alpha)^{1/3})^2$
Гістлінга Бронштейна	$k\tau = 1 - 2\alpha/3 - (1-\alpha)^{2/3}$
Журавльова, Лесохіна, Темпельмана	$k\tau = (1/(1-\alpha)^{1/3} - 1)^2$
Анти-Яндера (Тримірна дифузія для сферичних часточок)	$k\tau = ((1+\alpha)^{1/3} - 1)^2$
Крегера-Зейглера	$k\ln\tau = (1-(1-\alpha)^{1/3})^2$
Яндера (для циліндричних часточок)	$k\tau = (1-(1-\alpha)^{1/2})^2$
Анти-Яндера (для циліндричних часточок)	$k\tau = (1-(1+\alpha)^{1/2})^2$
Дікінсона-Хіла (дифузія не залежить від товщини шару інерту)	$k\tau = 1/(1-\alpha)^{1/3} - 1$
Дікінсона-Хіла (дифузія залежить від товщини шару інерту)	$k\tau = 1/(1-\alpha)^{1/3} + 1/3\ln(1-\alpha) - 1$
Дікінсона-Хіла (дифузія залежить від товщини шару інерту і концентрації двох реагентів)	$k\tau = 1/5(1-\alpha)^{-5/3} - 1/4(1-\alpha)^{-4/3} + 1/20$
Двовимірна дифузія на границі поділу фаз	$k\tau = 1 - (1-\alpha)^{1/2}$
Тримірна дифузія на границі поділу фаз	$k\tau = 1 - (1-\alpha)^{1/3}$
Ступеневий закон	$k\tau = \alpha^{1/n}$
Експоненційний закон	$k\tau = \ln\alpha$
Експоненційний закон	$k\tau = \exp(-(1-\alpha)) - \exp(-1)$
Аврамі-Ерофєєва	$k\tau = -\ln((1-\alpha)^{1/n})$

На рис. 3.17 представлені дані рис.3.14 в координатах кінетичної моделі Дікінсона (рівняння 3.8).

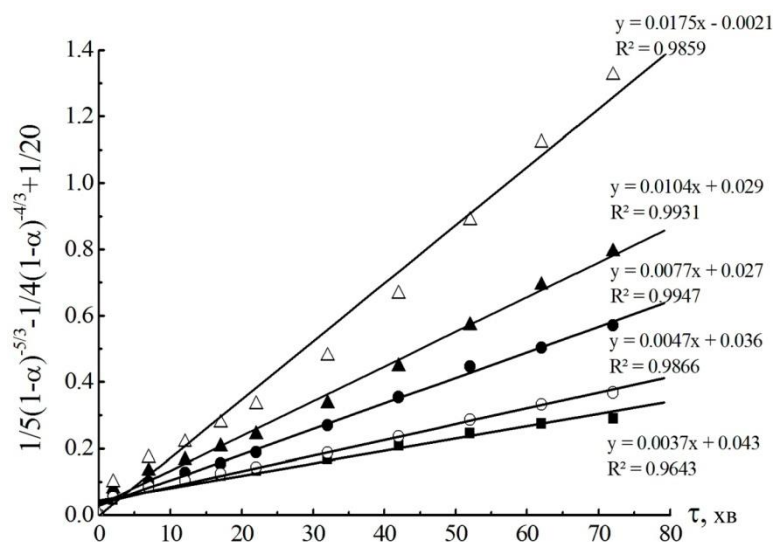


Рис. 3.17 – Лінеаризація кінетичних кривих рис. 3.14 в координатах дифузійної моделі Дікінсона-Хіла

Представлення даних рис.3.17 в координатах $\lg(k)$ - $\lg H$ дозволяє визначити уявний порядок реакції за іоном гідрогену, що дорівнює 0,5 з коефіцієнтом детермінації $R^2 = 0,99$.

$$\lg k = 0,5 \lg[H^+] - 1,56 \quad (3.13)$$

Одержані лінійні залежності в досліджуваному діапазоні кислотностей показують, що при зміні рН розчинів від 1,75 до 0,70, швидкість вилуговування зростає в 3,3 рази.

Обробка кінетичних кривих, що відображають вплив підвищення концентрації чотиривалентного ванадію у розчині вилуговування (рис. 3.16) представлені на рис.3.18. Представлення даних в координатах $\lg(k)$ - $\lg(C(V))$ дозволяє визначити порядок реакції за ванадил-катіоном, що дорівнює -0,7 з коефіцієнтом детермінації $R^2 = 0,99$.

$$\lg k = -0,7 \lg C(V) - 2,63 \quad (3.14)$$

Одержані закономірності по впливу концентрації ванадилу на ступінь вилучення ванадію з ВВК зв'язують співвідношення Т:Р та швидкість

вилуговування. Зміна співвідношення Т:Р з 1:6 до 1:3 збільшуватиме вдвічі концентрацію ванадію(IV) при уповільненні вилучення ванадію в 1,6 рази. Висока розчинність VOSO_4 дозволяє збільшувати співвідношення Т:Р до 1:2. При цьому, концентрація V(IV) , за умови його повного вилучення в розчин, складе приблизно 15 г/л, концентрація K_2SO_4 відповідатиме близькому до насичення розчину при 20°C . Швидкість вилуговування відносно Т:Р=1:6 зменшиться в 2,2 рази.

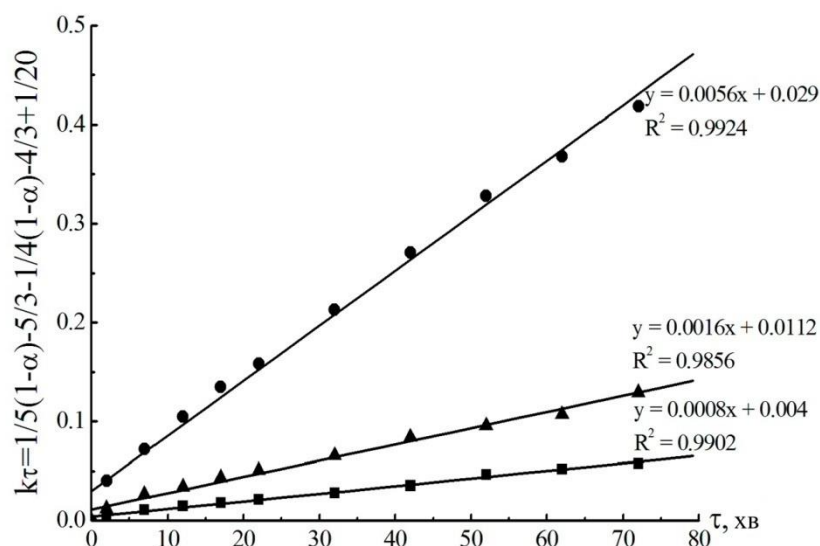


Рис. 3.18 – Лінеаризація кінетичних кривих рис. 3.16 в координатах дифузійної моделі Дікінсона-Хіла

Аналіз даних рис.3.15, щодо впливу температури на кінетику вилуговування в координатах моделі Дікінсона представлений на рис.3.19. Лінійний характер залежності зберігається, модель добре описує кінетику вилуговування у дослідженому діапазоні температур. На рис.3.20 представлена залежність визначених констант швидкостей процесу від температури в Арреніусових координатах. Отримана лінійна залежність вказує на те, що в даному діапазоні температур не відбувається зміни механізму процесу. Кут нахилу отриманої залежності дозволяє визначити умовну енергію активації, що дорівнює 49,2 кДж/моль. Таке значення енергії активації не є характерним для дифузійних процесів, але деякі автори вказують на те, що її величина може перевищувати 21 кДж/моль для процесів, що лімітуються внутрішньою дифузією реагентів [120, 121, 122].

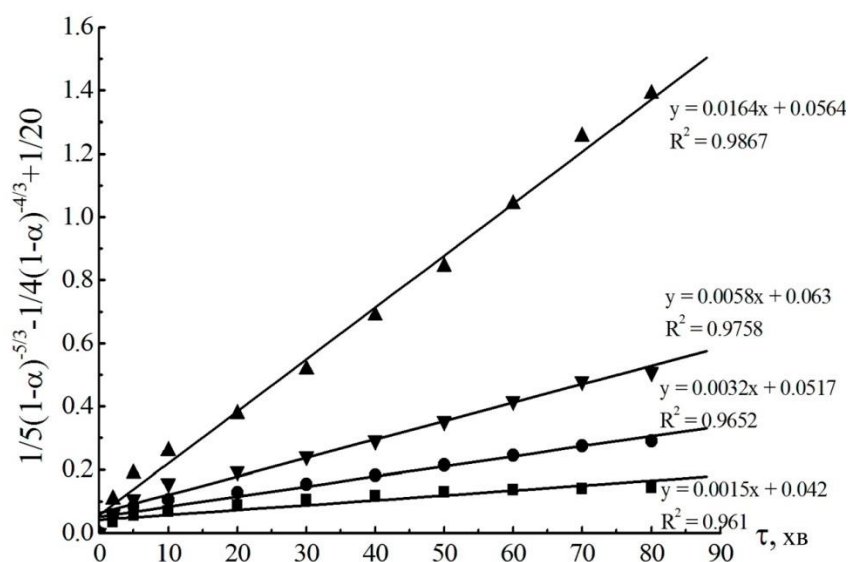


Рис. 3.19 – Лінеаризація кінетичних кривих рис. 3.15 в координатах дифузійної моделі Дікінсона-Хіла (3.5)

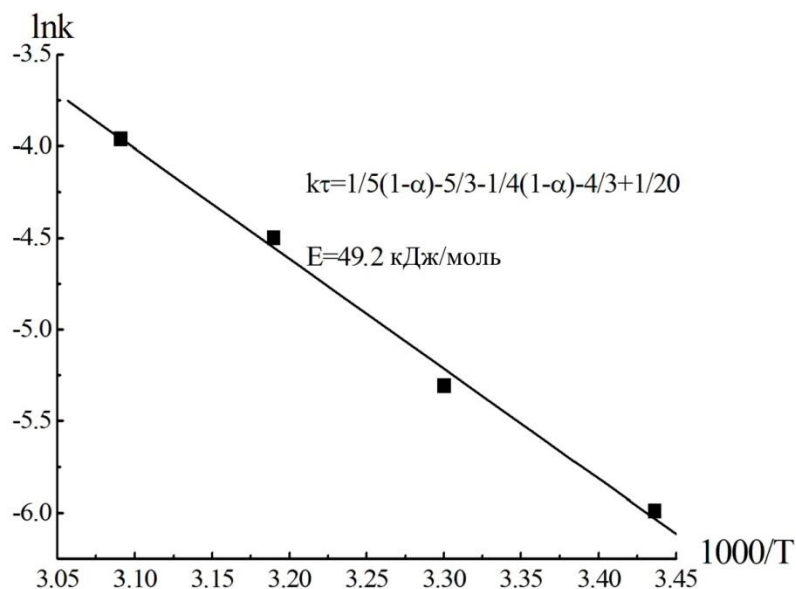


Рис. 3.20 – Температурна залежність константи швидкості вилугування ванадію(IV) з ВВК: $\text{SO}_2:\text{V} = 1,5$ моль/моль, розмір фракції $< 0,1$ мм, 400 об/хв

Значний вплив температури на процес вилугування, що лімітується дифузійними обмеженнями, на нашу думку, може бути пов'язаний з процесами гідролізу сполук феруму, арсену та ванадію.

Результати скануючої електронної мікроскопії (рис.3.21) вилугуваних зразків каталізатора СВД, показують, що основа каталізатора має відносно великі пори 0,2-0,5 мкм.

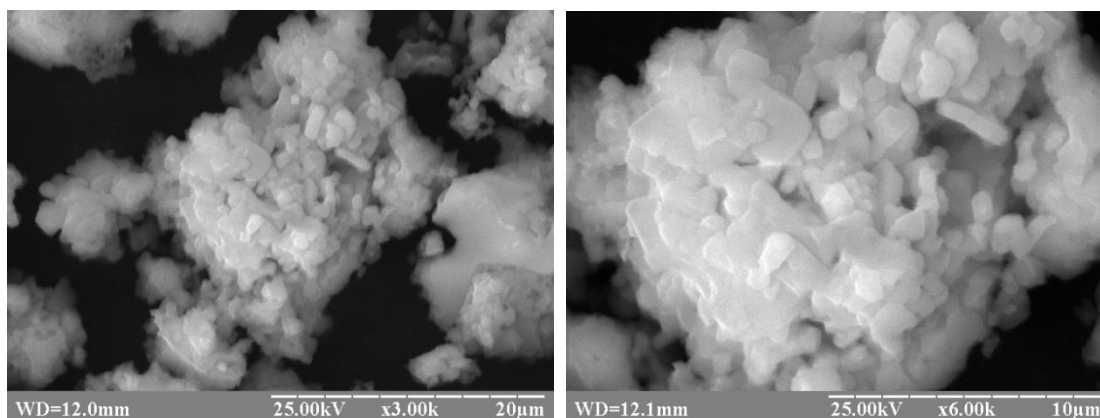
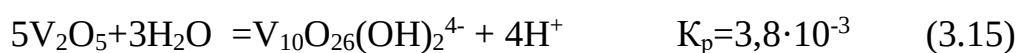
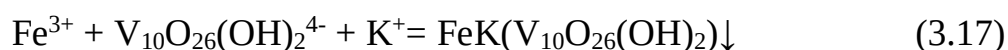
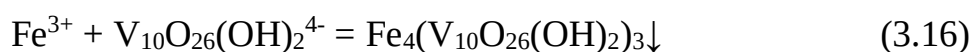


Рис. 3.21 – Електронно-мікроскопічні знімки поверхні відпрацьованого каталізатора СВД після відновного вилуговування (рН=0,7, SO₂:V=1,5 моль/моль, розмір фракції <0,1 мм, 400 об/хв, 50°C, 2 год)

При виготовленні каталізатора поверхню пор вкривають розплавом піросульфатованадатів лужних металів. При потраплянні гранули ВВК у водний розчин, добре розчинний піросульфат калію розчиняється, а ванадій(V) у насиченому розчині електролітів гідратується та утворює осад поліванадатів з іонами металів каталітичної маси [125, 126]. Про це свідчить інтенсивна зміна забарвлення гранул каталізатора при їх змочуванні водою з жовтого в темно-коричневий колір, що є характерним для похідних декаванадієвої кислоти:



Найбільш схильними до утворення сумішей гідратованих оксидів з поліванадієвими кислотами є іони трьохвалентного феруму, які присутні в каталізаторі:



При спільному гідролізі ванадатів лужних металів різного складу та сполук Fe(III), за умови достатньої концентрації реагентів, утворюються конденсовані фази різного складу. Для деяких з них простежені стехіометричні співвідношення V(V) та Fe(III), але більшість представляють нестехіометричні суміші гідрооксиду феруму (Fe(OH)₃) та різноманітних поліванадатів [125,126].

При відновленні ванадію(V) в гранулі носія ВВК відбувається споживання іонів гідрогену (реакція 3.7). Локальне підлучення середовища за високої концентрації багатозарядних аніонів (SO_4^{2-} , AsO_4^{3-}) сприяє утворенню осаду осадів основних солей феруму(III) та гідратованого $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Шар продуктів гідролізу ускладнює дифузію реагентів в середину зерна та дифузію продукту VO^{2+} у розчин. Відповідно, дифузійні обмеження, найбільш ймовірно, пов'язані з утворенням нових конденсованих фаз в процесі взаємодії компонентів каталітичної маси з розчином вилуговування.

Зміна температури веде до утворення різної кількості конденсованих продуктів гідролізу та змінює проникність матеріалу. Підвищення температури може інтенсифікувати процеси розчинення цього шару, зменшувати його опір, що знаходить відображення у високій умовній енергії активації.

Отримані кінетичні дані дозволяють запропонувати загальне рівняння потоку відновного вилуговування (рівняння 3.18) ванадію(IV) в діапазоні $\text{pH}=0,70-1,75$, $T=17-50^\circ\text{C}$, при концентраціях V(IV) від 0 до 15 г/л, що відповідає співвідношенням Т:Р від 1:6 до 1:2, розмір фракції $<0,1$ мм:

$$\frac{dG}{dt} = -S_{\text{нов.кат.}} \cdot 9,57 \cdot 10^{(4-0,5\text{pH})} \cdot e^{\frac{5922,5}{T}} \cdot C(\text{VO}^{2+})^{-0,7} \quad (3.18)$$

де $S_{\text{пов. кат.}}$ – питома поверхня зразка каталізатора, $\text{м}^2/\text{г}$.

На підставі отриманих даних щодо впливу температури, кислотності та вмісту V(IV) в розчині вилуговування на швидкість вилучення ванадію з ВВК, проведено дослідження ступеня вилучення ванадію з усіх зразків ВВК, що досліджували (СВД, СВД-КДК, basf-04-111) при наступних умовах: 50°C , $\text{pH}=0,7$, $\text{SO}_2/\text{V}=1,5$ моль/моль, розмір фракції ВВК $<0,1$ мм, Т:Р=1:3. Для зниження початкового pH суспензії каталізатора в воді з 1,75 до 0,70, в розчини вилуговування потрібно внести близько 10г/л сірчаної кислоти. Протягом трьох годин вилучення ванадію з ВВК завершувалося [122-124]. Відфільтрований після вилуговування осад діатоміту промивали сірчаною кислотою концентрацією 50г/л (Т:Р=1:2) та водою (Т:Р=1:4). Залишкова концентрація ванадію в осаді діатоміту складала 0,01%, тобто вилучення ванадію у розчин вилуговування і промивні

води перевищувало 99%.

Важливим технологічним показником ефективності стадії вилуговування для ВВК є залишковий вміст токсичних ванадію та арсену в нерозчинній основі каталізатора після її промивання водними розчинами. В таблиці 3.4 наведений склад нерозчинних залишків, отриманих при вилуговуванні ВВК трьома досліджуваними методами. На відміну від інших методів, відновне вилуговування дозволяє отримати осади з вмістом ванадію і арсену, що не перевищують ГДК (V – 150 мг/кг, As – 2 мг/кг).

Таблиця 3.4 – Вміст арсену та ванадію в діатоміті після сірчаноокислотного вилуговування (виконано двократне промивання осаду водою при T:P=1:2)

Марка каталізатора Компо- ненти (мас. часка, %)	СВД		СВД-КДК		basf-04- 111
	Зразок №1	Зразок №2	Зразок №1	Зразок №2	
Кислотне вилуговування (T=20 ⁰ C, C(H ₂ SO ₄)=50г/л, T:P=1:5)					
V	0,23	0,21	0,94	1,46	1,05
As	0,03	0,06	0,16	0,05	0,02
Вилуговування гідроген пероксидом (T=25 ⁰ C, C(H ₂ SO ₄)=5г/л, ν(H ₂ O ₂):ν(V)=1,8, T:P=1:4)					
V	0,08	0,08	0,12	0,14	0,12
As	0,04	0,12	0,38	0,03	0,04
Відновне вилуговування (T=50 ⁰ C, pH=1,3, ν(SO ₂)/ν(V)=1,5, T:P=1:6)					
V	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02
As	< 2·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	< 2·10 ⁻⁴	< 2·10 ⁻⁴

Аналіз отриманих даних показує що, всі три методи вилуговування дозволяють досягти високих вилучень ванадію з ВВК. При сірчаноокислотному вилуговуванні високі витрати сірчаної кислоти підвищують вартість переробки складових розчинів вилуговування, особливо у випадку переробки низькотемпературних каталізаторів. Вилуговування з використанням гідроген пероксиду при невисоких витратах сірчаної кислоти пов'язано з непродуктивною втратою частини реагенту та високою залишковою концентрацією арсену в основі

каталізатора після вилуговування. Відновне вилуговування характеризується незначною витратою сірчаної кислоти та дозволяє досягати високих вилучень ванадію при великому співвідношенні Т:Р та досягти вмісту арсену в основі каталізатора нижче рівнів ГДК.

Висновки

1. Виконані дослідження процесів вилуговування ВВК в розчинах сірчаної кислоти та її сумішах з H_2O_2 та SO_2 . Показано, що комплексоутворення ванадію(V) з H_2O_2 та відновлення його водними розчинами сульфур(IV) оксиду до ванадію(IV) підвищують ступінь вилучення ванадію. Співставлення даних по залишковому вмісту ванадію та арсену, показало, що лише відновне вилуговування дозволяє досягти концентрацій ванадію та арсену в діатоміті нижче рівнів ГДК.

2. Встановлені закономірності вилучення ванадію з ВВК розчинами сірчаної кислоти. Ступінь вилучення визначається термодинамічними факторами, а саме обмеженою розчинністю сполук ванадію(V) у реакційних середовищах. Збільшення концентрації сірчаної кислоти в діапазоні від 20 до 100 г/л, зменшення температури від 50 до 20°C та зменшення співвідношення Т:Р від 1:3 до 1:5 дозволяють досягти вилучення 95% ванадію для каталізатора СВД та 60-65% з каталізатора СВД-КДК. Така відмінність пов'язана з нижчою розчинністю подвійних сульфатів рубідію та ванадію(V), порівняно з калійними похідними.

3. Встановлені закономірності вилучення ванадію з ВВК сумішами розбавленої сірчаної кислоти та гідроген пероксидом. Додавання гідроген пероксиду до розчину сірчаної кислоти у співвідношенні $\nu(\text{H}_2\text{O}_2):\nu(\text{V})=1,8:1$ підвищує ступінь вилучення ванадію із низькотемпературних ВВК на 20-40 %. Рекомендованими параметрами є концентрація сірчаної кислоти 24 г/л, мольне співвідношення гідроген пероксиду до ванадію 1,8:1, 25°C час вилуговування в агітаційному режимі 1,5 години, що дозволяє для каталізаторів СВД-КДК досягти 95 % ступеня вилучення ванадію.

Для досягнення концентрацій ванадію та арсену в діатоміті нижче рівнів ГДК необхідно використовувати багатостадійне вилуговування розчинами сірчаної кислоти або її сумішами з гідроген пероксидом.

4. Встановлені закономірності вилуговування ванадію з ВВК сумішами сірчаної кислоти з використанням сульфур(IV) оксиду. Вилуговування ванадію

з ВВК відбувається з дифузійними обмеженнями. Обрана кінетична модель $k\tau = 1/5(1-\alpha)^{-5/3} - 1/4(1-\alpha)^{-4/3} + 1/20$ добре узгоджується з експериментальними даними.

Згідно запропонованої кінетичної моделі, швидкість вилучення ванадію визначається дифузією двох реагентів через шар нерозчинного продукту реакції. Встановлені уявні порядки реакції по катіону гідрогену та катіону ванадилу, що склали 0,5 та -0,70, відповідно. Визначена енергія активації (49,2 кДж/моль) не є типовою для дифузійних процесів і може бути пов'язана з різною проникністю шару нерозчинних продуктів гідролізу складових каталізатора, отриманих при різних температурах. Рівняння потоку вилуговування має вигляд:

$$\frac{dG}{dt} = -S_{нов.кат.} \cdot 9,57 \cdot 10^{(4-0,5pH)} \cdot e^{\frac{59225}{T}} \cdot C(VO^{2+})^{-0,7}$$

Встановлено, що відновне вилуговування зрізків ВВК при Т:Р=1:3, 50°C, рН=0,7, співвідношенні $SO_2/V = 1.5$ моль/моль для фракції <0,1 мм за 3 години дозволяє вилучити 99% ванадію. Для досягнення концентрацій ванадію та арсену в діатоміті нижче рівнів ГДК достатньо одностадійного вилуговування сумішшю сірчаної кислоти з водними розчинами сульфур(IV) оксиду та промивання осаду діатоміту водою.

РОЗДІЛ 4

ОЧИЩЕННЯ РОЗЧИНІВ ВИЛУГОВУВАННЯ ВВК ВІД ДОМІШОК ТА ОСАДЖЕННЯ ВАНАДІЄВИХ КОНЦЕНТРАТІВ

При переробці ВВК необхідно враховувати екологічні обмеження на скидання розчинних солей, вміст яких в сировині сягає до 40%. З урахуванням високої вартості сульфатів калію та рубідію, їх доцільно вилучати у якості окремого продукту. Відповідно, технологія утилізації ВВК полягає в отриманні трьох кондиційних продуктів: сполук ванадію, сульфатів лужних металів та носія каталізатора. Крім основних компонентів, що мають попит на ринку, каталізатори містять домішки феруму та високотоксичного арсену. Вміст указаних компонентів у кінцевих продуктах регламентується, а арсен має бути переведений у малорозчинні сполуки, найбільш придатні для захоронення.

Згідно висновків попереднього розділу, найбільш повне вилучення ванадію, арсену та інших складових із основи ВВК відбувається при відновному вилугуванні (табл. 3.4). За рахунок утворення добре розчинних сульфату ванадилу (VOSO_4) і арсенітної кислоти (H_3AsO_3) при відновному вилугуванні вдається знизити вміст токсичних компонентів до рівня ГДК для більшості каталізаторів. Типова гідрометалургійна переробка сировини включає стадії: підготовки сировини, вилугування, видалення твердого залишку вилугування, очищення розчинів, розділення та виділення індивідуальних компонентів. Отримання очищеної основи каталізатора з вмістом ванадію та арсену нижче рівня ГДК, на ранніх стадіях переробки, дозволяє скоротити громіздку технологічну схему комплексної утилізації багатокомпонентної сировини.

На етапі очищення розчинів вилугування арсен бажано максимально видалити перед стадією осадження сполук ванадію та сульфатів лужних металів. Розділення ванадію і феруму в процесах переробки ВВК є складною технологічною задачею, задовільне рішення якої на сьогоднішній день відсутнє.

Аналіз природи компонентів розчину вказує на доцільність сумісного видалення арсену і феруму шляхом відомого прийому - співосадження гідроксиду феруму(III) та сполук арсену(V) [84-93].

Присутність у розчинах значної кількості ванадію не дозволяє використовувати співосадження арсену з гідроксидом феруму(III) при $\text{pH}=7-8$, коли залишкова концентрація арсену та феруму є мінімальною. В таких умовах, в залежності від ступеня окиснення ванадію, відбувається або значне співосадження ванадію(V) з гідратованим оксидом феруму(III), або випадіння гідратованого оксиду ванадію(IV) [127].

В слабкокислому середовищі схильність до гідролізу для сполук ванадію(V) значно вища ніж у сполук ванадію(IV): гідроліз та осадження сполук ванадію(V) починається від $\text{pH}=1,0$, а сполук ванадію(IV) – від $\text{pH}=2,5-3,0$.

Відмінності в розчинності сполук V(IV), V(V), Fe(III) та As(V) при зміні pH , дозволяють запропонувати схему відокремлення сполук ванадію від феруму і арсену шляхом їх послідовного гідролітичного осадження.

Для одержання очищених розчинів ванадатів і сульфатів лужних металів, може бути перспективною технологічна схема, що включає стадії відновного вилуговування ВВК в кислому середовищі та двохстадійне очищення розчинів вилуговування від сполук арсену та феруму. На першій стадії очищення осаджують арсенат феруму(III) із слабкокислих розчинів ванадію(IV), отриманий концентрат арсену, піддають переробці або захороненню. На другій стадії ванадій переводять в п'ятивалентний стан та у слаболужному середовищі осад сполук арсену(V) та феруму(III) відокремлюють від розчину ванадію(V).

4.1. Закономірності співосадження феруму(III) та арсену(V) із слабкокислих розчинів ванадію(IV)

Автори робіт [128, 129] вказують на те, що ферум(II) окислюється до феруму(III) при значенні ОВП=770 мВ, а ванадій(IV) до ванадію(V) при ОВП=1000 мВ. Таким чином, частина феруму(III) може бути селективно осаджена при $\text{pH}=2-3$ із розчинів ванадію(IV) у вигляді гідроксиду феруму(III)

при окисно-відновному потенціалі розчину вилуговування $E=800-900$ мВ. В роботі [88] вказують, що шляхом нейтралізації вапном розчинів $Fe(III)$ і $As(V)$ до $pH=2$ досягається часткове зв'язування арсену гідроксидом феруму(III), а при $pH=8$ відбувається їх повне осадження.

Розчини відновного вилуговування мають високу іону силу, ванадій(IV) та ферум(II) знаходяться в них у сульфатних комплексах, що зміщує окислювальні потенціали іонів від стандартних значень. Присутність арсену(III) в таких розчинах також впливатиме на процес селективного окислення іонів феруму(II) та ванадію(IV).

На рис. 4.1 показано результати потенціометричного титрування 10% розчином гідроген пероксиду розчину складу: $V(IV)$ – 10 г/л, $Fe(II)$ – 4,5 г/л, $As(III)$ – 1 г/л, K_2SO_4 – 50 г/л, що моделює склад розчинів відновного вилуговування ВВК, при підтриманні кислотності на постійному рівні. Витрата гідроген пероксиду, що відповідає стрибку потенціалу на кривих титрування при $pH=2$ еквівалентна окисненню всього арсену(III) та феруму(II) у розчині.

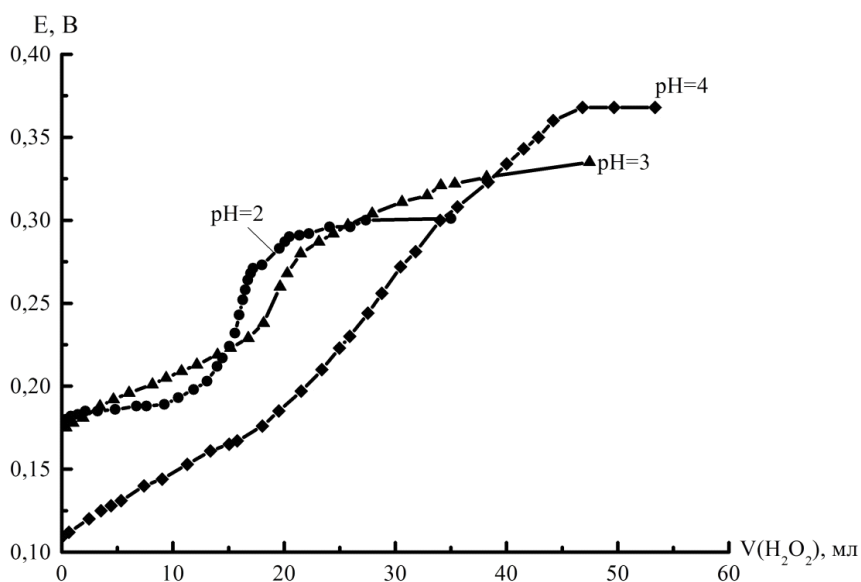


Рис. 4.1 – Криві потенціометричного титрування розчином гідроген пероксиду модельного розчину складу: $V(IV)$ – 10 г/л, $Fe(II)$ – 4,5 г/л, $As(III)$ – 1 г/л, K_2SO_4 – 50 г/л

При відсутності у модельному розчині феруму(II), відбувається одночасне окиснення арсену(III) в арсен(V) та ванадію(IV) у ванадій(V). При внесенні у такі розчини гідроген пероксиду, фіксується короткочасна зміна синього забарвлення ванадію(IV) на червоно-буре, характерне для пероксокомплексів ванадію(V) з подальшим переходом у різні відтінки зеленого, характерні для сумішей ванадію(IV) та ванадію(V). В електронних спектрах поглинання відбувалося зменшення у часі інтенсивності смуги поглинання ванадію(IV) (790 нм) та зростання інтенсивності поглинання в області 380 нм, характерного для ванадію(V) (рис. 4.2). У присутності феруму(II) окиснення арсену(III) відбувається через перенесення електронів парою Fe(II)/Fe(III) [130], відповідно, фіксується одна хвиля для титрування двох компонентів.

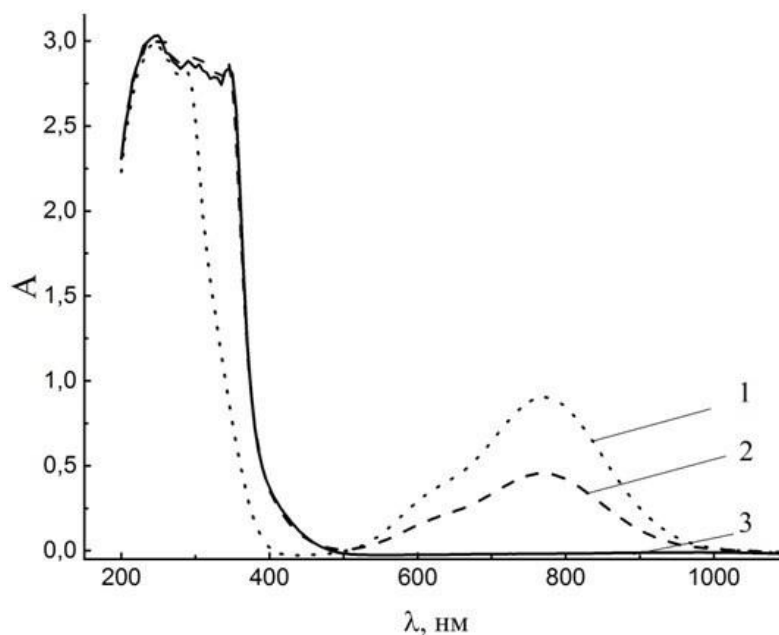


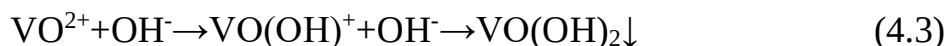
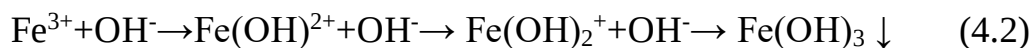
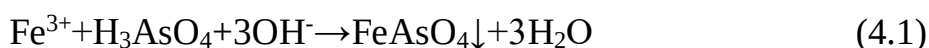
Рис. 4.2 – Електронні спектри поглинання модельного розчину початкового складу: V(IV) – 10 г/л, As(III) – 1 г/л, K_2SO_4 – 50 г/л, $\text{pH}=3,0$

1 – вихідний розчин без додавання гідроген пероксиду; 2 – розчин через 5хв після додавання 1% гідроген пероксиду; 3 – розчин через 20хв після додавання 1% гідроген пероксиду

При зменшенні кислотності положення перегину на кривій окисно-відновного титрування зберігається, але він стає більш пологим. Подальше підвищення рН веде до згладжування кривої титрування за рахунок зближення окислювальних потенціалів в парах As(III)/As(V), Fe(II)/Fe(III), V(IV)/V(V).

Максимальна кислотність розчинів після відновного вилуговування для різних ВВК знаходиться в діапазоні рН=1,0-1,5. В таких розчинах, після корегування кислотності до рН=2, окиснення арсену(III) та феруму(II) може бути здійснено селективно зі збереженням ванадію в чотиривалентному стані.

При нейтралізації розчинів, що містять ферум(III), арсен(V) та ванадій(IV) відбуваються наступні реакції:



Осадження $\text{VO}(\text{OH})_2$ (реакція 4.3) має відбуватися при більш високих рН, ніж осадження сполук арсену і феруму (реакції 4.1, 4.2). Для нейтралізації розчинів вилуговування ВВК необхідно підібрати реагент, який не призведе до ускладнення задачі виділення із розчинів вилуговування сульфату калію або інших продуктів на його основі. Використання гідроксиду натрію та соди небажано, через підвищення у розчині концентрації іонів натрію, яке вестиме до утворення малоцінних подвійних солей.

Використання гідроксиду калію максимально задовольняє вимогам технологічного процесу, проте, його висока вартість суттєво впливає на рентабельність процесу переробки ВВК. Менш технологічною альтернативою КОН можуть виступати значно дешевші аміак та вапняне молоко. В присутності іонів амонію сульфат калію кристалізується у вигляді подвійних сульфатів, які використовуються у якості комплексних добрив [131]. Перевагою вапняного молока є його дешевизна та збереження складу розчину за рахунок виведення надлишку сульфат-іонів у вигляді гіпсу.

На рис.4.3 показана залежність перерозподілу сполук As(V)-Fe(III)-V(IV) між розчином і осадом при різних значеннях рН модельних розчинів, температурі 25°C; корегування кислотності вихідних розчинів здійснювали, відповідно 50% розчином КОН (рис. 4.3, а), 25% розчином NH₃ (рис. 4.3, б), 30% вапняним молоком (рис. 4.3, в). Час встановлення постійних концентрацій As(V), Fe(III), V(IV) в розчинах складав приблизно 30 хвилин. Залишкові концентрації As(V), Fe(III), V(IV) в розчинах аналізували через 3 години від початку експерименту.

При рН=2,0 у всіх випадках спостерігається незначне зв'язування As(V) і Fe(III) в осад без зв'язування ванадію. Підвищення рН до 2,8, у випадку використання гідроксиду калію і аміаку, приводить до осадження не менше 50% арсену, при зв'язуванні 15-20% феруму і 10% ванадію. Вапняне молоко дозволяє більш повно осадити ферум (70%) при ступені зв'язування в осад близько 50% арсену і 10% ванадію. Подальше підвищення рН різко підвищує вміст ванадію в осаді.

В області рН 2-3 повнота співосадження арсену(V) та феруму(III) сильно залежить від температури розчинів. На рис. 4.4 показані залежності перерозподілу As(V)-Fe(III)-V(IV) між розчином і осадом при витримуванні суспензій при 60°C протягом 3 годин. При рН=2,0 в осад переходить близько 30-40% арсену і 25-30% феруму. Підвищення рН до 2,8 приводить до зв'язування 80-90% арсену, 50-60% феруму, в залежності від осаджувача, і 10-15% ванадію.

При рН ≥3 і температурі 60°C зв'язування ванадію різко зростає за рахунок його гідролітичного осадження, при зниженні концентрації арсену і погіршенні показників осадження феруму. Зростання концентрації феруму при рН>3,2 пов'язане з частковим відновленням Fe(III) до Fe(II) чотиривалентним ванадієм в гарячих слабокислих розчинах (реакція 4.4).



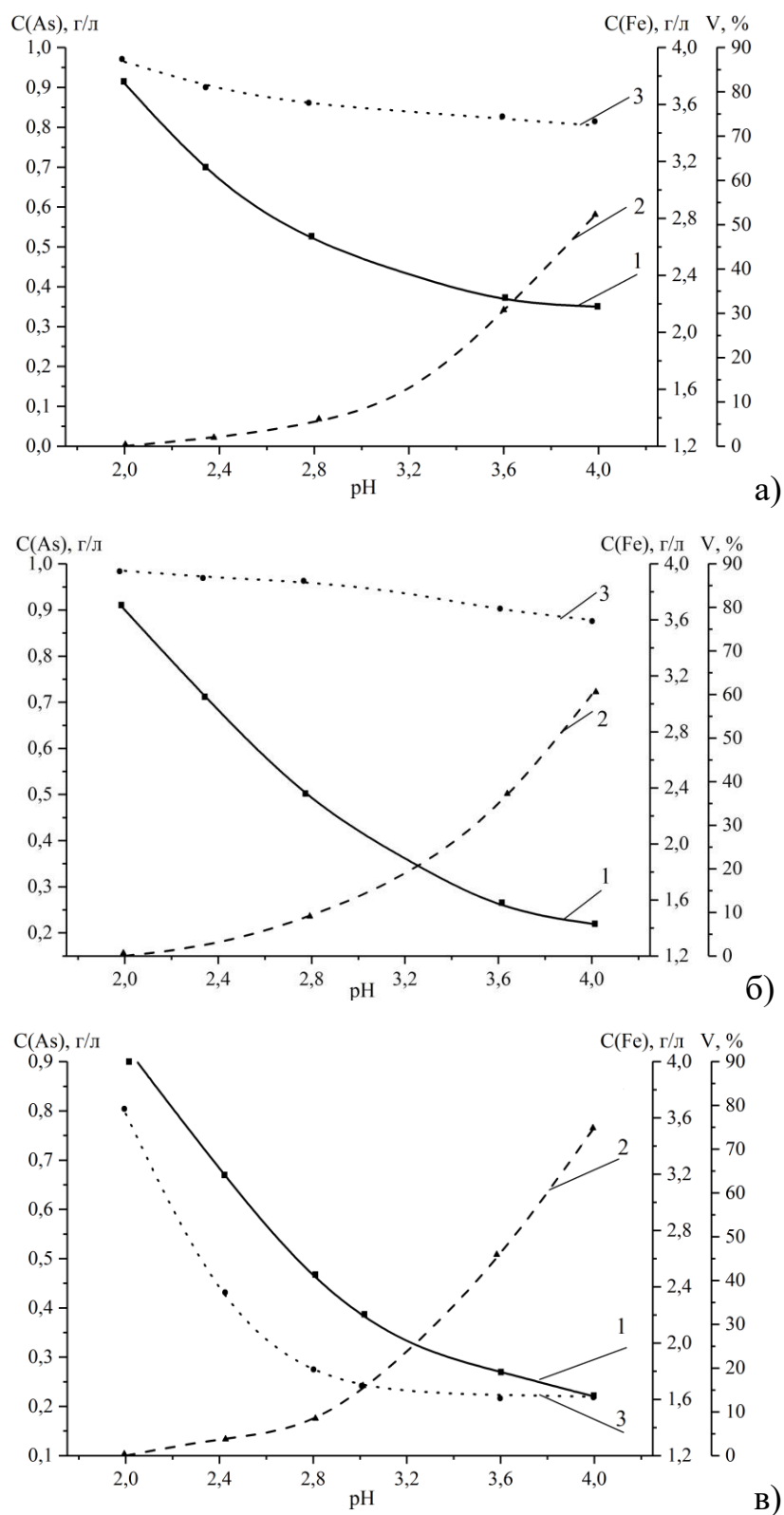


Рис. 4.3 – Залежність залишкової концентрації арсену(V) та феруму(III) в розчинах, частка ванадію, що перейшла в осад при 25°C при нейтралізації модельних розчинів складу: V(IV) – 10 г/л, Fe(III) – 4,5 г/л, As(V) – 1 г/л, K_2SO_4 – 50 г/л. а) KOH, б) NH_4OH , в) $Ca(OH)_2$

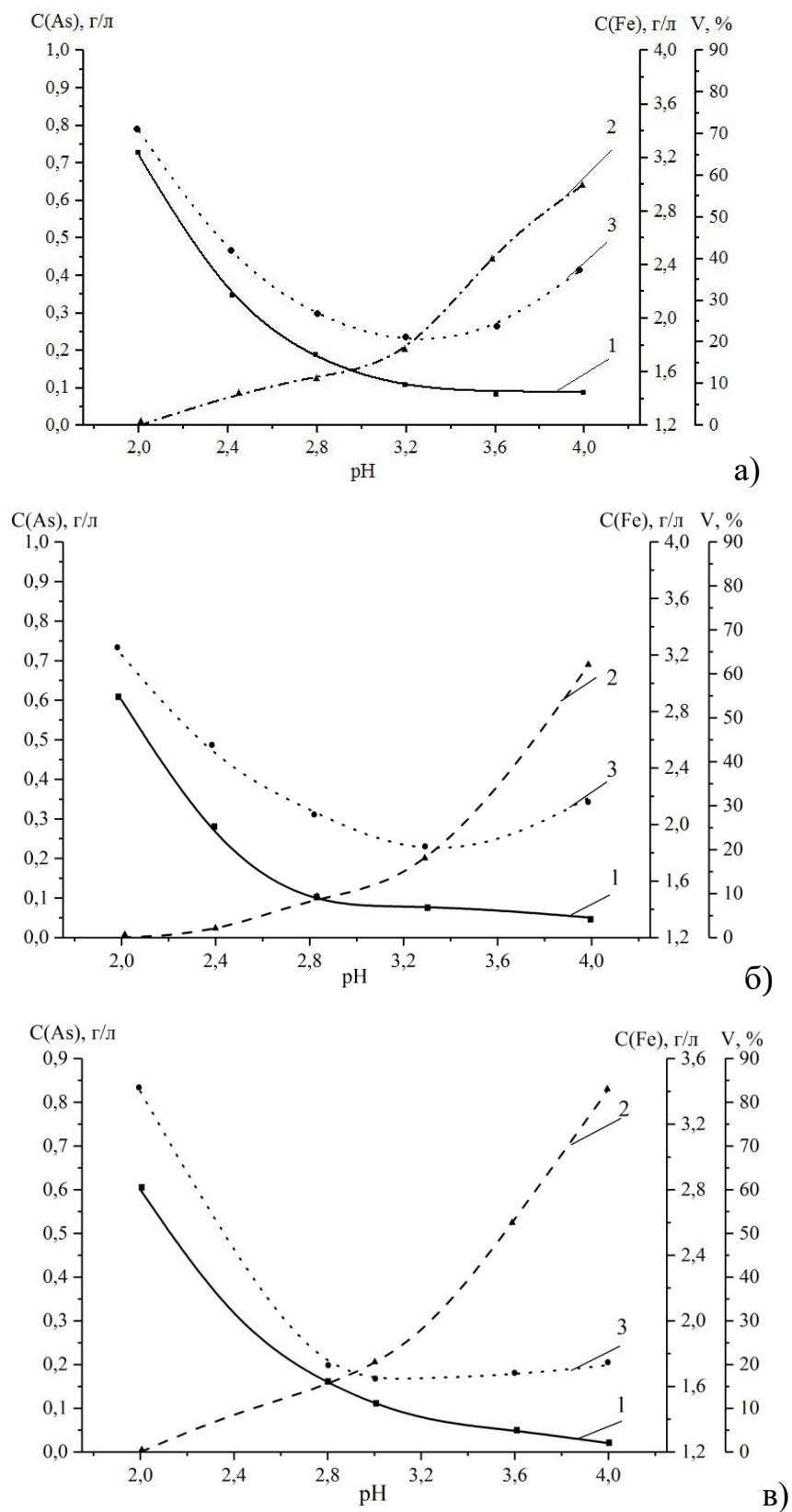


Рис. 4.4 – Залежність залишкової концентрації арсену(V), феруму(II, III) в розчинах та частка ванадію, що перейшла в осад при 60°C , при нейтралізації модельних розчинів складу: $\text{V}(\text{IV})$ – 10 г/л, $\text{Fe}(\text{III})$ – 4,5 г/л, $\text{As}(\text{V})$ – 1 г/л, K_2SO_4 – 50 г/л. а) KOH , б) NH_4OH , в) $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Показники процесу гідролітичного осадження домішок при використанні аміаку та гідроксиду калію є близькими, від вапняного молока їх відрізняє більш високий рівень залишкових концентрацій арсену та феруму. Ймовірно, кращі показники осадження вапняним молоком можна пов'язати з наявністю розвинутої поверхні твердої фази сполук кальцію, а також локальним підлученням розчину в тонкій дифузійній плівці, що оточує частинки $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Нейтралізація розчинів до $\text{pH}=2,8$ вапняним молоком при 25°C і 60°C , і водними розчинами KOH і NH_3 при 60°C , дозволяє відокремити більшу частину арсену (55-90%) із розчинів ванадію(IV). Осади, що утворюються (табл. 4.1), добре фільтруються, містять суміш рентгеноаморфних феруму(III) арсенату та гідроксиду і кристалічну фазу гіпсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), в разі використання вапняного молока.

Таблиця 4.1 – Склад осадів, одержаних після нейтралізації модельних розчинів $\text{V}(\text{IV})$ - $\text{As}(\text{V})$ - $\text{Fe}(\text{III})$ до $\text{pH}=2,8$ при 60°C

Осаджував	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	KOH	NH_4OH
V_2O_5	1,6	4,8	4,2
As_2O_5	1,5	4,9	5,2
Fe_2O_3	4,5	19,8	20,9
CaO	9,4	-	-
SO_3	14,5	7,0	7,2
H_2O	58,0	62,9	64,2

В деяких партіях ВВК вміст арсену може сягати 1-2%. При цьому, вміст кислоторозчинного феруму залишається на рівнях 1-3%, що може приводити до значного зменшення мольного співвідношення Fe/As в розчині. На рис.4.5 показано залежність залишкової концентрації арсену від pH при різних мольних співвідношеннях Fe/As . Зі збільшенням початкової концентрації арсену та постійній початковій концентрації $\text{Fe}(\text{III})$ в модельних розчинах, залишкова концентрація арсену зростає, а ступінь осадження зменшується. Залишкова

концентрація феруму(III), після витримування розчинів при $\text{pH}=2,8$ протягом трьох годин при 60°C мало залежить від його початкової концентрації. Це дозволяє змінювати показники осадження арсену(V) шляхом штучного збільшення початкової концентрації іонів феруму(III) в розчинах вилуговування.

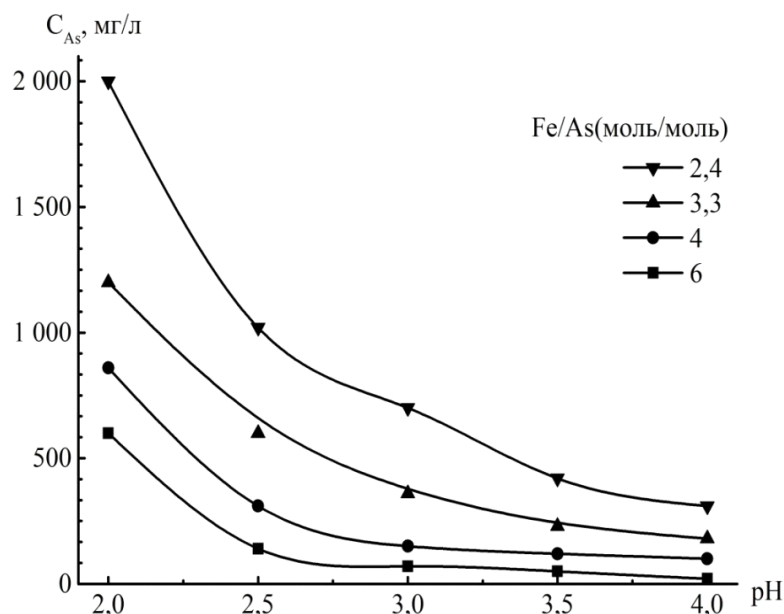


Рис. 4.5 – Криві осадження As(V)

Початкова концентрація (As): $\blacktriangledown$ – 2,5 г/л; $\blacktriangle$ – 1,8 г/л; $\bullet$ – 1,5 г/л; $\blacksquare$ – 1 г/л; вихідний склад розчинів: V(IV) – 10 г/л, Fe(III) – 4,5 г/л ($\tau=1,5$ год., $T=60^\circ\text{C}$, $C(\text{K}_2\text{SO}_4)$ – 50 г/л)

Таким чином, ферум(II) та арсен(III) можуть бути селективно окиснені в розчинах ванадію(IV) при $\text{pH}=2$. Гідроліз феруму(III) та арсену(V) в розчинах відновного вилуговування при 60°C та $\text{pH}=2,8$ дозволяє осадити 80-90% арсену у вигляді суміші феруму(III) арсенату та гідроксиду феруму.

Гідролітичне осадження домішок арсену та феруму в слабокислих розчинах ($\text{pH}=2,8$) не приводить до глибокого очищення розчинів ванадію(IV). Натомість, ця стадія є зручною для відокремлення основної частини арсену та феруму від ванадію. Арсен бажано виводити у вигляді висококонцентрованого відходу малорозчинної сполуки. При використанні вапняного молока, розбавлення осаду гіпсом сильно збільшує обсяги високотоксичного відходу. Такий відхід треба піддавати додатковому концентруванню токсичного

компоненту та знезараженню інертної складової, що збільшує громіздкість технологічної схеми. Виходячи з цього, для виведення арсену та феруму із слабокислих розчинів вилуговування ВВК слід використовувати КОН або аміак.

4.2. Дослідження процесів нейтралізації кислих розчинів ванадію(V) вапняним молоком розчинів ванадію(V) у присутності сульфатів лужних металів

Гідролітичним осадженням в слабокислому середовищі можна досягти відокремлення частини феруму та арсену від ванадію(IV), однак повного очищення розчину від цих домішок не відбувається. Після відокремлення частини феруму та арсену, більш глибокого очищення розчинів можна досягти в слаболужному середовищі ($\text{pH}=7,0-9,0$), для чого ванадій має бути переведений в п'ятивалентний стан.

Низька розчинність ванадату амонію виключає використання аміаку для нейтралізації розчинів сполук ванадію(V), такі розчини можуть бути нейтралізовані лише КОН або вапняним молоком. По причині ймовірності співосадження як сульфатів, так і ванадатів кальцію [132], застосування вапна для нейтралізації розчинів сірчаноокислотного вилуговування ВВК не отримали належної уваги. При цьому, достатньо висока розчинність метаванадату кальцію ($\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$), а також висока концентрація сульфатів в розчинах, може сприяти селективному осадженню сульфатів кальцію.

Для встановлення можливості здійснення операції глибокої нейтралізації сірчаноокислих розчинів ванадію(V) з використанням вапна, проведено термодинамічний аналіз системи $\text{VO}_2^+ - \text{Ca}^{+2} - \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-}$ при 25°C в діапазоні кислотностей $\text{pH}=1-14$.

На рис. 4.6 приведена діаграма перерозподілу форм ванадію в системі, що містить іони кальцію і ванадію(V) без калію сульфату. Вище $\text{pH}=2$ практично весь ванадій зв'язаний в малорозчинні похідні декаванадієвої кислоти, в діапазоні $\text{pH}=5,5-14,0$ ванадій утворює малорозчинні кальцієві солі.

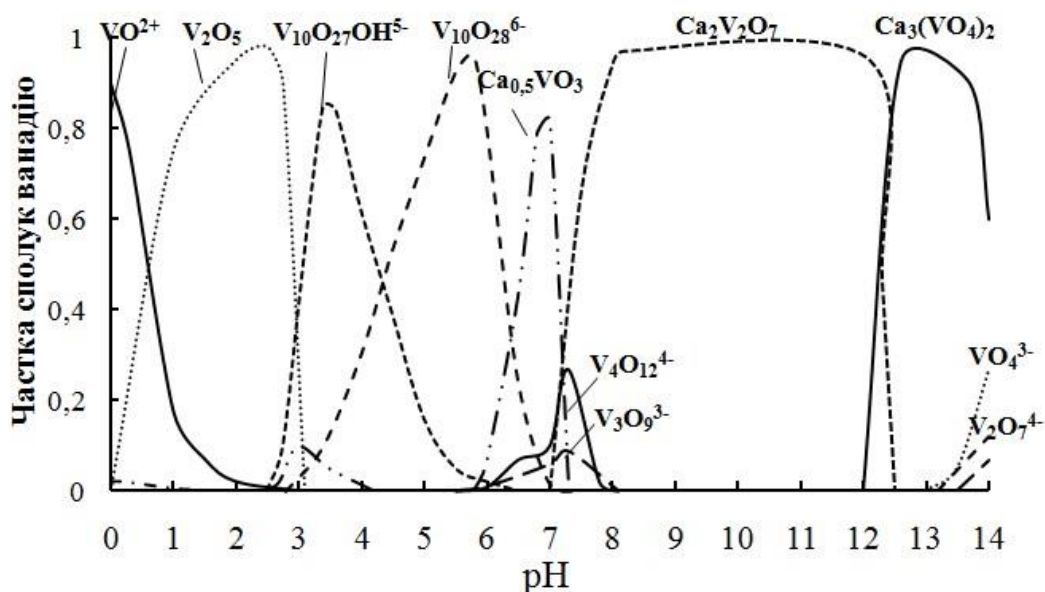


Рис. 4.6 – Залежність форм існування сполук ванадію від pH при 25°C (концентрації компонентів розчину, моль/л: $V^{+5}=0,2$, $Ca^{2+}=0,3$, $K^{+}=0$, $SO_4^{2-}=0,2$)

На рис. 4.7(a) до такої системи додано 0,3 моль калію сульфату, що є характерним для розчинів вилуговування ВВК.

В такій системі з'являється достатньо широка область існування ванадію в розчині за рахунок зв'язування кальцію в менш розчинний сульфат згідно рівняння:



На діаграмах перерозподілу, що побудовані для сполук кальцію (Рис.4.7, б), видно, що осадження ванадатів кальцію починається при pH більше 7,5. До цих значень кислотності кальцій виводиться з розчину тільки у вигляді $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, що вказує на можливість використання вапна для нейтралізації кислих розчинів ванадію(V) в присутності надлишку сульфатів.

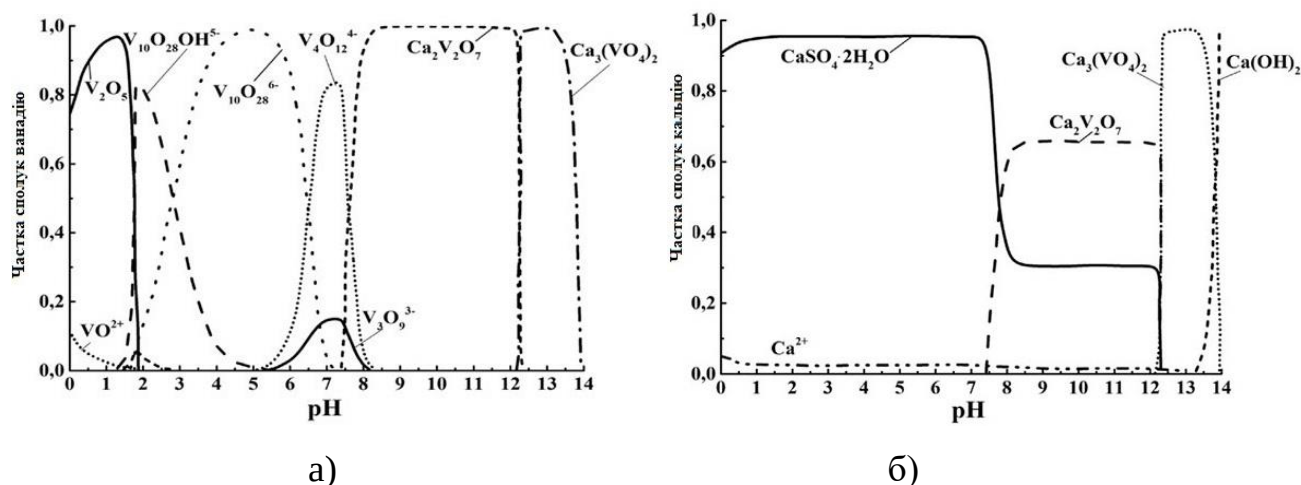


Рис. 4.7 – Залежність форм існування сполук ванадію (а) та кальцію (б) від рН при 25°C (концентрації компонентів розчину, моль/л: $V^{+5}=0,2$, $Ca^{2+}=0,3$, $K^{+}=0,6$, $SO_4^{2-}=0,5$)

Для перевірки представлених термодинамічних розрахунків проведено експериментальне дослідження перерозподілу ванадію між розчином та осадом при нейтралізації модельних розчинів вапном та КОН. Модельні розчини готували шляхом змішування концентрованих розчинів ванадату та сульфату калію з сірчаною кислотою та водою. При дослідженні впливу домішок в розчини вносили сульфати феруму(III) та натрію, арсен вносили у вигляді розчину калію арсенату, початкова кислотність розчинів рН=1. На рис.4.8 (а) представлені дані по перерозподілу ванадію(V) при нейтралізації модельних розчинів суспензією вапна. При 25°C з підвищенням рН концентрація ванадію(V) поступово знижувалась, суспензія мала жовте забарвлення, що є характерним для поліванадатів зі ступенем конденсації ≥ 4 [133, 134] і відповідає повільному встановленню рівноваги в розчині протягом часу експерименту. При 60°C з підвищенням рН суспензії, розчинність ванадію(V) спочатку різко знижується, спостерігається випадіння оранжево-червоних осадів сполук декаванадієвої кислоти. З підвищенням рН до 6,5-8,5 суспензія знебарвлювалась, ванадій(V) практично повністю переходив в розчин, вище рН=9,0 спостерігалось зв'язування ванадію в безбарвні осадки ванадатів кальцію змінного складу.

В розчинах вилуговування окрім K_2SO_4 і сполук ванадію можуть бути присутні в значних кількостях сполуки натрію і феруму(III), що здатні впливати на розчинність ванадію в процесі нейтралізації. На рис.4.8(б) показано вплив добавки сульфату натрію на перерозподіл ванадію між осадом і розчином в процесі нейтралізації. При введенні 5 г/л Na^+ в діапазоні $\text{pH}=3-12$, $T=25^\circ\text{C}$ і 40°C , концентрація $V(V)$ в розчині знижується в порівнянні з даними, отриманими без додавання іонів натрію (рис.4.8, а). Підвищення температури розчинів до 60°C послаблює вплив іонів натрію, хід відповідних кривих рисунків 4.8 (а) та (б) збігається: в діапазоні $\text{pH}=8,0-9,0$ практично весь $V(V)$ переходить в розчин.

Введення в модельні розчини іонів Fe(III) (Рис. 4.8, в) при 25°C призводило до повільного зниження концентрації $V(V)$ при підвищенні pH з 3 до 12. При 60°C в кислій області відбувається практично повне осадження $V(V)$, при підвищенні pH до 8 більша частина ванадію переходить у розчин, вище $\text{pH}=9,0$ форма кривих аналогічна кривим рис.4.8 (а) і (б), у лужних розчинах ванадій осаджується у формі ванадатів кальцію різного складу. У діапазоні $\text{pH}=8,0-8,5$ повного переходу сполук ванадію(V) у розчин не відбуваються, близько 20% ванадію залишається у осаді рентгеноаморфного феруму(III) гідроксиду.

Зниження початкової концентрації феруму(III) в модельних розчинах веде до збільшення мольного співвідношення $V(V):\text{Fe(III)}$ в осадах феруму(III) гідроксиду, які отримані при $\text{pH}=8,0-9,0$ ($1,5:1$ при $1,5\text{ г/л Fe(III)}$ та $2,5:1$ при $0,375\text{ г/л Fe(III)}$); частка ванадію, яка переходить в осад зменшується (залишкова концентрація $V(V)$ в розчині $7,95\text{ г/л}$ і $9,05\text{ г/л}$, відповідно) (рис. 4,9, а).

В розчинах вилуговування концентрація іонів натрію, в окремих випадках, може досягати рівня $5-7\text{ г/л}$. На рис. 4,9 (б) показано вплив концентрації іонів натрію на вміст ванадію(V) в розчинах вилуговування після їх нейтралізації вапном при 60°C . Збільшення концентрації іонів натрію збільшує зв'язування ванадію в осад, але цей вплив значно поступається дії феруму(III) (рис. 4,9, а).

При нейтралізації модельних розчинів, що містять як Fe(III) так і Na⁺ (Рис.4.8, г), розчинність V(V) при 25°C визначається сумісною присутністю в розчині Fe(III) і Na⁺. При 60°C ступінь зв'язування ванадію(V) в осад, головним чином, залежить від початкової концентрації сполук Fe(III), хід кривих при 60°C для рис. 4.8 (в) та 4.8 (г) аналогічний.

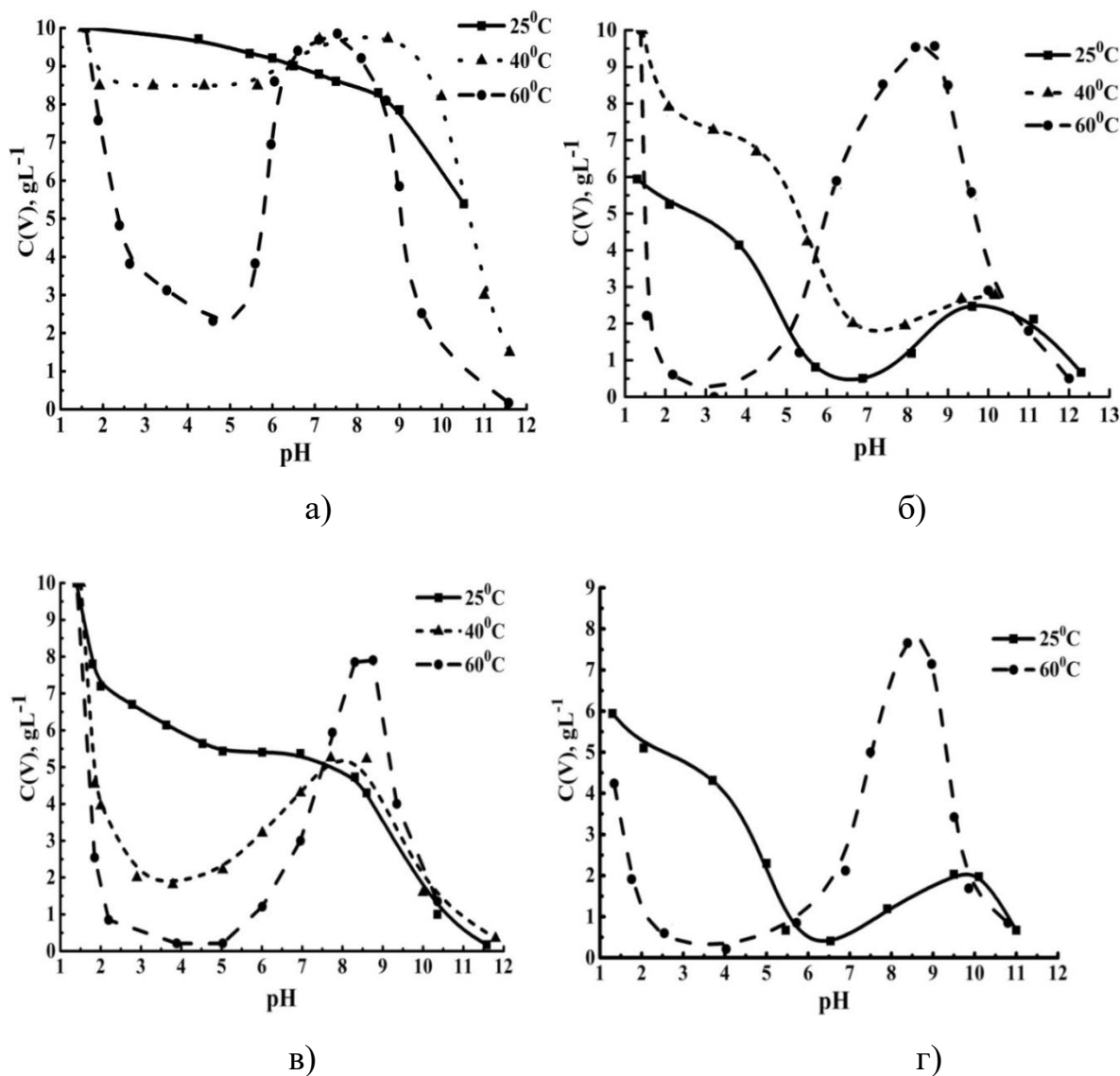


Рис. 4.8 – Криві розчинності V(V) при нейтралізації розчинів вилуговування вапном (1,5 години)

Вихідний склад розчинів:

а) C(V) – 10 г/л, C(K₂SO₄) – 50 г/л;

б) C(V) – 10 г/л, C(K₂SO₄) – 50 г/л, C (Na⁺) – 5 г/л;

в) C(V) – 10 г/л, C(K₂SO₄) – 50 г/л, C (Fe(III)) – 1.5 г/л;

г) C(V) – 10 г/л, C(K₂SO₄) – 50 г/л, C (Na⁺) – 5 г/л; C (Fe(III)) – 1,5 г/л

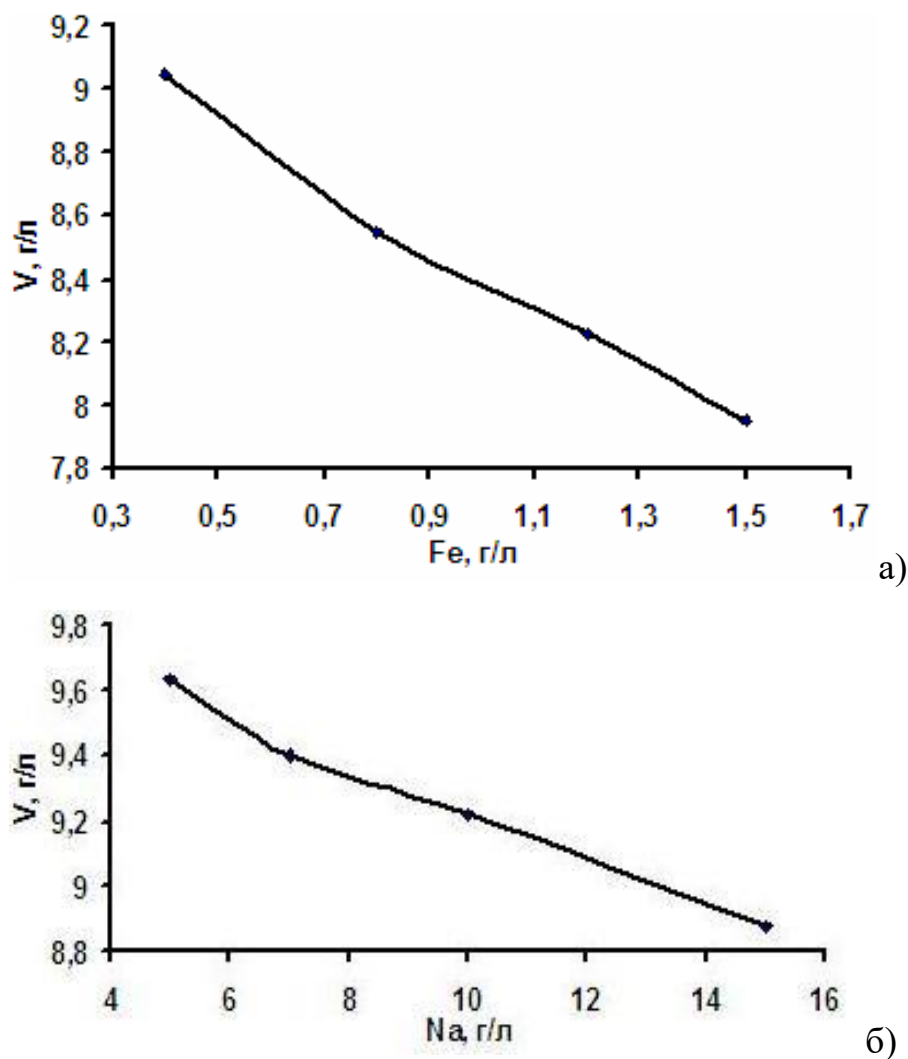


Рис. 4.9 – Залежність розчинності V(V) при нейтралізації розчинів вилуговування вапном від концентрацій а) Fe(III) і б) Na⁺ (1,5 год., 60°C, рН=8,0)

Таким чином, наявність в модельних розчинах ванадію(V) при 60°C високих концентрацій сульфат-іону дозволяє використовувати для їх нейтралізації вапно. До рН=9,0 іони кальцію не беруть участь у зв'язуванні ванадію в осад. До рН=8,0 на розчинність ванадію(V) сильно впливає присутність натрію і феруму(III), при рН=8,0-9,0 – лише феруму(III). Відповідно, в діапазоні рН=8,0-9,0 розчинність ванадію(V) максимальна і мало залежить від наявності іонів кальцію в системі.

Нейтралізація модельних розчинів до рН=8,0-9,0 веде до кількісного осадження іонів феруму(III) (залишкова концентрація нижче 0,1 мг/л). Для встановлення залишкової концентрації сполук арсену(V) при нейтралізації

сірчаноокислих розчинів ванадію(V) вапняним молоком, в модельні розчини складу $C(V)=10$ г/л, $C(K_2SO_4)=50$ г/л, $C(Na^+)=5$ г/л; $C(Fe(III))=1.5$ г/л при $60^\circ C$ вносили калій арсенат (K_3AsO_4) (120 мг/л As). Залишковий вміст арсену, після встановлення $pH=8,0$ додаванням вапняного молока, не перевищував 0,1 мг/л. Одержані дані узгоджуються з даними [88], згідно яких при $pH=8,0$ концентрація арсену в розчинах, нейтралізованих вапном, в присутності надлишку сполук феруму(III), знаходились на рівні 0,01-0,03 мг/л.

Суттєвим недоліком вапна є утворення відносно великих об'ємів малоцінного гіпсу та необхідність додаткової стадії очищення його від арсену. Вказані недоліки не виникають при використанні КОН. Використання такого дорогого реагенту іноді може бути виправдано, оскільки виключаються операції одержання та утилізації осадів гіпсу.

На рис.4.10 показана залежність перерозподілу ванадію між розчином і осадом при нейтралізації модельних розчинів ванадію(V) розчином КОН, в присутності домішок іонів натрію і феруму(III) при 25 і $60^\circ C$. Хід кривих до $pH=9,0$, в цілому, повторює дані рис.4.8(г), що одержані при нейтралізації аналогічних розчинів вапном. Після $pH=9$ спостерігається підвищення вмісту ванадію в розчині за рахунок часткової десорбції ванадію, адсорбованого феруму(III) гідроксидом та утворення добре розчинного ванадату калію. Вміст іонів феруму в розчинах при $pH=8,0$ був нижче 0,1 мг/л.

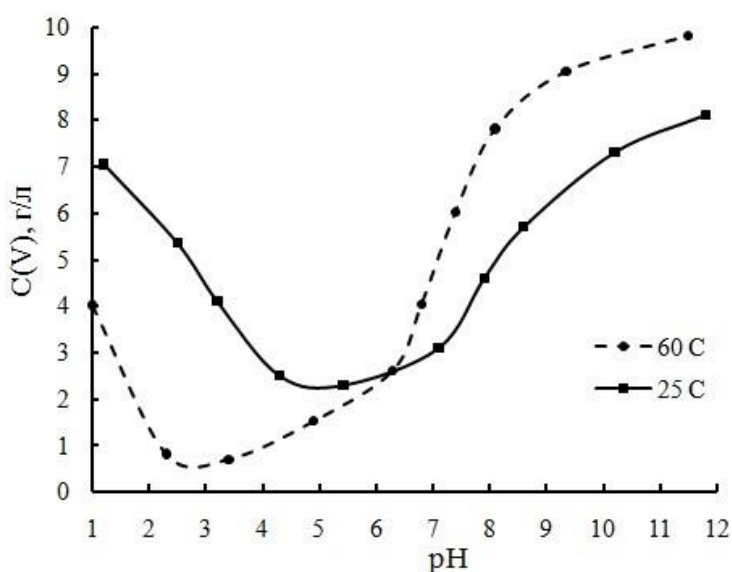


Рис. 4.10 – Криві розчинності V(V) при нейтралізації розчинів вилугування КОН (1,5 години) (вихідний склад розчинів: (V) – 10 г/л, $C(K_2SO_4)$ – 50 г/л, $C(Na^+)$ – 5 г/л; $C(Fe(III))=1.5$ г/л)

Заміна вапняного молока на розчин КОН погіршує показники очищення розчинів від арсену. Модельні розчини з калій арсенатом (120 мг/л As), після встановлення рН=8,0 дією розчину КОН при 60°C, мали залишковий вміст арсену 2,3 мг/л. Одержані дані узгоджуються з результатами [88], які показали, що заміна вапна на луг веде до підвищення залишкового вмісту арсену в розчині на декілька порядків. Залежність залишкової концентрації арсену в модельних розчинах ванадію(V) при їх нейтралізації розчином КОН та вапняним молоком наведена в таблиці 4.2. Заміна $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на КОН призводить до погіршення показників осадження арсену в діапазоні рН від 6,0 до 10,0 [89, 135]. Виходячи з цього, нейтралізацію розчинів гідроксидом калію слід вести до рН=8,0 при якому відбувся перехід основної маси ванадію(V) в розчин (близько 80%) (Рис. 4.10), а розчинення арсену(V) є незначним (Таблиця 4.2).

Таблиця 4.2 – Залишкова концентрація арсену в ванадійвмісних розчинах складу: $\text{C}(\text{V}) - 10$ г/л, $\text{C}(\text{K}_2\text{SO}_4) - 50$ г/л, $\text{C}(\text{Na}^+) - 5$ г/л; $\text{C}(\text{Fe}(\text{III})) - 1.5$ г/л, $\text{C}(\text{As}) - 120$ мг/л при їх нейтралізації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та КОН (рН=6,0-10,0, 60°C, 1,5 год.)

рН	6	7	8	9	10
КОН, мг/л	1,1	1,8	2,3	10,1	102,5
$\text{Ca}(\text{OH})_2$, мг/л	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Нейтралізація слабокислих розчинів ванадію(V) вапном або КОН дозволяє максимально очистити їх від домішок феруму(III). Нейтралізація вапняним молоком дозволяє знизити вміст арсену в розчинах до $\leq 0,1$ мг/л, при використанні КОН залишкова концентрація арсену складає 2-3 мг/л.

З урахуванням вимог до вмісту арсену (регламентований вміст As в V_2O_5 0,003-0,01%), ванадієві продукти, отримані із розчинів, очищених шляхом нейтралізації КОН, необхідно додатково очищувати. При залишковій концентрації арсену 2-3 мг/л в розчинах K_2SO_4 , продукт, отриманий після випарювання та кристалізації, містить арсен у концентраціях, які багатократно

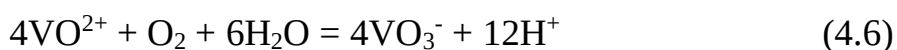
перевищують його регламентований вміст у сульфаті калію. Для очищення розчинів вилуговування від феруму та арсену доцільніше використовувати вапняне молоко. Перевагами цього реагенту є низька ціна та низький вміст домішок арсену в очищеному розчині. Останній фактор перекриває незручності, пов'язані з утворенням малоцінного гіпсу та додатковими операціями по його очищенню та виділенню.

Згідно отриманих даних, нейтралізація сірчаноокислих розчинів сполук ванадію(V) до рН 8,0-9,0 при 60°C може бути проведена вапняним молоком. За умов присутності в розчині достатньо високої концентрації сульфату калію (>50г/л) ванадій залишається в розчині у вигляді метаванадату калію. В цих умовах домішки феруму(III) кількісно осаджуються у вигляді гентгеноаморфного феруму(III) гідроксиду, який зв'язує частину ванадію(V) із розчину. Нейтралізація вапняним молоком розчинів ванадію(V) до рН 8,0-9,0 веде до зв'язування домішок арсену в осад до залишкових концентрацій <0,1мг/л [136].

4.3. Дослідження кінетики окиснення ванадію(IV) киснем в слаболужних середовищах

Умовою відокремлення ванадію від домішок арсену і феруму при високих значеннях рН є його окиснення до п'ятивалентного стану. При $\text{pH} \geq 3$ окиснення ванадію можна провести кількісно гідроген пероксидом. Для переведення всього V(IV) у V(V) необхідний надлишок гідроген пероксиду, що в 1,5-2,0 рази перевищує стехіометричну кількість, витрата визначається складом і концентрацією домішок в розчині. При $\text{pH} > 5$ ванадій(IV) починає з помітною швидкістю окиснюватись киснем [137-139]. Кисень повітря є найбільш дешевим окиснювачем, однак дані по окисненню ним чотирьохвалентного ванадію в розчинах, що є близькими за складом до розчинів вилуговування ВВК відсутні.

При використанні кисню для окиснення сполук ванадію(IV) кислотність розчинів збільшується відповідно до рівняння:



Після завершення окиснення кислотність розчинів може бути скорегована до $pH=8,0-9,0$ для розділення ванадію(V) і домішок (згідно отриманим даним розділу 4.2.). Сильне збільшення pH на стадії окиснення є недоцільним з технологічних і економічних причин, у зв'язку з чим, діапазон кислотностей, що досліджується, був обмежений слаболужними середовищами ($pH=8,0-10,0$).

При використанні вапна, утворення твердої фази продуктів взаємодії може суттєво впливати на кінетику окиснення в порівнянні з системами, в яких нейтралізація здійснюється розчинами КОН. Для врахування впливу сполук кальцію у вихідному розчині напрацьовували розраховану кількість гіпсу, після чого корегування pH здійснювали розчинами КОН. Залежності зміни концентрації ванадію(V) від часу окиснення киснем при різних pH і температурах, без внесення вапна в модельні розчини, представлені на рис. 4.11 (а) і з внесенням вапна на рис. 4.11 (б). Дослідження проводили в газорідному реакторі з турбінною мішалкою закріпленою на трубчастому валу через які відбувалося всосування та інтенсивне диспергування газової фази у сісупензії. Вище 1200 об/хв швидкість обертання мішалки не впливала на швидкість окиснення. Експерименти по окисненню проводили при 1400 об/хв, коли дифузійними обмеженнями розчинення кисню можна було знехтувати.

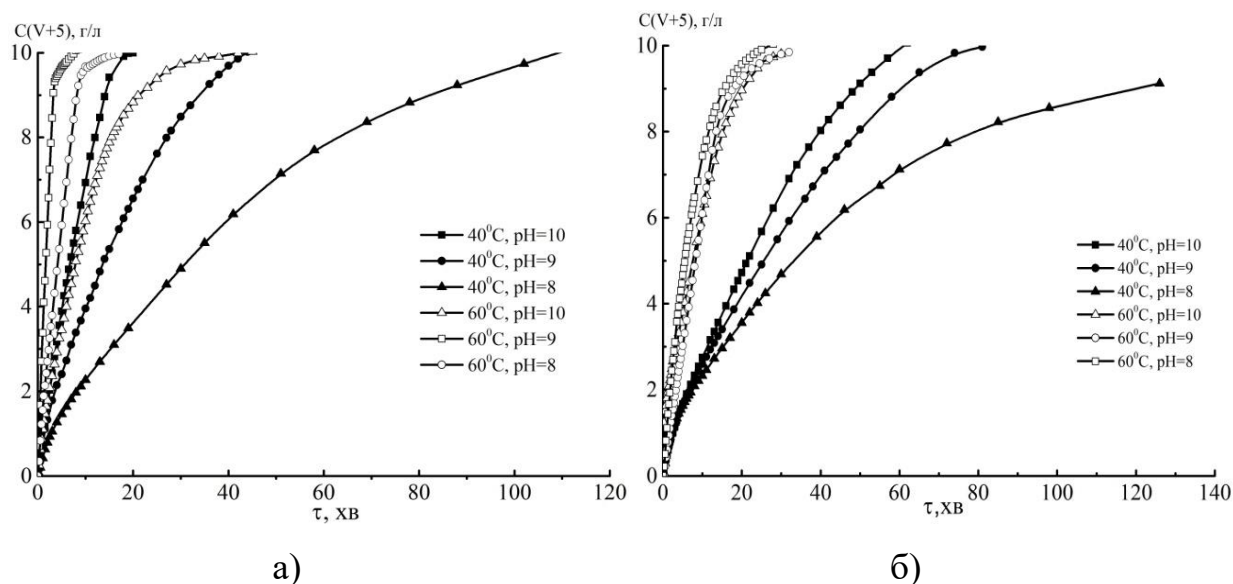


Рис. 4.11 – Кінетичні криві окиснення V(IV) киснем

Початковий склад розчину: $C(V(IV)) = 10$ г/л; $C(K_2SO_4) = 50$ г/л.

а) нейтралізація КОН; б) нейтралізація КОН суспензії з $CaSO_4$

Представлення даних в координатах першого порядку реакції по ванадію (Рис.4.12) показує значні лінійні ділянки для обох систем. Значне відхилення від лінійності спостерігається при 40°C, pH=10 і ступенях перетворення більше 70%.

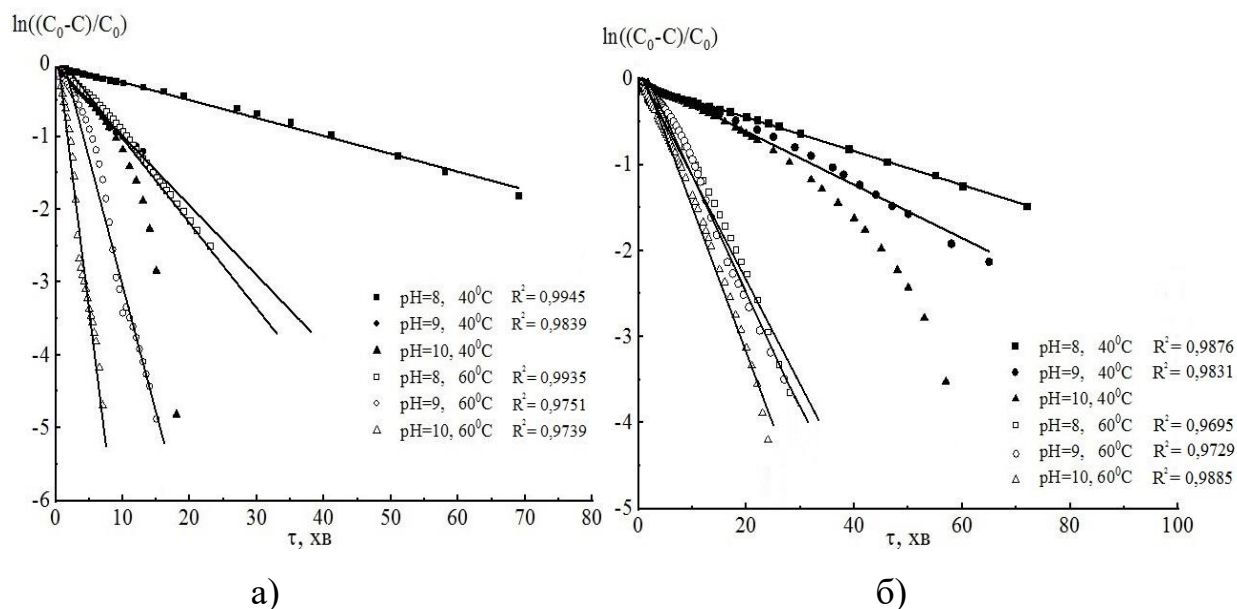


Рис. 4.12 – Залежність $\ln \alpha$ для V^{4+} від часу окиснення киснем

а) нейтралізація КОН; б) нейтралізація КОН суспензії з $CaSO_4$

Для визначення порядку реакції окиснення по іону гідрогену були використані дані по часу напівперетворення ванадію(IV) у ванадій(V).

Представлення цих даних в координатах $\lg\tau$ - $\lg[H^+]$ (рис. 4.13) показує лінійні ділянки з кутом нахилу 0,30 і 0,36 при 60 і 40°C, відповідно, для систем без внесення вапна, і 0,09 та 0,11 при 60 і 40°C для системи з внесенням вапна.

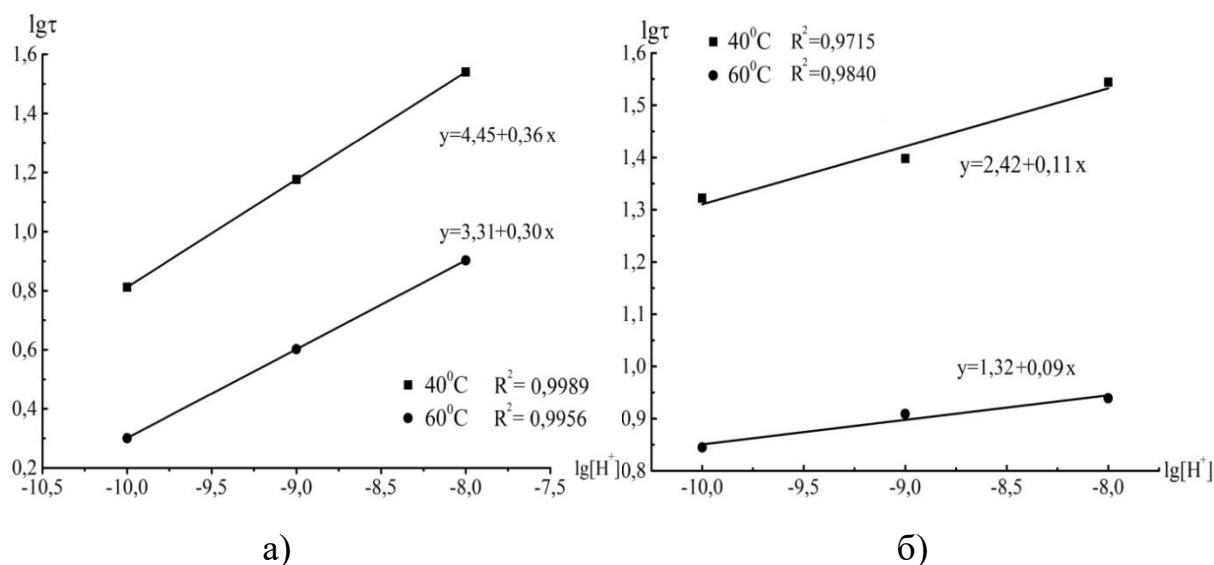


Рис. 4.13 – Час напівперетворення при окисненні V(IV) киснем при різних кислотності розчинів. $C(V(IV))$ – 10 г/л; $C(K_2SO_4)$ – 50 г/л

а) нейтралізація KOH; б) нейтралізація KOH суспензії з $CaSO_4$

Залежності зміни концентрації ванадію(V) від часу окиснення киснем в діапазоні температур 30-60°C при $pH=9,0$ без внесення вапна в модельні розчини, представлені на рис.4.14 (а) і з внесенням вапна на рис.4.14 (б).

Представлення даних по часу напівперетворення ванадію (IV) у ванадій(V) координатах Арреніуса дає лінійні залежності з кутом нахилу, що відповідає енергії активації 78,8 кДж/моль для системи без внесення гіпсу і 44,8 кДж/моль - в разі наявності гіпсу (рис. 4.15). Отримані значення умовної енергії активації вказують на проходження процесу з кінетичним контролем. Розходження в значеннях енергії активації може вказувати на розбіжності в механізмах процесу окиснення в присутності твердої фази сполук кальцію. Всі запропоновані механізми процесу окиснення ванадію(IV) киснем в слаболужних середовищах включають адсорбцію кисню на активних центрах твердої фази. Наявність гіпсу здатна змінювати частку активних центрів в системі та змінювати загальну швидкість процесу [138].

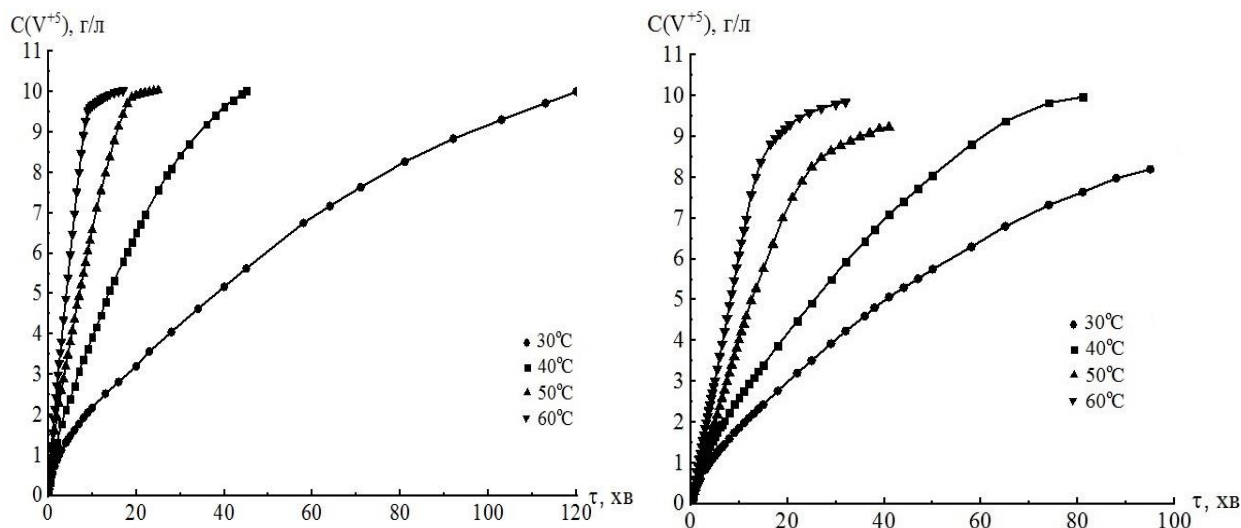


Рис. 4.14 – Температурні залежності швидкості окиснення V(IV) киснем.

Початковий склад розчину: $C(V(IV)) - 10$ г/л; $C(K_2SO_4) - 50$ г/л

а) нейтралізація KOH; б) нейтралізація KOH суспензії з $CaSO_4$

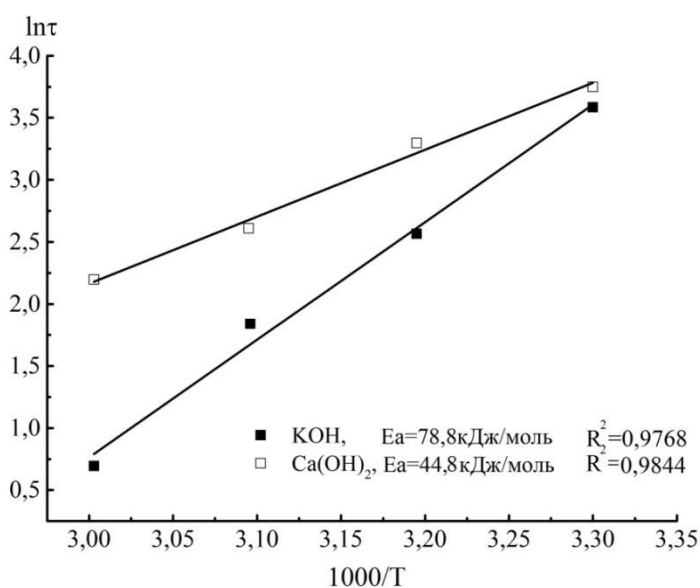


Рис. 4.15 – Температурні залежності часу напівперетворення окиснення V(IV) киснем

Початковий склад розчину: $C(V(IV)) - 10$ г/л; $C(K_2SO_4) - 50$ г/л

В розчинах вилуговування, після першої стадії очищення, в якості основної домішки присутні сполуки феруму(III). Згідно [35, 139, 140] сполуки феруму(III) можуть чинити каталітичний вплив на процес окиснення.

Залежності зміни концентрації п'ятивалентного ванадію в часі від рН в присутності сполук Fe(III), представлені на рис.4.16 для систем без внесення

гіпсу та з внесенням гіпсу. В присутності сполук феруму(III) швидкість окиснення чотиривалентного ванадію збільшується. Підвищення рН від 8,0 до 10,0 веде до росту швидкості окислення в обох випадках.

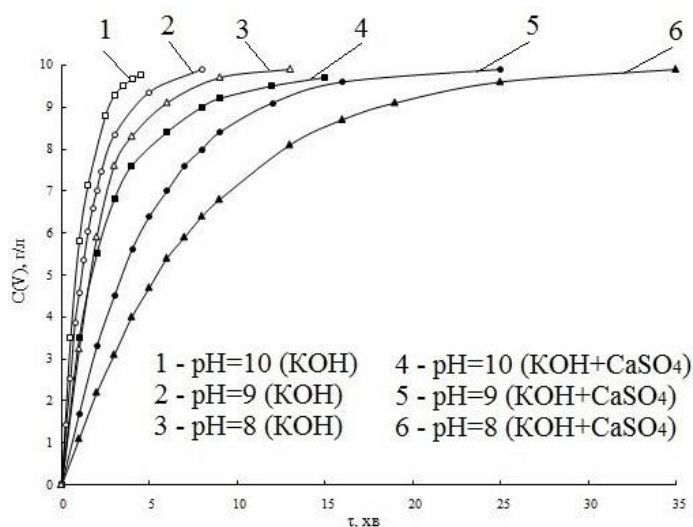


Рис. 4.16 – Кінетичні криві окиснення V(IV) киснем в присутності сполук феруму(III) при 40°C (початковий склад розчину: C(V(IV)) – 10 г/л; C(Fe(III)) – 0,5 г/л; C(K₂SO₄) – 50 г/л)

Представлення даних в координатах першого порядку реакції по ванадію (Рис.4.17) показує лінійні залежності для обох систем у всьому діапазоні ступенів перетворення.

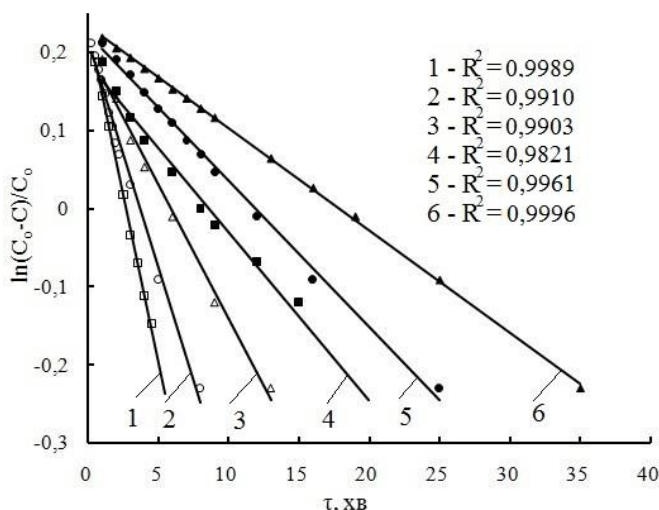


Рис. 4.17 – Залежність $\ln\alpha$ для V(IV) від часу окиснення киснем. Початковий склад розчину: C(V(IV)) – 10 г/л; C(Fe(III)) – 0,5 г/л; C(K₂SO₄) – 50 г/л

Для визначення порядку реакції окиснення за іоном гідрогену були використані дані про час досягнення ступеня перетворення 70%. Порядок реакції по іону гідрогену для систем без внесення гіпсу –0,1, при внесенні гіпсу –0,2.

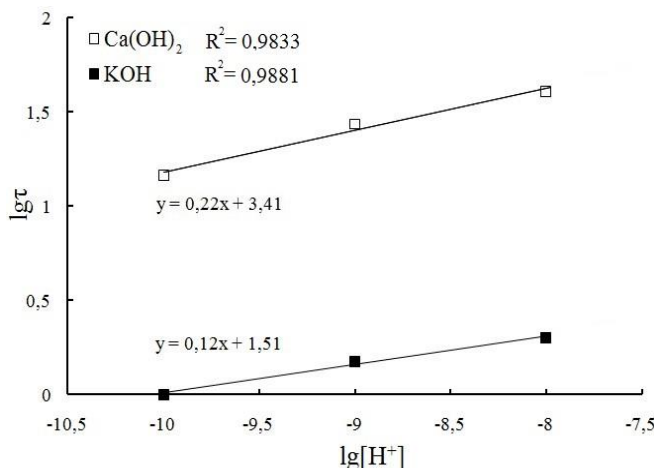


Рис. 4.18 – Залежність часу окиснення V(IV) від кислотності розчинів в присутності сполук феруму(III) при 40°C (початковий склад розчину: C(V(IV)) – 10 г/л; C(Fe(III)) – 0,5 г/л; C(K₂SO₄) – 50 г/л)

Представлення в логарифмічних координатах залежності часу 70% ступеня перетворення ванадію(IV) у ванадій(V) від концентрації Fe(III) показано на рис.4.19. Кут нахилу отриманої лінійної залежності вказує на близький до першого (0,9) порядок реакції по сполукам феруму(III) в діапазоні концентрацій C(Fe(III))=0,125-1,50 г/л

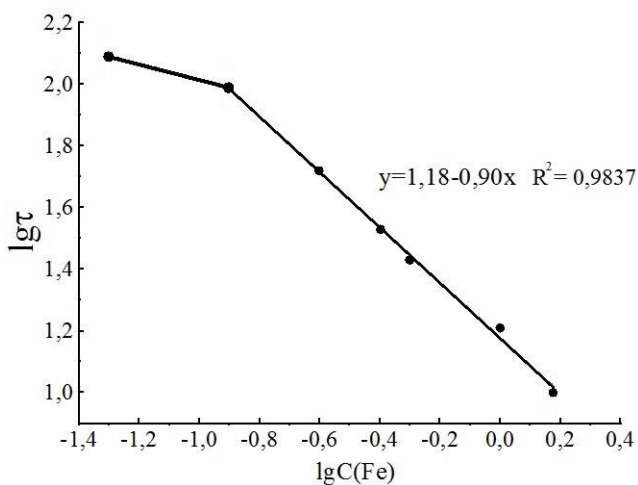


Рис. 4.19 – Залежність часу окиснення V(IV) від початкової концентрації Fe(III) в розчині при 40°C

При зниженні парціального тиску кисню, процес сповільнюється відповідно з першим порядком реакції по кисню для обох систем з додаванням вапна, як в присутності тривалентного феруму, так і за його відсутності (Рис.4.20).

З підвищенням температури швидкість окиснення зростає. Представлення даних по окисненню ванадію(IV) в присутності сполук Fe(III) в координатах Арреніуса (Рис. 4.21) показує лінійну залежність в діапазоні температур (30-50°C). Вище 50°C на кривій Арреніуса з'являється перелом. Одержані значення умовної енергії активації (E_a) для діапазону 30-50°C вказують на проходження процесу з кінетичним контролем. При температурах вище 50°C в присутності сполук Fe(III), ймовірно, знижується стійкість проміжних пероксосполук, через які проходить окиснення V(IV) [137], що знаходить відображення в зниженні впливу температури на швидкість процесу.

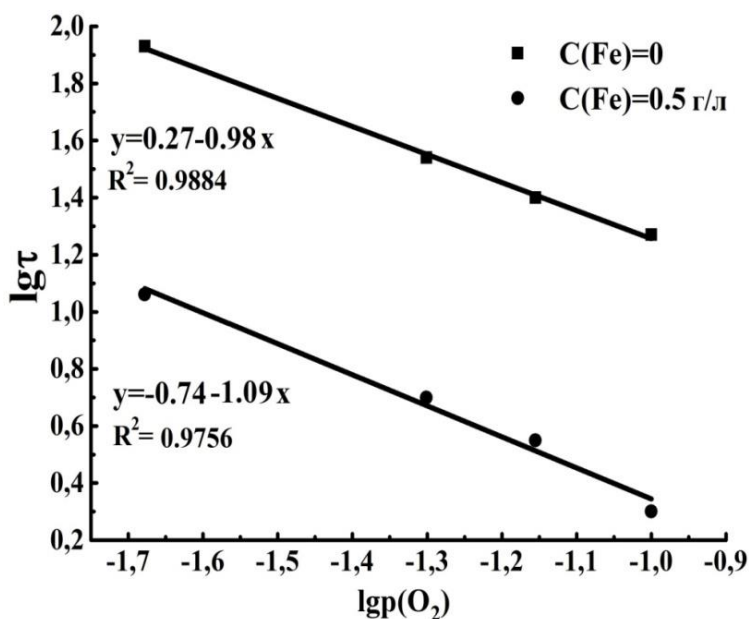


Рис. 4.20 – Залежність швидкості окиснення V(IV) від концентрації кисню в системі з нейтралізацією КОН суспензії з CaSO_4 ($C(\text{V(IV)})$ – 10 г/л; $C(\text{K}_2\text{SO}_4)$ – 50 г/л, 40°C)

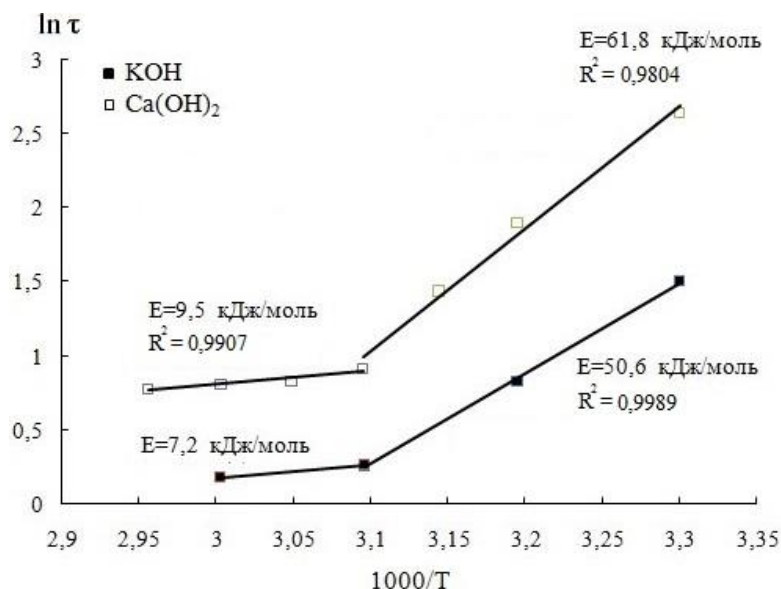


Рис. 4.21 – Температурні залежності часу напівперетворення окиснення V(IV) киснем в присутності сполук феруму(III) (початковий склад розчину: C(V(IV)) – 10 г/л; C(K₂SO₄) – 50 г/л; C(Fe(III)) – 0,25 г/л)

З урахуванням одержаних даних, кінетичне рівняння процесу окиснення V(IV) в присутності CaSO₄·2H₂O при pH=8-10, T=30-60°C, має вигляд:

$$-\frac{dC(V(IV))}{dt} = 1,2 \cdot 10^{(6+0,1pH)} \cdot e^{-\frac{5383}{T}} \cdot [V(IV)] \cdot pO_2 \quad (4.7)$$

Рівняння окиснення в V(IV) в присутності CaSO₄·2H₂O та Fe₂(SO₄)₃ (C(Fe(III))= 0,125-1,50 г/л) при pH=8-10 T=30-50°C:

$$-\frac{dC(V(IV))}{dt} = 1,4 \cdot 10^{(9+0,2pH)} \cdot e^{-\frac{7434}{T}} \cdot [V(IV)] \cdot [Fe(III)]^{0,9} \cdot pO_2 \quad (4.8)$$

Перевірку адекватності запропонованих кінетичних рівнянь проводили порівнянням експериментальних даних та даних розрахованих за інтегрованим рівнянням (4.7) з одержанням значення критерію Фішера (Fроз.) [99]. На рис.4.22 представлені експериментальні та розраховані за рівнянням 4.8 залежності зміни концентрації п'ятивалентного ванадію в часі при окисненні киснем розчинів, що моделюють склад розчинів відновного вилуговування ВВК в присутності гіпсу при різних початкових умовах .

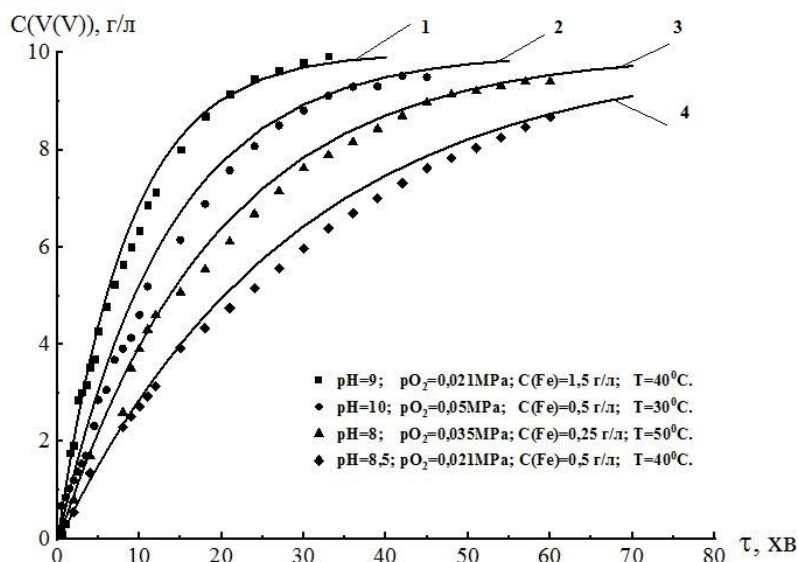


Рис. 4.22 – Експериментальні та розраховані кінетичні криві окиснення чотиривалентного ванадію

Для кривих, розрахованих за рівнянням (4.8), методом найменших квадратів одержано поліноміальні рівняння четвертого ступеню з коефіцієнтом детермінації $R^2=1$:

$$\text{Крива 1: } Y_i = -1E-05X_i^4 + 0,0014X_i^3 - 0,0565X_i^2 + 1,1365X_i - 0,0646 \quad (4.9)$$

$$\text{Крива 2: } Y_i = -3E-06X_i^4 + 0,0004X_i^3 - 0,0247X_i^2 + 0,7397X_i - 0,082 \quad (4.10)$$

$$\text{Крива 3: } Y_i = -7E-07X_i^4 + 0,0001X_i^3 - 0,0118X_i^2 + 0,5094X_i - 0,0866 \quad (4.11)$$

$$\text{Крива 4: } Y_i = -4E-07X_i^4 + 7E-05X_i^3 - 0,0061X_i^2 + 0,3511X_i - 0,1007 \quad (4.12)$$

де X_i - час (τ), хв; Y_i - концентрація п'ятивалентного ванадію $C(V(V))$, г/л.

Величину критерію Фішера розраховували за формулою:

$$F_{\text{роз}} = \frac{\sum (Y_i - \bar{Y}_i)^2}{m} \times \frac{n - m - 1}{\sum (Y_j - Y_i)^2} \quad (4.13)$$

де Y_i – розрахована концентрація п'ятивалентного ванадію $C(V(V))$, г/л;

$\bar{Y}_i$ – середнє арифметичне значення для розрахованої концентрації п'ятивалентного ванадію $C(V(V))$, г/л;

Y_j – експериментальне значення концентрації п'ятивалентного ванадію $C(V(V))$, г/л;

m – кількість факторів (4);

n – кількість спостережень.

Розраховане значення критерію Фішера ($F_{роз.}$) порівнювали з табличним значенням ($F_{таб.}$), одержаним в програмному середовищі Microsoft Excel для рівня значущості $\alpha=0,05$ [147]. При виконанні умови $F_{роз.} > F_{таб.}$ запропонована регресійна модель вважалась адекватною результатам експерименту. Розраховані і табличні значення критерію Фішера представлені в таблиці 4.3. Згідно одержаних значень $F_{роз.}$, запропоновані кінетичні рівняння окиснення чотирьохвалентного ванадію киснем в присутності гіпсу, добре узгоджуються з експериментальними даними.

Таблиця 4.3 – Табличні і розраховані значення критерію Фішера для кривих рис. 4.22.

Номер кривої	1	2	3	4
$F_{роз.}$	136,5	265,5	403,4	157,2
$F_{таб.}$	3,6	2,9	3,1	3,2

Після часткового зв'язування сполук арсену при $pH=2,8$, окиснення киснем ванадію(IV), при нейтралізації розчинів відновного вилуговування ВВК вапном до $pH=8,0-9,0$, відбувається з кінетичним контролем. Домішки сполук феруму(III) каталізують окиснення. При температурі $50^{\circ}C$, початковій концентрації феруму(III) 1,5 г/л, за умови подолання дифузійних обмежень газ-рідина, окиснення ванадію(IV) киснем повітря завершується протягом 1 години. В процесі окиснення та нейтралізації вапном розчинів ванадію(IV), ванадію(V) переходить в розчин у вигляді метаванадату калію. Домішки феруму та арсену переходять в осад [148].

При 60°C окиснення киснем ванадію(IV) розчинів відновного вилуговування з концентрацією арсену(V) 125 мг/л, феруму(III) 1,5 г/л ванадію(IV) 10 г/л при встановлені рН=8,0-9,0 вапном та подоланні дифузійних обмежень розчинення кисню завершується протягом 1 години. Утворення малорозчинного метаванадату кальцію не відбувається завдяки нижчій розчинності сульфату кальцію. Близько 80% ванадію переходить в розчин, осади рентгеноаморфного феруму(III) гідроксиду сорбують та утримують 1,5моль/моль похідних гідратованого пентаоксиду ванадію(V). Залишкова концентрація феруму(III) та арсену(V) в розчинах вилуговування не перевищує 0,1 мг/л.

4.4. Осадження сполук ванадію з очищених розчинів вилуговування

Пентаоксид ванадію та метаванадат амонію реагентної якості в обсязі кількох десятків тонн на рік споживаються в Україні в якості інгібіторів корозії хімічного устаткування та для створення активної маси різноманітних каталізаторів. Перспективним напрямком споживання пентаоксиду ванадію високої чистоти є виробництво електролітів для проточних ванадієвих редокс-батарей. В той же час, основна маса сполук ванадію у вигляді технічних пентаоксиду ванадію, ванадатів феруму і кальцію споживається для виробництва ферованадію і брикетів для легування сталі [141]. Вимоги до чистоти сировини для виробництва ферованадію та інших легуючих добавок значно нижче вимог до ванадату амонію або пентаоксиду ванадію, що споживаються.

Запропоновані нами технологічні рішення дозволяють досягти високих ступенів вилучення компонентів ВВК, ефективно видалити основні домішки, у тому числі високотоксичний арсен та отримати очищені розчини ванадату і сульфату калію. Виділення ванадієвих продуктів з такої суміші можливо шляхом осадження малорозчинних продуктів: гідратованого пентаоксиду

ванадію, ванадату феруму(III), ванадату кальцію, ванадату амонію, гідроксиду ванадилу.

4.4.1. Осадження ванадату кальцію

Осадження вапном ванадату кальцію є найбільш короткою схемою вилучення ванадію з отриманих очищених розчинів вилуговування ВВК. Згідно [142], кількісне осадження ванадію може бути досягнуто дією подвійного надлишку $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при $\text{pH} > 12$. Ванадат кальцію, що утворюється, містить необхідну для виплавки ферованадію кількість ванадію (22-25%) і флюсу у вигляді CaO (більше 50%).

В очищених розчинах вилуговування ВВК, окрім метаванадату калію, міститься сульфат калію, що може вести до забруднення ванадатів кальцію гіпсом. На рис. 4.23 представлена діаграма перерозподілу іонів кальцію між розчином і різними сполуками твердої фази. Діаграма моделює випадок введення в розчин ванадату і сульфату калію двократного по відношенню до ванадію надлишку вапняного молока.

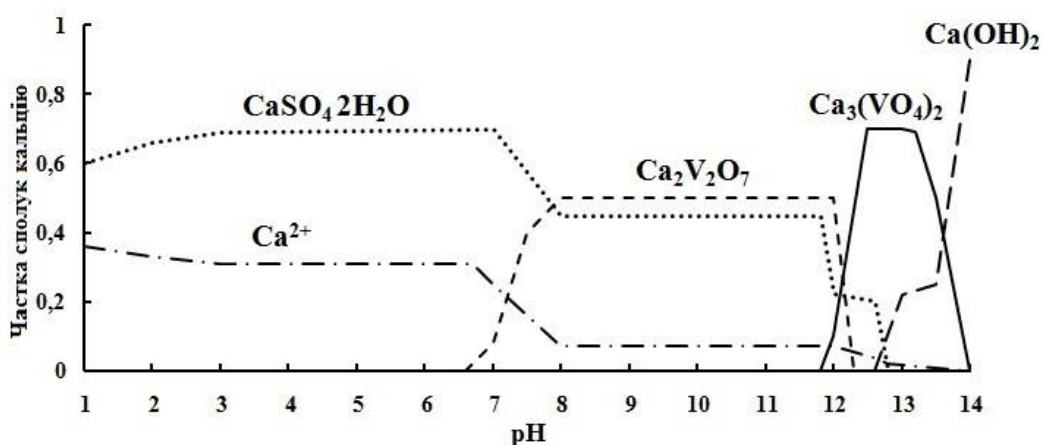
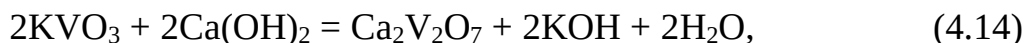
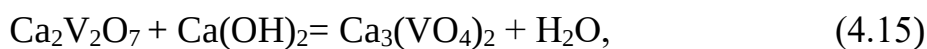


Рис. 4.23 – Залежність форм існування сполук кальцію від pH при 25⁰C (концентрації компонентів розчину, моль/л: $\text{V}^{+5}=0,2$, $\text{Ca}^{2+}=0,4$, $\text{K}^{+}=0,6$, $\text{SO}_4^{2-}=0,3$)

В діапазоні рН 8-12 найменш розчинною формою сполук ванадію в умовах, що моделюються, є диванадат кальцію:



надлишок іонів кальцію в цих умовах зв'язується сульфат-іоном в гіпс. При рН>12 найменш розчинним стає ортованадат кальцію:



додаткове зв'язування кальцію в $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ зменшує частку зв'язаного в гіпс кальцію. При рН> 13 найменш розчинної формою стає $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і його суміші з ортованадотом кальцію:



Результати моделювання показують, що введення надлишку вапна і створення лужного середовища є перспективним для виділення ванадію з його сумішей з сульфатами лужних металів.

До моменту осадження сполук ванадію з очищених розчинів вилуговування, сульфат є єдиною домішкою, яка може зв'язуватися ванадатом кальцію і впливати на якість ферованадію.

Для експериментальної перевірки результатів моделювання в досліджувані розчини вносили подвійний надлишок вапна у вигляді 30% суспензії. Суспензію перемішували протягом 3 годин при 25 і 60°C, отриманий осад промивали водою і висушували при 150°C, визначали в ньому вміст сірки. На рис.4.24 представлена залежність залишкового вмісту сірки в осадах ванадату кальцію від кінцевого рН суспензії. Згідно з рентгенограмою (рис.4.25), ванадат кальцію містить домішки гіпсу. Осадження ванадату кальцію з додатковим нагріванням до 60°C веде до отримання осаду з більшим вмістом сульфатів. Домішка гіпсу може бути відмита шляхом розчинення в достатній кількості води [143]. Залишковий вміст ванадію в розчинах після осадження ванадату кальцію у всіх дослідах на перевищував 10 мг/л.

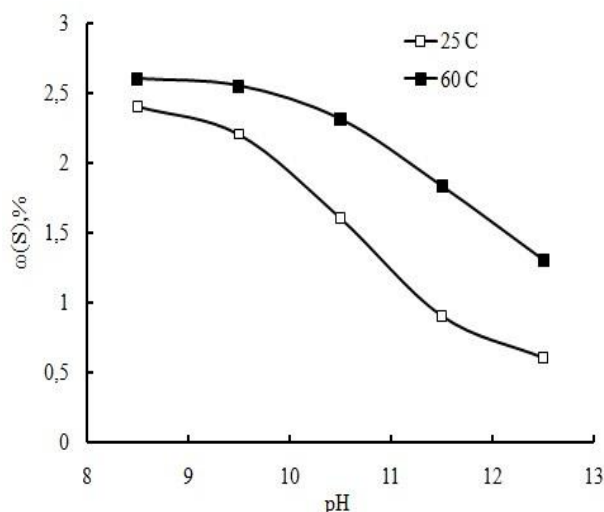


Рис. 4.24 – Залежність залишкового вмісту сірки в осаді ванадату кальцію від рН при нейтралізації розчинів вапном ($C(V^{+5}) = 10$ г/л; $C(K_2SO_4) = 25$ г/л; 3 год)

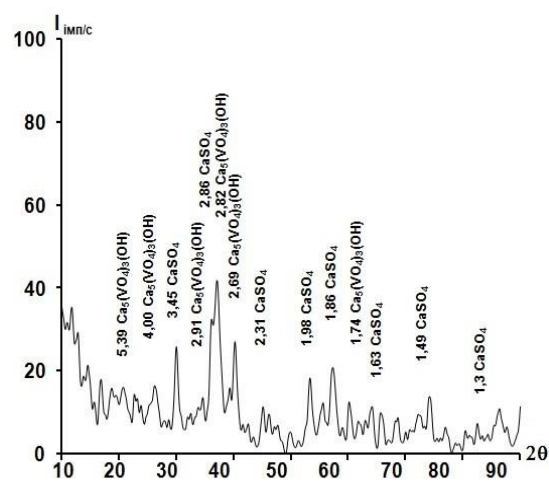


Рис. 4.25 – Рентгенівська дифрактограма зразку ванадієвого концентрату

Таблиця 4.3 – Хімічний склад ферованадію, одержаний з ванадату кальцію

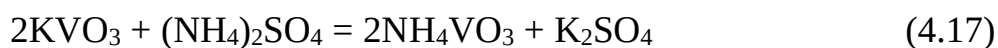
Елемент, %	маса	V	Mn	Si	C	Cu	As	Al	P	S
ГОСТ 27130-94 ФВд 50У0,3	-	>50	0,2	2	0,3	0,2	0,05	2,5	0,1	0,1
Зразок -1	140	56	0,1	1,7	0,1	0,1	0,01	2,0	0,05	0,1
Зразок -2	150	51	0,1	1,6	0,1	0,1	0,01	1,7	0,02	0,1
Зразок -3	148	52	0,1	1,6	0,1	0,1	0,01	1,0	0,03	0,1

Розчини сульфату калію, одержані після осадження ванадію, можуть бути випарені. При охолодженні з отриманих розчинів кристалізується сульфат калію. Продукт може бути повторно використаний для отримання каталітичної маси та є придатним для використання в якості компонента мінеральних добрив. Склад одержаного сульфату: K_2O - 47-50%, Na_2O - 3-5%.

4.4.2. Осадження ванадату амонію

Розвиток сонячної енергетики викликав зростання попиту на обладнання зі зберігання і перерозподілу електроенергії. Для синтезу електроліту редокс-батарей виріс попит на ванадат амонію і пентаоксид ванадію кваліфікації не нижче "ч." [144-146].

Ванадат амонію має низьку розчинність, що дозволяє осаджувати його шляхом обмінної взаємодії з солями амонію. Створення в розчині надлишкової концентрації солей амонію дозволяє досягти практично повного осадження ванадію:



Присутність в очищених розчинах вилуговування сульфату калію зумовлює використання в якості осаджувача сульфату амонію. Для повного осадження метаванадату амонію, потрібне внесення в розчин надлишку $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в кількості 100-120г/л. Перед осадженням ванадію, очищені розчини вилуговування, отримані при Т:Р=1:3, концентрували випаровуванням до концентрації K_2SO_4 100 г/л та 20-30 г/л по ванадію. В отриманий гарячий розчин вносили розраховану кількість кристалічного сульфату амонію кваліфікації "ч.". Отриману суспензію охолоджували при перемішуванні протягом 5 годин, після чого відокремлювали осад ванадату амонію. Залишкова концентрація ванадію у фільтраті не перевищувала 20 мг/л. В промитому при співвідношенні Т:Р=1:2 і висушеному при 120°C протягом 2 годин осаді вміст основної речовини складав $\geq 98,5\%$.

Маточні розчини, одержані після осадження ванадію, можуть бути випарені з отриманням суміші подвійних сульфатів калію-амонію або використані в якості рідких добрив.

4.4.3. Осадження декаванадієвої кислоти

Методом, що широко використовується, для виділення ванадію з розчинів є термогідролітичне осадження декаванадієвої кислоти.

В очищені розчини вилуговування ВВК вносили сірчану кислоту до рН 1,9 і витримували при 90-95°C протягом 3 годин. Залишковий вміст ванадію в розчині знаходився в межах 100-150 мг/л. Отримані осади декаванадієвої кислоти є амфолітами, які сорбують з розчину іони лужних металів і сульфат-іони. Репульпація отриманих концентратів при Т:Р=1:3 в 20% розчині хлориду амонію зменшує вміст домішок. Склад ванадієвого концентрату, отриманого при термогідролітичному осадженні, і продуктів його переробки після прожарювання при 550°C наведені у (табл.4.4).

Осад декаванадієвої кислоти, безпосередньо після осадження, може бути очищений перекристалізацією в розчинах аміаку з отриманням ванадату амонію і пентаоксиду ванадію кваліфікації не нижче "ч".

Таблиця 4.4 – Хімічний склад пентаоксиду ванадію

Продукт	V ₂ O ₅ ,%	K ₂ O,%	SO ₃ ,%
Термогідролітичне осадження	89,5	5,1	3,2
Технічний V ₂ O ₅ з відмитого в розчині NH ₄ Cl термогідролітичного концентрату	96,0	1,7	1,3
V ₂ O ₅ , одержаний з ванадату амонію	98,5	0,2	0,2

Висновки

1. Показано, що взаємодія іонів феруму(II), арсену(III) і ванадію(IV) з гідроген пероксидом при $\text{pH}=2$ дозволяє селективно окиснити ферум(II) і арсен(III). При відсутності іонів феруму(III) арсен(III) окиснюється сумісно с ванадієм(IV).
2. Після окиснення феруму(II) та арсену(III), нейтралізація розчинів вилуговування до $\text{pH}=2,8$ при 60°C дозволяє осадити і вивести у вигляді відходу основну частину арсену і феруму. При початковій концентрації арсену(V) 1 г/л та феруму(III) 4,5 г/л, в осад переходить 80-90 % арсену, 50-60% феруму та 10-15% ванадію.
3. Для часткового виведення арсену та феруму із розчинів вилуговування у вигляді максимально концентрованого по арсену осаду, нейтралізацію надлишкової кислоти до $\text{pH}=2,8$ необхідно здійснювати при 60°C розчинами аміаку або КОН. Використання вапняного молока є небажаним, внаслідок розбавлення токсичного відходу інертною домішкою гіпсу.
4. Проведено термодинамічний аналіз стану рівноважної водної системи $\text{VO}_2^+-\text{Ca}^{+2}-\text{SO}_4^{2-}$ та $\text{VO}_2^+-\text{Ca}^{+2}-\text{K}^+-\text{SO}_4^{2-}$ у діапазоні $\text{pH}=1-14$ при концентраціях компонентів, що відповідають складу розчинів вилуговування ВВК. Згідно одержаних даних, і діапазоні $\text{pH}=7,0-7,5$, в присутності сульфат-іонів, ванадій переходить в розчин, а іони кальцію зв'язуються у малорозчинний сульфат.
5. Експериментальна перевірка перерозподілу іонів в системі $\text{VO}_2^+-\text{Ca}^{+2}-\text{K}^+-\text{SO}_4^{2-}$ в діапазоні $\text{pH}=1,5-12,5$ підтвердила результати термодинамічного аналізу. При температурі 60°C , в діапазоні $\text{pH}=8,0-9,0$ сполуки ванадію переходять в розчин, а іони кальцію зв'язуються у гіпс.
6. Окиснення при $\text{pH}=8,0-9,0$ складових розчинів вилуговування киснем при 60°C веде до утворення осадів феруму(III) гідроксиду, які сорбують та утримують 1,5-2,5 моль/моль похідних гідратованого пентаоксиду ванадію(V). Після окиснення ванадію та встановлення вапном $\text{pH}=8,0-9,0$ залишкова концентрація феруму(III) та арсену(V) в розчинах вилуговування не перевищує 0,1 мг/л. В діапазоні $\text{pH}=1,0-9,0$ при $25-60^\circ\text{C}$ іони натрію суттєво зменшують

розчинність сполук ванадію(V), виключення становить діапазон рН=8,0-9,0 при 60°C, де в осад переходить не більше 5% ванадію(V). Вплив домішок феруму(III) та натрію на перерозподіл ванадію не відрізнявся при встановленні рН=8,0-9,0 вапняковим молоком чи розчином КОН. Залишкова концентрація арсену при нейтралізації розчинів вилуговування КОН складає 2,3 мг/л.

7. Встановлено кінетичні параметри окиснення ванадію(IV) модельних розчинів вилуговування киснем у діапазоні рН=8,0-9,0. Домішки гіпсу, що утворюються при нейтралізації модельних розчинів вапном, сповільнюють процес окиснення. Сполуки феруму(III) виступають каталізаторами процесу окиснення. При нейтралізації вапном порядок реакції окиснення по ванадію та кисню - перший, по іонам феруму(III) 0,9, по іону гідрогену -0,2. Умовна енергія активації відповідає кінетичному контролю процесу та складає 61,8 кДж/моль, підняття температури вище 50°C в присутності сполук феруму(III) приводить до зміни механізму процесу.

8. З урахуванням одержаних залежностей, отримане кінетичне рівняння окиснення ванадію(IV) в присутності $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ($C(\text{Fe(III)}) = 0,125\text{--}1,50$ г/л) при рН=8,0-9,0 і $T=30\text{--}50^\circ\text{C}$:

$$-\frac{dC(V(IV))}{dt} = 1,4 \cdot 10^{(9+0,2 \cdot pH)} \cdot e^{-\frac{7434}{T}} \cdot [V(IV)] \cdot [Fe(III)]^{0,9} \cdot pO_2$$

9. З очищених розчинів вилуговування сполуки ванадію осаджували у вигляді ванадату кальцію і ванадату амонію з вилученням >99% та декаванадієвої кислоти з вилученням 97-99%. З концентрату на основі ванадату кальцію з вмістом ванадію 24%, шляхом алюмотермічного відновлення, при масовому співвідношенні $V:Al=1,0:1,1$, отримано ферованадій марки ФВд 50У0,3. З концентрату на основі ванадату амонію, після перекристалізації і прожарювання, отриманий V_2O_5 кваліфікації "ч.". З концентрату на основі декаванадієвої кислоти отримано технічний пентаоксид ванадію, що відповідає вимогам сировини для виплавки ферованадію і пентаоксид ванадію марки "ч."

РОЗДІЛ 5

ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ВАНАДІЄВИХ КАТАЛІЗАТОРІВ КОНВЕРСІЇ СУЛЬФУР(IV) ОКСИДУ

Компоненти відпрацьованих ванадієвих каталізаторів конверсії SO_2 поєднують у собі потенційну цінність всіх основних компонентів з їх токсичністю. Проблему утилізації такого матеріалу в теперішніх умовах можна вирішити лише поєднанням економічної вигоди з комплексною переробкою всіх його складових. Поряд з максимальним вилученням складових із нерозчинної каталітичної основи найбільш прискіпливу увагу нами приділено дослідженню процесів розділення компонентів розчинів вилуговування, та здійсненню цих операцій без внесення помітної кількості сторонніх іонів. Одержані дані дозволили запропонувати технологічну схему (рис.5.1), що дозволяє забезпечити утилізацію основних складових ВВК виробництва сірчаної кислоти в комерційно привабливі продукти. Вибір стадій технологічної схеми здійснено з урахуванням високого вмісту арсену в окремих партіях ВВК та жорстких вимог до його вмісту в кінцевих продуктах переробки.

Технологічна схема включає наступні стадії:

- відновного вилуговування ВВК у кислому середовищі;
- фільтрування та очищення осаду діатоміту від компонентів розчину вилуговування та арсену до рівнів, що не перевищують ГДК.

- використання надлишку сірчаної кислоти та сульфур(IV) оксиду розчину вилуговування для очищення від домішок осаду гіпсу, отриманого на стадії окиснення ванадію(IV).

- окиснення гідроген пероксидом при $\text{pH} \leq 2$ сполук феруму(II) та арсену(III) у розчині відновного вилуговування.

- корегування pH розчинів вилуговування до 2,8 гідроксидом калію маточних розчинів кристалізації сульфату калію, осадження при 60°C основної

частини домішок феруму(III) та арсену(V), відокремлення суміші рентгеноаморфних феруму(III) гідроксиду та арсенату фільтруванням;

- окиснення ванадію(IV) розчину вилуговування киснем повітря при підтриманні рН 8,5-9,0 за допомогою вапняного молока.

- відокремлення осаду домішок та гіпсу, одержання очищених розчинів ванадатів і сульфатів лужних металів фільтруванням;

- очищення осаду гіпсу від домішок спочатку кислими розчинами вилуговування потім розбавленою сірчаною кислотою і водою до вмісту арсену у гіпсі до рівнів, що не перевищують ГДК.

- осадження концентрату гідроксоортованадату кальцію;

- виділення сульфатів лужних металів випарюванням і кристалізацією.

5.1. Дільниця попередньої підготовки ВВК до вилуговування

Відпрацьовані ванадієві каталізатори поступають на переробку у вигляді частково подрібненої маси крупністю -20 мм. Вологість сировини коливається в межах 5-10%, що дозволяє проводити її сухий помел без попереднього просушування. При вмісті вологи понад 10% каталізатор перед помелом має бути підсушений. Для подрібнення матеріалу використовують періодичний помел у кульовому млині, гумованому та футерованому гумовими плитами з використанням керамічних мелючих тіл. Незахищені гумою металічні поверхні барабану млина та металічні мелючі активно кородують під дією кислоти, що утворюється при гідролізі піросульфованадатів вихідного матеріалу у атмосферній волозі. Для відокремлення крупних фрагментів футерування контактних башт та сторонніх домішок, які іноді присутні у відпрацьованому каталізаторі, завантаження контактної маси у млин здійснюють через решето класифікатору з отворами -20 мм. При об'ємі барабану млина 3м³, маса каталізатора, що припадає на кожен цикл помелу, складає 1,1-1,3 т. Помел триває ~1,5 години, при виході цільової фракції -0,25 мм не менше 95%. Подрібнену масу через гуркіт відокремлюють від мелючих тіл та вивантажують в бігбег, в якому її зберігають до моменту використання на стадії вилуговування.

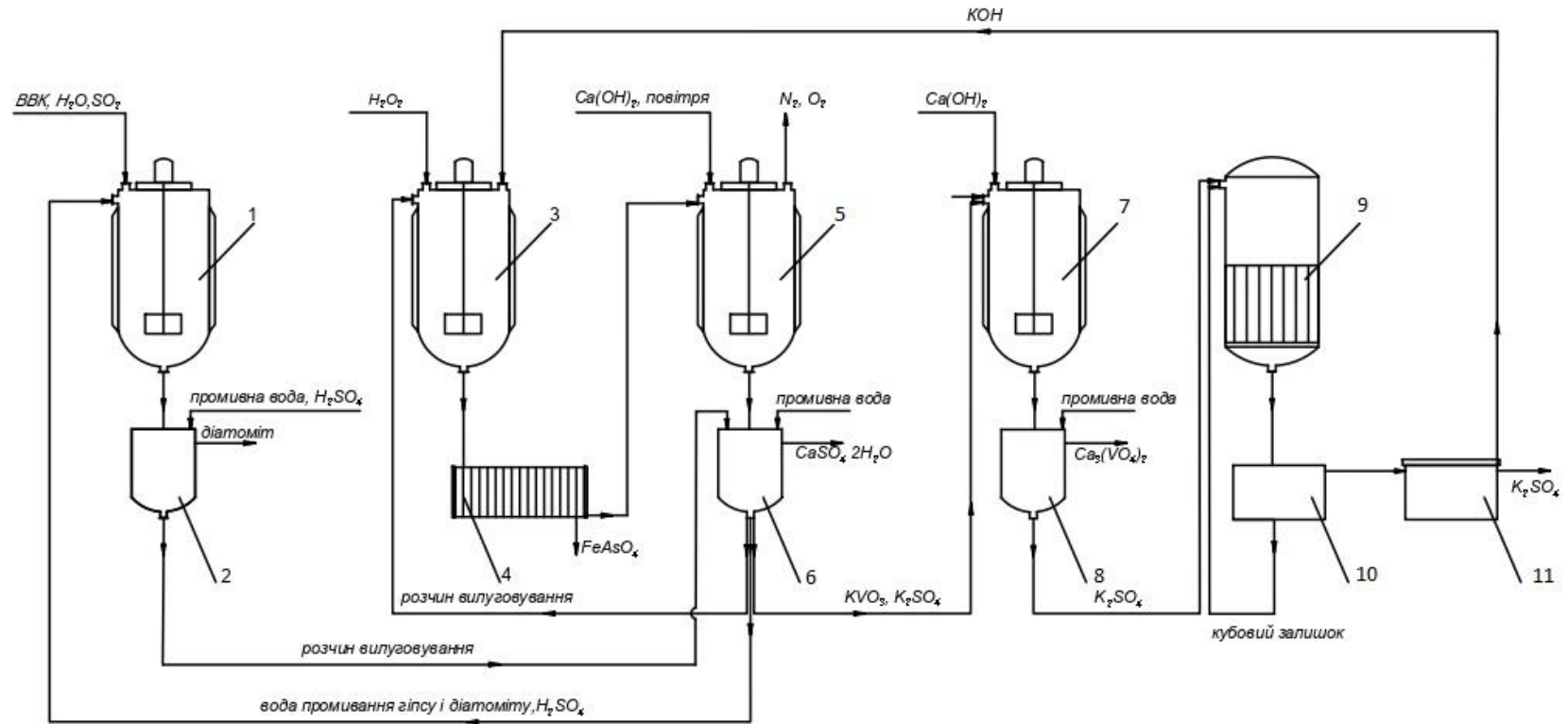


Рис. 5.1 – Технологічна схема переробки ВВК

1 – реактор вилуговування; **2** – друк-фільтр; **6, 8** – нутч-фільтри; **3** – реактор осадження феруму(III) арсенату; **4** – фільтр-прес; **5** – реактор окиснення $V(IV)$; **7** – реактор осадження $Ca_5(VO_4)_3OH$; **9** – випарний апарат; **10** – кристалізатор; **11** – центрифуга

5.2. Дільниця вилуговування ВВК

Вилуговування ведуть періодично в сталевому емальованому реакторі чи у реакторі із кислотостійкої нержавіючої сталі типу AISI 316. Реактор вилуговування обладнаний сорочкою, турбінною мішалкою та пристроєм розподілу газу у формі перфорованого трубчастого кільця, яке встановлене під турбінною мішалкою. (позиція 1). Суспензія в реакторі може підігріватися до 50°C подачею в сорочку перегрітої пари або інших низькопотенційних теплоносіїв. Для здійснення вилуговування у реактор подають промивні розчини, що містять сірчану кислоту із ємностей накопичення та вносять подрібнений каталізатор у співвідношенні $T:P=1:3$. Під шар підігрітої до 50°C суміші, із балонів, до розподільчого пристрою під турбінну мішалку подають протягом години сульфур(IV) оксид. Одержану суспензію витримують 3 години при перемішуванні, після чого, передають насосом на друк-фільтр (позиція 2). Матеріальні розрахунки вилуговування 1 т ВВК наведені у таблиці 5.1.

Осад діатоміту на фільтрі (позиція 2) промивають послідовно: сірчаною кислотою (50г/л) при витраті $T:P=1:2$ та водою при $T:P=1:4$ (таблиця 5.2). Фільтрат розчину вилуговування та промивні води послідовно передають на нутч-фільтр (позиція 6) для звільнення осаду гіпсу від домішок.

Таблиця 5.1 – Матеріальний баланс відновного вилуговування ВВК конверсії SO₂ у кислих промивних розчинах

Надходження				Витрата			
№	Речовина	кг	%	№	Речовина	кг	%
1.	Каталізатор	1000,0	23,4	1.	Розчин вилуговування	3094,0	72,0
	V ₂ O ₅	72			VOSO ₄	156,9	
	K ₂ O	106,0			K ₂ SO ₄	231,1	
	Na ₂ O	12,0			Na ₂ SO ₄	32,4	
	SO ₃	131,0			FeSO ₄	49,8	
	Fe ₂ O ₃	21,0			H ₃ AsO ₃	10,7	
	As ₂ O ₅	8,0			H ₂ SO ₄	37,7	
	SiO ₂	581,0			SO ₂	12,8	
	H ₂ O	69,0			H ₂ O	2551,1	
2.	Сульфур(IV) оксид	50,6	1,2	2.	Осад діатоміту	1197,5	28,0
3	Вода промивання осадів гіпсу і діатоміту	3229,1	75,5		SiO ₂	581,0	
	VOSO ₄	59,3			VOSO ₄	31,4	
	K ₂ SO ₄	81,1			K ₂ SO ₄	46,2	
	Na ₂ SO ₄	11,5			Na ₂ SO ₄	6,5	
	FeSO ₄	19,9			FeSO ₄	10,0	
	H ₂ SO ₄	59,1			H ₃ AsO ₃	2,1	
	H ₃ AsO ₃	4,1			H ₂ SO ₄	7,5	
	SO ₂	2,9			SO ₂	2,6	
	H ₂ O	2991,6			H ₂ O	510,2	
	Σ	4280,1	100		Σ	4280,1	100

Таблиця 5.2 – Матеріальний баланс операції промивання нерозчинної основи каталізатора від складових розчину вилуговування

Надходження				Витрата			
№	Речовина	кг	%	№	Речовина	кг	%
1.	Осад непромитого діатоміту	1197,5	28,2	1.	Осад промитого діатоміту	1121,7	26,4
	SiO ₂	581,0			SiO ₂	581,0	
	VOSO ₄	31,4			VOSO ₄	0,1	
	K ₂ SO ₄	46,2			K ₂ SO ₄	0,4	
	Na ₂ SO ₄	6,5			H ₃ AsO ₃	5·10 ⁻³	
	FeSO ₄	10,0			H ₂ SO ₄	0,2	
	H ₃ AsO ₃	2,1			H ₂ O	540,0	
	H ₂ SO ₄	7,5		2.	Промвода знезараження діатоміту	3125,8	73,6
	SO ₂	2,6			VOSO ₄	31,3	
	H ₂ O	510,2			K ₂ SO ₄	45,8	
2.	Кисла вода на промивання	1050	24,9		Na ₂ SO ₄	6,5	
	H ₂ SO ₄	50			FeSO ₄	10,0	
	H ₂ O	1000			H ₃ AsO ₃	2,1	
3.	Вода	2000	46,9		H ₂ SO ₄	57,3	
					SO ₂	2,5	
					H ₂ O	2970,2	
	Σ	4247,5	100		Σ	4247,5	100

5.3. Дільниця осадження суміші феруму(III) гіроксиду та арсенату

Кислий розчин вилуговування (табл.5.1), що містить надлишок SO₂ та сірчаної кислоти, використовують для розчинення домішок співосаджених з гіпсом на операції окиснення (таблиця 5.4). Свіжеосаджені домішки легко розчиняються у розчині вилуговування безпосередньо на нутчі фільтрі (позиція 6). Частково нейтралізований, збагачений сполуками арсену, феруму, ванадію розчин вилуговування передають у реактор з сорочкою та мішалкою (позиція 3).

Для проведення операцій окиснення та осадження сполук феруму та арсену використовують стальний емальований реактор чи реактор нержавіючої сталі

типу AISI 316. Для окиснення у розчин вилуговування при перемішуванні подають гідроген пероксид до встановлення окислювального потенціалу +0,25В, відносно хлорсрібного електроду. Матеріальні розрахунки операції наведені у таблиці (5.3).

Таблиця 5.3 – Матеріальний баланс осадження суміші феруму(III) гіроксиду та арсенату

Надходження				Витрата			
№	Речовина	кг	%	№	Речовина	кг	%
1.	Розчин вилуго- вування ³ рециклом домішок	3043,3	87,6	1.	Розчин вилуговування	3325,3	95,7
					VOSO ₄	156,1	
					K ₂ SO ₄	263,2	
					Na ₂ SO ₄	29,8	
					Fe ₂ (SO ₄) ₃	22,4	
					H ₃ AsO ₄	2,5	
					H ₂ O	2851,3	
					2.	Осад феруму(III) гідроксиду та арсенату	148,5
				2.	Гідроген пероксид 60%	18,0	0,5
As ₂ O ₅	8,0						
VOSO ₄	3,2						
K ₂ SO ₄	0,5						
3.	Маточний розчин кристалізації сульфатів	313,2	9,0	Na ₂ SO ₄	0,1		
				H ₂ O	115,8		
				Гази (O ₂)	0,7	0,02	
4.	Вода	100	2,9				
	Σ	3474,6	100		Σ	3474,6	100

По досягненні заданого окислювального потенціалу розчин нагрівають до 60°C, та подають у нього лужні маточні розчини операції кристалізації сульфату калію для встановлення та підтримання $\text{pH}=2,8$, вносять затравку осаду феруму(III) гіроксиду та арсенату, перемішують суспензію при 60°C протягом 3 годин.

У якості затравки використовують частину осаду попереднього циклу осадження. Ініціювання процесу осадження введенням затравки сприяє утворенню більш агрегатованого осаду. Одержану суспензію фільтрують через фільтр-прес (позиція 4), осад продувають повітрям та промивають одним об'ємом води, промивну воду об'єднують з фільтратом.

Поховання одержаного осаду здійснюється згідно умов, що визначаються для малорозчинних речовин першого класу небезпеки. Зменшення розчинності арсену приблизно на два порядки, разом із двократним зменшенням маси осаду можна досягти шляхом перекристалізації аморфних феруму(III) гіроксиду та арсенату [150]. Кристалізацію скородиту $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гетиту $\text{FeO}(\text{OH})$ або ярозиту $\text{KFe}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$ здійснюють шляхом перемішуванням аморфного осаду при $\text{pH}=2$ протягом доби при 80°C або при $\text{pH}=2$ протягом 3-х місяців при температурі навколишнього середовища. Така операція має суттєво знизити розчинність відходу, скоротити витрати на його поховання, а також дозволить повернути до переробки ванадій сорбований феруму(III) гіроксидом.

5.4. Дільниця очищення розчину вилуговування та знезараження гіпсу

Фільтрат з фільтр-пресу (позиція 4) накопичують в реакторі, який обладнаний сорочкою, турбінною мішалкою та пристроєм розподілу газу у формі перфорованого трубчастого кільця, яке встановлено під турбінною мішалкою (позиція 5). Використовують стальний емальований реактор чи реактор із нержавіючої сталі типу AISI 321, AISI 316. По заповненні реактору на 70%, вмикають мішалку, подають у розчин 30% вапняне молоко до $\text{pH}=8,5-9,0$ та нагнітають повітря під турбіну із розрахунку швидкості проходження повітря через вільний перетин реактора 0,5 м/с. В процесі окиснення ванадію(IV) pH

суспензії знижується, дозуванням вапняного молока його підтримують в діапазоні $\text{pH}=8,5-9,0$. Подачею перегрітої пари або іншого теплоносія у сорочку реактору (поз.5) підтримують температуру суспензії 50°C . Через 2-2,5 години окиснення ванадію(IV) завершується, pH суспензії корегують до значення 8,5 подачею сірчаної кислоти або вапняного молока та витримують при перемішуванні протягом 1 години (таблиця 5.4). Одержану суспензію передають на нутч-фільтр (позиція 6). Забруднений осадами феруму(III) гідроксиду, ванадату та арсенату осад гіпсу промивають від розчинних речовин водою при $\text{T:P}=1:1$. Промивну воду об'єднують з фільтратом, який є розчином метаванадату та сульфату калію, у ньому міститься менше 0,1 мг/л домішок арсену та феруму. Ступінь окиснення ванадію у розчині та вміст домішок дозволяють передати його на стадію осадження ванадію (поз. 7).

Таблиця 5.4 – Матеріальний баланс окиснення сполук ванадію(IV) киснем повітря, осадження гіпсу, домішок феруму(III) та арсену(V), промивання осаду водою

Надходження				Витрата			
№	Речовина	кг	%	№	Речовина	кг	%
1.	Розчин вилуговування	3325,3	73,1	1.	Очищений розчин вилуговування	3223,8	70,9
	VOSO ₄	156,1			KVO ₃	106,3	
	K ₂ SO ₄	263,2			K ₂ SO ₄	189,9	
	Na ₂ SO ₄	29,8			Na ₂ SO ₄	29,2	
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	22,4			H ₂ O	2898,4	
	H ₃ AsO ₄	2,5		2.	Промитий водою осад	651,9	14,3
	H ₂ O	2851,3			CaSO ₄ ·2H ₂ O	261,6	
2.	Повітря	182,5	4,0		Ca(OH) ₂	8,7	
	O ₂	38,3			Fe ₂ O ₃	9,0	
	N ₂	144,1			V ₂ O ₅	15,3	
3.	Суспензія вапна у промводі	641,0	14,1		As ₂ O ₅	2,0	
	Ca(OH) ₂	121,3			KVO ₃	2,6	
	Домішки	21,4			K ₂ SO ₄	4,6	
	KVO ₃	16,5			Na ₂ SO ₄	0,6	
	K ₂ SO ₄	27,2			Домішки	21,4	
	Na ₂ SO ₄	4,6			H ₂ O	325,9	
	H ₂ O	450,0		3.	Суміш газів	174,8	3,8
4.	Вода на промивку	400,0	8,8		O ₂	30,7	
					N ₂	144,1	
				4.	Промвода	498,4	11,0
					KVO ₃	16,5	
					K ₂ SO ₄	27,2	
	Σ	4548,8	100		Na ₂ SO ₄	4,6	
					H ₂ O	450,0	
					Σ	4548,8	100

Осад гіпсу має бути очищений від співосаджених з ним на стадії окиснення домішок, його промивають кислим розчином вилуговування (таблиця 5.5), кислою та нейтральною промивною водою (таблиця 5.6). У позицію 6 їх послідовно передають з друк-фільтру (позиція 2).

Таблиця 5.5 – Матеріальний баланс операції розчинення домішок у гіпсі кислим розчином відновного вилуговування та фільтрування суспензії

Надходження				Витрата			
№	Речовина	кг	%	№	Речовина	кг	%
1.	Забруднений осад гіпсу	651,9	17,5	1.	Непромийтий осад гіпсу після розчинення домішок	689,3	18,5
	CaSO ₄ ·2H ₂ O	261,6			CaSO ₄ ·2H ₂ O	281,9	
	Ca(OH) ₂	8,7			VOSO ₄	28,1	
	Fe ₂ O ₃	9,0			K ₂ SO ₄	35,6	
	V ₂ O ₅	15,3			Na ₂ SO ₄	5,0	
	As ₂ O ₅	2,0			H ₃ AsO ₃	1,9	
	KVO ₃	2,6			H ₂ SO ₄	1,8	
	K ₂ SO ₄	4,6			FeSO ₄	10,0	
	Na ₂ SO ₄	0,6			SO ₂	0,3	
	H ₂ O	325,9			H ₂ O	21,4	
	Домішки	21,4			Домішки	303,3	
2.	Розчин вилуговування	3082,5	82,5	2.	Розчин вилуговування з рециклом домішок	3045,1	81,5
	VOSO ₄	156,9			VOSO ₄	159,3	
	K ₂ SO ₄	231,1			K ₂ SO ₄	201,8	
	Na ₂ SO ₄	32,4			Na ₂ SO ₄	28,1	
	FeSO ₄	49,8			FeSO ₄	56,9	
	H ₃ AsO ₃	10,7			H ₂ SO ₄	10,4	
	H ₂ SO ₄	37,7			H ₃ AsO ₃	11,0	
	SO ₂	12,8			SO ₂	1,8	
	H ₂ O	2551,1			H ₂ O	2575,8	
	Σ	3734,4	100		Σ	3734,4	100

Процеси відновлення та розчинення домішок зменшують вміст вільної сірчаної кислоти у розчині вилуговування. Частково нейтралізований та збагачений сполуками феруму, арсену та ванадію розчин вилуговування з нутч-фільтру (позиція 6) подають на осадження сполук арсену (позиція 3), промивну кислоту та нейтральну воду передають у голову процесу у реактор вилуговування (позиція 1).

Таблиця 5.6 – Матеріальний баланс операції промивання гіпсу промивною водою очищення діатоміту

Надходження				Витрата			
№	Речовина	кг	%	№	Речовина	кг	%
1.	Непромийтий гіпс після розчинення домішок	689,3	18,1	1.	Очищений осад гіпсу	585,7	15,4
	CaSO ₄ ·2H ₂ O				CaSO ₄ ·2H ₂ O	281,9	
	VOSO ₄				VOSO ₄	0,1	
	K ₂ SO ₄				K ₂ SO ₄	0,3	
	Na ₂ SO ₄				H ₃ AsO ₃	3·10 ⁻³	
	H ₃ AsO ₃				H ₂ SO ₄	0,1	
	H ₂ SO ₄				FeSO ₄	0,1	
	FeSO ₄				Домішки	21,4	
	SO ₂				H ₂ O	281,9	
	Домішки				Вода промивання осадів діатоміту та гіпсу	3229,4	84,6
	H ₂ O						
2.	Вода промивання діатоміту	3125,8	81,9	2.	VOSO ₄	59,3	
	VOSO ₄				K ₂ SO ₄	81,1	
	K ₂ SO ₄				Na ₂ SO ₄	11,5	
	Na ₂ SO ₄				FeSO ₄	19,9	
	FeSO ₄				H ₂ SO ₄	59,1	
	H ₃ AsO ₃				H ₃ AsO ₃	4,1	
	H ₂ SO ₄				SO ₂	2,9	
	SO ₂				H ₂ O	2991,6	
	H ₂ O						
	Σ	3815,1	100		Σ	3815,1	100

5.5. Дільниця осадження ванадату кальцію

Фільтрат очищеного розчину вилуговування (табл. 5.4) з нутч-фільтру (позиція 6) передається в реактор (позиція 7), обладнаний сорочкою та пропелерною мішалкою. Середовище в реакторі слаболужне, тому для його виготовлення допускається використання низьколегованої сталі. Після заповнення реактору на 70-75%, вмикають мішалку та подають у сорочку воду для охолодження розчину до температури $\sim 25^{\circ}\text{C}$. В охолоджений розчин вносять 30% вапняне молоко до мольного співвідношенні $\text{Ca/V}=2$. Після завантаження всього об'єму вапняного молока, для покращення структури осаду гідроксоортованадату кальцію суспензію витримують при перемішуванні при $\sim 25^{\circ}\text{C}$ протягом 2 годин (таблиця 5.7). Після чого передають на нутч-фільтр (позиція 8).

Таблиця 5.7 – Матеріальний баланс осадження і фільтрування ванадату кальцію

Надходження				Витрата			
№	Речовина	кг	%	№	Речовина	кг	%
1.	Очищений розчин V(V)	3223,8	89,3	1.	Маточний розчин	3245,3	89,9
	KVO ₃	106,3			K ₂ SO ₄	181,8	
	K ₂ SO ₄	189,9			KOH	45,9	
	Na ₂ SO ₄	29,2			Na ₂ SO ₄	28,7	
	H ₂ O	2898,4			H ₂ O	2988,8	
2.	Вапняне молоко (30% суспензія)	385,5	10,7	2.	Ванадат кальцію непромитий	364,0	10,1
	Ca(OH) ₂	114,0			Ca ₅ (VO ₄) ₃ OH	144,3	
	Домішки	6,0			Ca(OH) ₂	16,7	
	K ₂ SO ₄	10,9			CaSO ₄ ·2H ₂ O	5,3	
	KOH	2,8			Домішки	6,0	
	Na ₂ SO ₄	1,7			K ₂ SO ₄	13,7	
	H ₂ O	250,0			KOH	3,5	
					Na ₂ SO ₄	2,2	
					H ₂ O	172,4	
	Σ	3609,3	100		Σ	3609,3	100

Осад гідроксоортованадату кальцію на нутч-фільтрі (позиція 8) промивають спочатку демінералізованою водою (конденсат випарювання) при $T:P=1:1$, потім технічною водою при $T:P=1:4$ чи більше (табл. 5.8). Першу промивну воду використовують для приготування вапняного молока на попередній стадії осадження гідроксоортованадату кальцію (табл. 5.7). Друга промивна вода розчиняє домішки гіпсу та остаточно видаляє водорозчинні сульфат та гідроксид калію, ця промвода є низькомінералізованою та може використовуватися для поливу зелених насаджень або скидатися у каналізацію.

Промитий осад гідроксоортованадату кальцію прожарюють при температурі 200-250°C упаковують або спрямовують на виплавлення ферованадію.

Таблиця 5.8 – Матеріальний баланс двостадійного промивання ванадату кальцію

Надходження				Витрата			
№	Речовина	кг	%	№	Речовина	кг	%
1.	Ванадат кальцію непромитий	364,0	22,6	1.	Ванадат кальцію (промитий)	344,7	21,4
	Ca ₅ (VO ₄) ₃ OH	144,3			Ca ₅ (VO ₄) ₃ OH	144,3	
	Ca(OH) ₂	16,7			Ca(OH) ₂	16,7	
	Домішки	6,0			Домішки	6,0	
	CaSO ₄ ·2H ₂ O	5,3			CaSO ₄ ·2H ₂ O	5,3	
	K ₂ SO ₄	13,7			H ₂ O	172,4	
	KOH	3,4		2.	Перша промвода	265,5	16,4
	Na ₂ SO ₄	2,2			K ₂ SO ₄	10,9	
	H ₂ O	172,4			KOH	2,8	
					Na ₂ SO ₄	1,7	
2.	Вода на першу промивку (H ₂ O)	250,0	15,5		H ₂ O	250,0	
3.	Вода на другу промивку (H ₂ O)	1000,0	62,0	3.	Друга промвода	1003,9	62,2
					K ₂ SO ₄	2,7	
					KOH	0,7	
					Na ₂ SO ₄	0,4	
H ₂ O	1000,0						
	Σ	1614,0	100		Σ	1614,0	100

5.6. Дільниця одержання сульфату калію

Фільтрат який складається з сульфату та гідроксиду калію направляють у вакуум-випарний кристалізатор (позиція 9). Після випарювання надлишку води, охолодження та кристалізації суспензію сульфату калію фільтрують через нутч-фільтр або центрифугу (позиція 10), промивають охолодженим до $<25^{\circ}\text{C}$ конденсатом випарювання при $T:P=2:1$ та висушують при $150-200^{\circ}\text{C}$ (табл. 5.9). Лужний маточний розчин направляють на нейтралізацію розчину вилуговування до $\text{pH}=2,8$ (позиція 3) (табл. 5.3).

Таблиця 5.9 – Матеріальний баланс випарювання та кристалізації сульфатів лужних металів

Надходження				Витрата			
№	Речовина	кг	%	№	Речовина	кг	%
1.	Маточний розчин	3245,3	96,9	1.	Кристалічні сульфати	206,9	6,2
	K_2SO_4	181,8			K_2SO_4	171,9	
	KOH	45,9			Na_2SO_4	26,5	
	Na_2SO_4	28,7			KOH	0,5	
	H_2O	2988,8			H_2O	8,0	
2.	Вода промивання	103,4	3,1	2.	Фільтрат	406,6	12,1
					KOH	45,4	
					K_2SO_4	9,9	
					Na_2SO_4	2,3	
	H_2O	103,4			H_2O	349,1	
				3.	Конденсат	2735,3	81,7
	Σ	3348,7	100		Σ	3348,7	100

В табл. 5.10 приведений кошторис витрат на одержання 1 т ванадію у концентраті.

Таблиця 5.10 – Кошторис витрат на отримання із ВВК конверсії SO_2 1 т ванадію у вигляді ванадату кальцію

Витратна частина			
Діоксид сірки	1,288 т	28 грн/кг	36084 грн
Гідрогену пероксид 60%	0,458 т	28 грн/кг	12823 грн
Вапно будівельне	3,6 т	3,5 грн/кг	12708 грн
Вапно без сілікатів	3,055 т	7 грн/кг	21382 грн
93% сірчана кислота	1,368 т	20 грн/кг	27366 грн
Вода	32,76 м ³	50 грн/м ³	1637 грн
Витрати електроенергії	35000 кВт	2грн/кВт	70000 грн
Каталізатор	25450,0 кг		
Σ витрат на 1 т ванадію у концентраті			182003 грн
Доходна частина			
Осад діатоміту	14,79 т	500 грн/т	7393 грн
Гіпс	7,17 т	1 грн/т	7 грн
Ванадат кальцію	4,39 т	100 грн/кг	438646 грн
Калію сульфат	5,26 т	25 грн/кг	131618 грн
Σ доходу на 1 т ванадію у концентраті			577665 грн

Висновки

1. Запропонована принципова технологічна схема утилізації відпрацьованих ванадієвих каталізаторів конверсії сірчистого газу. Схема дозволяє отримати ванадат кальцію, сульфат калію, діатоміт у вигляді товарних продуктів та сконцентрувати арсен у суміші малорозчинних феруму(III) гідроксиду та арсенату.
2. Розраховані витратні коефіцієнти по сировині, що необхідна для одержання із ВВК конверсії SO_2 1 т ванадію у вигляді ванадату кальцію
3. Виконана оцінка економічних витрат на сировину та енергію необхідна для одержання із ВВК конверсії SO_2 1 т ванадію у вигляді ванадату кальцію.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що ступінь вилучення ванадію з ВВК розчинами розбавленої сірчаної кислоти для низькотемпературних каталізаторів СВД-КДК складає 60-65%, та 95% для каталізаторів СВД. Комплексоутворення ванадію(V) з H_2O_2 та відновлення його SO_2 до ванадію(IV) підвищують ступінь вилучення ванадію до 95-99%. Відновне вилуговування дозволяє знизити залишковий вміст ванадію та арсену в нерозчинній основі каталізатора до рівня ГДК.

2. Встановлені закономірності відновного вилуговування ванадію з ВВК розчинами SO_2 в розбавленій сірчаній кислоті. Обрана кінетична модель ($k\tau = 1/5(1-\alpha)^{-5/3} - 1/4(1-\alpha)^{-4/3} + 1/20$), відповідає процесу, що проходить із внутрішньодифузійними обмеженнями. Встановлені порядки реакції по іонам гідрогену 0,5 та ванадилу $-0,7$ та умовна енергія активації процесу 49,2 кДж/моль.

3. Показано, що введення H_2O_2 при $\text{pH}=2,0$ в розчини ванадію(IV), одержані відновним вилуговуванням ВВК, дозволяє провести селективне окиснення іонів феруму(II) і арсенітної кислоти. Підвищення pH розчинів до 2,8 при 60°C дозволяє осадити 80-90% арсену і 50-60% феруму без значного зв'язування ванадію(IV).

4. Проведено термодинамічний аналіз системи $\text{VO}_2^+ - \text{Ca}^{+2} - \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-}$, який показав, що при нейтралізації сірчаноокислих розчинів вапном у діапазоні $\text{pH}=7,0-7,5$ ванадій(V) не утворює осадів ванадатів кальцію, а перебуває в розчині при зв'язуванні кальцію в менш розчинний сульфат. Експериментально показано, що при підвищенні pH сірчаноокислих розчинів ванадію(V) до 8,0-9,0 при 60°C іони кальцію вапна зв'язуються у гіпс, а ванадій знаходиться у розчині.

5. Отримано кінетичне рівняння процесу окиснення киснем ванадію(IV) у розчинах відновного вилуговування ВВК при встановленні $\text{pH}=8,0-9,0$ вапняним молоком. Домішки гіпсу виступають інгібіторами окиснення, а сполуки феруму(III) - каталізаторами процесу. Порядок реакції по ванадію та кисню - перший, по іонам феруму(III) 0,9, по іону гідрогену $-0,2$, умовна енергія активації 61,8 кДж/моль відповідає кінетичному контролю. У процесі окиснення ванадій(V)

переходить в розчин, а сполуки феруму(III) та арсену(V) вилучаються в осад, вміст їх у розчині ванадату та сульфату калію не перевищує 0,1 мг/л.

6. Показано, що з очищених розчинів сполуки ванадію можна осадити у вигляді ванадатів кальцію, амонію або декаванадієвої кислоти з вилученням 97-99%. Якість ванадату кальцію дозволяє отримувати ферованадій, що відповідає вимогам стандартів на таку продукцію. Концентрати на основі ванадату амонію, після перекристалізації, дозволяють отримати V_2O_5 кваліфікації "ч.". Концентрати на основі декаванадієвої кислоти дозволяють отримати технічний пентаоксид ванадію.

7. Запропонована технологічна схема утилізації відпрацьованих ванадієвих каталізаторів конверсії сірчистого газу. В умовах ТОВ «МЕТАЛ СИНТЕЗ» (м. Запоріжжя) виконані успішні випробування способу отримання ванадієвого концентрату, ферованадію та сульфату калію. З концентрату на основі ванадату кальцію з вмістом ванадію 24%, шляхом алюмотермічного відновлення, при масовому співвідношенні $V:Al=1:1,1$, отримано ферованадій марки ФВд 50У0,3.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Fortoul, T. et al. Overview of environmental and occupational vanadium exposure and associated health outcomes / T. Fortoul [et al] // Washington DC, August 15–18, 2012. Journal of Immunotoxicology, 11(1), pp.13-18.
2. Moskalyk, R.R.. Processing of vanadium: a review / R.R.Moskalyk, A.M.Alfantazi. // Minerals Engineering. – 2003. – С. 793–805.
3. Лякишев, Н.П. Ванадий в черной металлургии. / Н.П. Ляпишев [и др.] // М.: Металлургия. – 1983. - 101 с.
4. Филиппенко А.А. Эффективные технологии легирования стали ванадием / А.А. Филиппенко, Ю.А. Дерябин, Л.А. Смирнов // Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 207 с.
5. Ефимов, Ю. В. Ванадий и его сплавы / Ю.В. Ефимов, В.В. Барон, Е.М. Савицкий. – Наука, 1969. – 254 с.
6. Смирнов, Л.А. Металлургическая переработка ванадийсодержащих таномagnetитов / Л.А. Смирнов, Ю.А. Дерябин, С.В. Шаврин // Челябинск. Металлургия, 1990. - 236 с.
7. Bao, S. X. et al. The production, consumption and market analysis of vanadium in the world / S. Bao [et al] // China Mining Magazine. – 7(2009) – P. 12-15.
8. Шнюков Е.Ф., Кулиш Е.А., Орловский Г.Н. и др. Ванадий в породах и рудах Украины. – Киев: ОМГОР, 2009. – 216 с.
9. Гринь, С. А. Мінерально–сировинна база для промислового отримання ванадію / С. А. Гринь, І. В. Питак, П. В. Кузнецов. // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. – 2013. – №2. – С. 175–180.
10. Рабинович Е. Тенденции и перспективы использования техногенных ванадийсодержащих отходов при производстве пентаоксида ванадия в России / Е. Рабинович, Л. Сухов, И. Выговская, Е. Гриберг // Национальная металлургия. – 2003. – № 1. – С. 71 – 73.

11. Vanadium sustainability in the context of innovative recycling and sourcing development / [M. Petranikova, A. H. Tkaczyk, A. Bartl та ін.]. // Waste Management. – 2020. – №113. – С. 521–544.

12. Vanadium-containing wastes recycling for enterprises using fuel oil: high expectations / [E. Romanovskaia, S. Orekhova, I. Kurilo та ін.]. // Proceedings of BSTU. Chemistry and Technology of Inorganic Substances. – 2012. – №3. – С. 3–6.

13. Крышилович, Е. В. Переработка отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства химическим способом / Е. В. Крышилович, С. Е. Орехова // Научные стремления - 2011 : сборник материалов II Международной научно-практической конференции молодых ученых (14-18 ноября 2011 г.) : в 2 т. Т. 1 / Национальная академия наук Беларуси. - Минск : Беларуская навука, 2011. – С. 829-832.

14. Перспективные технологии производства ванадия в Украине / Г. Н.Трегубенко, Г. А. Поляков, М. В. Кутина, Д. В. Лелеко. // Металургія. – 2014. – №2. – С. 75–80.

15. Smarthveer, S. Sulfuric Acid Production Using Catalytic Oxidation / Sidana Smarthveer. // International Journal of Engineering and Technical Research (IJETR). – 2016. – С. 65–68.

16. Diagnosis of deactivation sources for vanadium catalysts used in SO₂ oxidation reaction and optimization of vanadium extraction from deactivated catalysts / M.Ksibi, E. Ksibi, A. Ksibi, N. Moussa. // Applied Surface Science. – 2003. – №1. – С. 105–112.

17. Deactivation of Vanadium Oxide Catalysts for the Oxidation of Sulphur Dioxide / D. G.Klissursk, I. G. Mitov, L. E. Makedonski, V. N. Bluskov. // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1991. – №68. – С. 461–466.

18. Archana S. P. Separation and recovery of vanadium from spent vanadium pentaoxide catalyst by Cyanex 272 / Saily Painuly Archana. // Environmental Systems Research. – 2015. – №7. – С. 1–7.

19. Жуковский Т. Ф. Отходы энергетики и химической промышленности - ценное вторичное сырье для получения ванадиевой продукции / Т. Ф.

Жуковский, В. Н. Топчий, Р. В. Топчий. // Экология и промышленность. – 2006. – №1. – С. 54–56.

20. Kadlec B. Effectiveness factor and the structure model of vanadium catalyst for sulfur dioxide oxidation / B. Kadlec, J. Michalek, A. Šimeček. // Chemical Engineering Science. – 1970. – №25. – С. 319–329.

21. Hansen N. H. Complex Formation in Pyrosulfate Melts. 1. Potentiometric, Cryoscopic, and Spectrophotometric Investigations of the Systems $K_2S_2O_7$ - K_2SO_4 and $K_2S_2O_7$ - K_2SO_4 - V_2O_5 in the Temperature Range 410-450°C / N.H. Hansen, R. Fehrmann, N. J. Bjerrum. // Inorg. Chem.. – 1982. – №21. – С. 744–752.

22. Технология катализаторов/Мухленов И. П., Добкина Е. И., Дерюшкина В. И., Сороко В. Е.— Л.: Химия, 1989.

23. Лаврищева С. А. Модифицированные ванадиевые катализаторы для окисления диоксида серы : дис. канд. техн. наук : 05.17.01 / Лаврищева Светлана Алексеевна, 2005. – 172 с.

24. Жарский, И. М. Регенерация V_2O_5 из растворов выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов / И. М. Жарский [и др.] // Свиридовские чтения – 2008: сборник статей. – Минск, 2008. – Вып. IV. – С. 55–59.

25. Туробов Ш.Н., Хасанов А.С., Шодиев А.Н. Исследование технологии извлечения ванадия из отходов сернокислотного производства // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2020.11(80).

26. Петров В. Н. Способы переработки отработанных ванадиевых катализаторов [Электронный ресурс] / Владимир Николаевич Петров // Москва: Научная цифровая библиотека PORTALUS.RU.. – 2016. – Режим доступа до ресурсу:

https://portalus.ru/modules/different/rus_readme.php?subaction=showfull&id=1473182646&archive=&start_from=&ucat=&.

27. A. Ognyanova et al. Metal extraction from spent sulfuric acid catalyst through alkaline and acidic leaching. Hydrometallurgy, 100 (2009), 20-28.

28. S. Khorfan. Recovery of vanadium pentaoxide from spent catalyst used in the manufacture of sulfuric acid. *Periodica polytechnica ser. chem. eng.* Vol. 45, №2, pp. 131-137 (2001).

29. L.J. Lozano, D. Juan. Technical note. Leaching of vanadium from spent sulphuric acid catalysts. *Minerals engineering*. Vol. 14, №5, pp. 543-546, 2001.

30. Золотавин, В.Л. Изучение процессов соосаждения ионов ванадия с гидроокисью железа / В.Л. Золотавин, Э.Г. Корзнякова // Исследования в области химии и технологии редких и радиоактивных элементов. Труды УПИ им. С. М. Кирова. –Свердловск, 1962. – С. 9–17.

31. Викторов, В.В. Свойства ванадатов в водно-солевых системах и их практическое применение [Текст]: учебное пособие / В.В. Викторов, Т.П. Сирина, Т.И. Красненко, Г.В. Соловьев. – Челябинск: Изд-во Челяб. гос. пед. ун-та, 2015. – 136 с.

32. Mazurek K. Recovery of vanadium, potassium and iron from a spent vanadium catalyst by oxalic acid solution: leaching, precipitation and ion exchange processes. *Hydrometallurgy*, 134-135 (2013), 26-31.

33. Mazurek K. Extraction of vanadium and potassium compounds from the spent vanadium catalyst from the metallurgical plant. *Polish Journal of Chemical Technology*, 14, 2, 49-53, 2012.

34. Mazurek K. Removal of vanadium, potassium and iron from spent vanadium catalyst by leaching with citric acid at atmosphere pressure. *Polish Journal of Chemical Technology*, 16, 1, 59-62, 2014.

35. Mazurek K. Recovery of vanadium, potassium and iron from a spent vanadium catalyst using urea solution. *Hydrometallurgy*, 103 (2010), 19-24.

36. Stancheva M. D. Utilization of vanadium from used industrial catalyst for the oxidation of sulphur dioxide / M. D. Stancheva, L. E. Makedonski. // Medical University – Varna.

37. Курбатова, Л. Д. Комплексы ванадия в растворах серной кислоты / Л. Д. Курбатова, Д. И. Курбатов // ЖНХ. – 2006. – Т. 51, № 5. –С. 908–910.

38. J. Mohanty et al. The recovery of vanadium from spent catalyst: a case study. *Mineral Processing and extractive Metallurgy*, №1, vol.120, 2011, 56-60.
39. Khalib, M. Mousa and Safa K. Kouba. Study of vanadium recovery from Spent Catalyst used in the Manufacture of Sulfuric Acid. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, vol. 11, №2, 2010, 49-54.
40. Recovery of vanadium from spent catalysts of sulfuric acid plant by using inorganic and organic acids: laboratory and semi-pilot tests / [C. Erust, A. Akcil, Z. Bedelova та ін.]. // *Waste Manage.* – 2016. – №49. – С. 455–461.
41. Gupta C. K. *Extractive Metallurgy of Vanadium* / C. K. Gupta, N. Krishnamurthy. // Elsevier. – 1992.
42. Peng H. A literature review on leaching and recovery of vanadium / Peng. // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2019. – №7. – С. 27–40.
43. A critical review of technology for selective recovery of vanadium from leaching solution in V₂O₅ production / J. H.Zhang, W. Zhang, L. Zhang, S. Q. Gu. // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2014. – №32. – С. 221–248.
44. Музгин, В.Н. Аналитическая химия ванадия [Текст] / В.Н. Музгин, Л.Б. Хамзина, В.Л. Золотавин [и др.]. – М.: Наука, 198 – 216 с. – (Серия «Аналитическая химия элементов»).
45. Вдовенко, В.М. Экстракция ванадия(V) из азотно-кислых водных растворов ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислотой [Текст] / В.М. Вдовенко, Н.Г. Вавилов [Текст] // *Радиохимия.* – 1969. – 11. - 4. - С. 384-388.
46. Денисова, Л.В. Экстракция ванадия(IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой / Л.В. Денисова, И.П. Сорокин // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия.* – 197 - № 5. -С.98-102.
47. Козлов, В.А. Расслоение фаз дисперсий ванадийсодержащий раствор – раствор Д2ЭГФК [Текст] / В.А. Козлов, Б.А. Юсупов, Л.Х. Батракова // *Комплексное использование минерального сырья.* – 1983. - № 1 - С. 46-49.
48. Selective solvent extraction of vanadium over iron from a stone coal/black shale acid leach solution by D2EHPA/TBP / [L. Xingbin, W. Chang, D. Zhigan та ін.]. // *Hydrometallurgy.* – 2011. – №105. – С. 359–363.

49. Moussa Alibrahim Solvent extraction of Vanadium(IV) with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and tributyl phosphate [Текст] / Moussa Alibrahim, Habib Shlewit, Safaa Alike // Chemical Engineerin – – V.52/1. – P. 29–33.

50. Кунаев, А.М. Исследование кинетики рекстракции ванадия из Д2ЭГФК [Текст] / А.М. Кунаев, В.А. Козлов, А.Б. Иванов [и др.] // Комплексное использование минерального сырья. – 19 -№ 6. - С. 37-39.

51. Hu, G.; Chen, D.; Wang, L.; Liu, J.; Zhao, H.; Liu, Y.; Qi, T.; Zhang, C.; Yu, P. Extraction of vanadium from chloride solution with high concentration of iron by solvent extraction using D2EHP. Sep. Purif. Technol. 2014, 125, 59–65.

52. Hughes, M.A.; Biswas, R.K. The kinetics of vanadium(IV) extraction in the acidic sulphate-D2EHPA-n-hexane system using the rotating diffusion cell technique. Hydrometallurgy 1991, 26, 281–297.

53. Ma, Y.; Wang, X.; Wang, M.; Jiang, C.; Xiang, X.; Zhang, X. Separation of V(IV) and Fe(III) from the acid leach solution of stone coal by D2EHPA/TBP. Hydrometallurgy 2015, 153, 38–45.

54. Thermodynamics and mechanism of vanadium(IV) extraction from sulphate medium with D2EHPA, EHEHPA and CYANEX 272 in kerosene / Xing-bin LI, Chang WEI, Jun WU та ил.]. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2012. – №22. – С. 461–466.

55. Tavakoli M. R. Separation of vanadium from iron by solvent extraction using acidic and neutral organophosphorus extractants / M. R. Tavakoli, D. B. Dreisinger. // Hydrometallurgy. – 2014. – №141. – С. 17–23.

56. Бочкарев, Э.П. Фундаментальные проблемы российской металлургии на пороге XXI века [Текст]. Т.3. Металлургия редких и рассеянных элементов / Э.П. Бочкарев, В.М. Букин, В.Ф. Голованов. – М. – 1999. – 392 с.

57. Pingwei Zhang Extraction and selective stripping of molybdenum(VI) and vanadium(IV) from sulfuric acid solution containing aluminum(III), cobalt(II), nickel(II) and iron(III) by LIX 63 and Exxsol D80 / Pingwei Zhang, Katsutoshi Inoue, Kazuharu Yoshizuka // Hydrometallurgy. – 199 – 41. – Pp. 45-53.

58. Olazabal, M.A. Selective extraction of vanadium(V) from solutions containing molybdenum(VI) by ammonium salts dissolved in toluene [Текст] / M.A. Olazabal, M.M. Orive, L.A. Fernandez // Solvent extraction and ion exchange - 1992. - 10(4). – Pp. 623-635.

59. Insights into the extraction of various vanadium species by primary amine / [W. Jiawei, L. Feng, C. Hongbin та ін.]. // Hydrometallurgy. – 2017. – №173. – С. 57–62.

60. Lozano L. J. Comparative study of solvent extraction of vanadium from sulphate solutions by primene 81R and alamine 336 / L. J. Lozano, C. Godinez. // Miner. Eng.. – 2003. – №16. – P. 291.

61. Lozano L. J. Solvent extraction of polyvanadates from sulphate solutions by Primene 81R. Its application to the recovery of vanadium from spent sulphuric acid catalysts leaching solutions / L. J. Lozano, D. Juan // Solvent extraction and ion exchange. – 2001. – 19(4). – P. 659-676.

62. Курбатова, Л.Д. Ванадий(V) в растворах неорганических кислот, солей и его экстракционное выделение [Текст]: дисс. ... доктора химических наук : 000.04 / Людмила Дмитриевна Курбатова. – Екатеринбург, 2009. – 346 с.: ил.

63. Ojo, J.O. Dependence of vanadium recovery on oxidation state in its solvent extraction from hydrochloric acid solutions with Tri-n-butyl phosphate (TBP) / O. Ojo, C.E. Adeeyinwo // Ife Journal of Science – 2011. - Vol. 13. - № 1. - Pp. 175-183.

64. Копач С. Экстракция ванадия(V) алифатическими спиртами из сернокислых растворов / С. Копач, Л. Пайдовски // Журнал неорганической химии. – 1971. – Т. X – Вып. 2. – С.451-456.

65. Zeng L, Li Q.G., Xiao L.S., Zhang Q.X. A study of the vanadium species in an acid leach solution of stone coal using ion exchange resin // Hydrometallurgy. 2010. V. 105. Pp. 176-178.

66. Савицкий А.В., Титов В.К., Мельников Е.К. Минерально – геохимические особенности комплексного оруденения месторождений Карелии // Горный журнал. 1997. № 1. С. 17–19.

67. Мизин В.Г., Рабинович Е.М., Сирина Т.П., Добош В.Г. и др. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 416 с.

68. Аймбетова И.О., Козлов В.А., Нуржанова С.Б. Разработка технологии производства метаванадата аммония из черных сланцев месторождения Баласаускандык // Промышленность Казахстана. 2010. №5. С. 95-98.

69. Козлов В.А., Разыков З.А., Гусаков А.Г. и др. Сорбционная технология получения диоксида ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства // Тез. докл. VIII Всерос. конф. «Ванадий. Химия, технология, применение». Чусовой, 2000. С. 161-165.

70. Huang J., Su P., Wu W., Liao S. et al. Concentration and separation of vanadium from alkaline media by strong alkaline anion-exchange resin 717 // Rare Metals. 2010. Vol. 29, № 5. Pp.439-443.

71. Precipitation of vanadium using ammonium salt in alkaline and acidic media and the effect of sodium and phosphorus / P.Xiong, Y. Zhang, B. Shenxu, J. Huang. // Hydrometallurgy. – 2018. – №180. – С. 113–120.

72. Preparation of Vanadium Oxides from a Vanadium(IV) Strip Liquor Extracted from Vanadium-Bearing Shale Using an Eco-Friendly Method / [M. Yiqian, W. Xuewen, S. Srecko та ін.]. // Metals. – 2018. – №8. – С. 994.

73. Martins A. H. Vanadium Precipitation From Sulfate Acid Solutions / Martins. // Canadian Metallurgical Quarterly. – 2013. – №1. – С. 15–22.

74. Recovery of vanadium from alkaline leaching solution from roasted stone coal / S.Long, Q. Feng, G. Zhang, D. He. // ScienceAsia. – 2014. – №40. – С. 69–72.

75. Ammonium vanadate/ammonia precipitation for vanadium production from a high vanadate to sodium ratio solution obtained via membrane electrolysis method / [B. Pan, B. Liu, S. Wang та ін.]. // Journal of Cleaner Production. – 2020. – №263.

76. Podval'naya N. V. Hydrolytic precipitation of calcium polyvanadates from vanadium(IV) and vanadium(V) solutions / N. V. Podval'naya, V. L. Volkov. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2007. – №52. – С. 1468–1473.

77. Mukherjee T. K. Extraction of Vanadium from an Industrial Waste / T. K. Mukherjee, C. K. Gupta. // High Temperature Materials and Processes. – 1993. – №11. – С. 189–206.

78. Liang C. Precipitation of crystallized hydrated iron(III) vanadate from industrial vanadium leaching solution / C. Liang, L. Fengqiang, L. Dabiao. // Hydrometallurgy. – 2011. – №3. – С. 229–233.

79. A novel process for recovery of tungsten and vanadium from a leach solution of tungsten alloy scrap / [L. Luo, T. Miyazaki, A. Shibayama та ін.]. // Minerals Engineering. – 2003. – №16. – С. 665–670.

80. Chindgren, Carl J, Bertram K Shibley, and Lester C Bauerle. Calcium Vanadate Precipitation And Processing. [Washington, D.C.]: U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1967.

81. Регенерация ценных компонентов отработанного катализатора окисления SO₂ — СВД/Винаров И. В., Владимирова О. В., Починок И. В., Янкелевич Р. Г. // Комплексное использование минерального сырья.— 1992.— № 6 (168).— С. 77.

82. К.А. Киселев, В.Л. Велитченко, С.А. Рыльков. Разработка экономичной технологии извлечения V₂O₅ из отработанных ванадиевых катализаторов./Тез. докл. VII. Всерос. совещ. 1996., Пермская обл., г. Чусовой – с.69.

83. Комплексная утилизация отработанных ванадиевых катализаторов сернокислого производства./Терлихбаева А.М., Фильцев Ю.Н., Козлов В.А. и др. //Комплексное использование минерального сырья. – 1994. – №3 (183). – с.87.

84. Klerk Batty J., Harvey P., Kock C. Stable ferric arsenate precipitation from acid copper solutions whilst minimising copper losses. Patent Canada, № CA 2384664, 2008.

85. Donald R. Weir Ian M. Masters. Removal of arsenic from aqueous solutions. United States Patent. № US 6406676, 1982.

88. Continuous circuit coprecipitation of arsenic(V) with ferric iron by lime neutralization: Process parameter effects on arsenic removal and precipitate quality / [R. J. De Klerk, Y. Jia, R. Daenzer та ін.]. // *Hydrometallurgy*. – 2012. – №111. – С. 65–72.

89. Jia Y. Coprecipitation of arsenate with iron(III) in aqueous sulfate media: Effect of time, lime as base and co-ions on arsenic retention / Y. Jia, G. P. Demopoulos. // *Water research*. – 2008. – №42. – С. 661–668.

90. Krause E. Solubilities and Stabilities of Ferric Arsenate Compounds / E. Krause, V. A. Ettel. // *Hydrometallurgy*,. – 1988. – №22. – С. 311–337.

91. Langmuir D. Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings / D. Langmuir, J. Mahoney, J. Rowson. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2006. – №70. – С. 2942–2956.

92. Paktunc D. Solubility of nanocrystalline scorodite and amorphous ferric arsenate: Implications for stabilization of arsenic in mine wastes / D. Paktunc, K. Bruggeman. // *Applied Geochemistry*. – 2010. – №25. – С. 674–683.

93. Twidwell L. G. The removal of arsenic from aqueous solution by coprecipitation with iron(III) / L. G. Twidwell, R. G. Robins, J. W. Hohn. // *Conference Paper. The Minerals, Metals & Materials Society*. – 2005.

94. Chemical analysis of vanadium pentoxide catalysts / D. B. Westerman, I. E. Ruffio, M. S. Wainwright, N. R. Foster. // *Analytica Chimica Acta*. – 1980. – №117. – С. 285–291.

95. Гиллебранд В. Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу / В. Ф. Гиллебранд. – М: Химия, 1966. – 1112 с.

96. Аналитическая химия ванадия / В. Н. Музгин, Л. Б. Музгин, В. Л. Золотавин, И. Я. Бузруков. – М: Наука, 1981. – 216 с.

97. Немодрук А. А. Аналитическая химия мышьяка / А. А. Немодрук. – М: Наука, 1976. – 240 с.

98. Puigdomenech I. Making Equilibrium diagrams using sophisticated algorithms (MEDUSA). KTH Royal Institute of Technology. Department of Chemistry. <https://www.kth.se/che/medusa/> - 2012.

99. Ахназарова С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учеб. пособие для вузов / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. - М.: Высш. шк., 1985. - 319с.

100. Илларионов В. В. Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты. Сборник статей / В. В. Илларионов, Е. В. Гербурт. – М: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1963. – 74 с.

101. Глазырин М.П., Красильников В.Н., Ивакин А.А. Свойства оксосульфаванадатов калия, рубидия, цезия // ЖНХ.- 1982.- Т. 27.- №12.- С. 3073-3079.

102. Красильников В.Н., Глазырин М.П., Ивакин А.А. Синтез и свойства $\text{MeVO}(\text{SO}_4)_2$ (Me-K, Rb, Cs) // ЖНХ.- 1984.- Т. 29.- №1.- С. 94-97.

103. Hewaidy I. F. Solid reactions in Rubidium Carbonate-Vanadium Pentoxide system [Электронный ресурс] / I. F. Hewaidy, M. Hassanein, Ramadan // Journal of inorganic and general chemistry. – 1971. – Режим доступа до ресурсу: <https://doi.org/10.1002/zaac.19713790316>.

104. Volkov V. L. Hydrolytic precipitation of vanadium compounds in the $\text{MVO}_3\text{-VOSO}_4\text{-M}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (M=Rb, Cs) systems. / V. L. Volkov, N. V. Podval'naya. // Zhurnal Neorganicheskoy Khimii. – 2003. – №48. – С. 1718–1721.

105. Иванкин А. А. Растворимость в системах $\text{Na}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{HClO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ в областях малых соотношений $\text{Na}_2\text{O/V}_2\text{O}_5$ и $\text{HClO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ / А. А. Иванкин, А. И. Яценко, И. С. Матвеева. // ЖНХ. – 1974. – С. 1334–1340.

106. Иванкин А. И. Растворимость в системе $\text{K}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ / А. И. Иванкин, А. И. Яценко. // ЖНХ. – 1970. – С. 1689–1693.

107. Кукурузенко К. І. Вилучення ванадію з відпрацьованих каталізаторів синтезу сірчаної кислоти / К. І. Кукурузенко, А. Ю. Нікіфорова, О. О. Пасенко, О. В. Кожура // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – Т. 3. – С. 84–88.

108. Влияние солей щелочных металлов на свойства ванадиевых катализаторов окисления сернистого газа / И.П. Мухленов, С.А. Икрамов, Н.П. Матвеева и др. // ЖПХ.-1972.- Т. 45.- №6.- С. 1341-1344.

109. Мухленов И.П., Икрамов С.А., Дерюжкина В.И. Влияние природы щелочного промотора на активность катализаторов // Хим. пром.- 1976.-№3.- С. 226-227.

110. Добкина Е.И., Петровская Г.И., Кузнецова С.М. Ванадиевые катализаторы для окисления диоксида серы.//ЖПХ. 1996. - т.69, №6. - С.942-946.

111. Вольнов И.И. Пероксокомплексы ванадия, ниобия, тантала/И.И. Вольнов – Л.: Наука, 1987. – 184с.

112. Подвальная Н.В. Растворимость гексаванадатов рубидия и цезия в серной кислоте/ Н.В. Подвальная, В.Р. Миролюбов, В.Л. Волков// Ж.н.х. – 2004. – Т.49 - №5. – С. 858 – 861.

113. Butler A. Vanadium Peroxide Complexes / A. Butler, J. C. Melissa, G. E. Meister. // Chem. Rev. – 1994. – №94. – С. 625–638.

114. Адлер Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. – М: Наука, 1976. – 280 с.

115. Санитарные нормы допустимых концентраций химических веществ в почве. СанПиН 42-128-1433-87. – М. : Изд-во "Минздрав", 1988. – 27 с.

116. Нікіфорова А. Ю. Вплив пероксиду водню на кислотне вилуговування ванадію з відпрацьованих каталізаторів / А. Ю. Нікіфорова, О. В. Кожура, О. О. Пасенко // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2015. – № 73. – С. 16–21.

117. Tavakolikhaleli M. Vanadium : leaching and solvent extraction : дис. канд. / Tavakolikhaleli Mohammadreza – The university of british columbia, Vancouver, 2014. – 165 с.

118. Kinetic Study on the Leaching of Pt, Pd and Rh from Automotive Catalyst Residue by Using Chloride Solutions / [Y. Cao, H. Sri, A. Shibayama та ін.]. // The Mining and Materials Processing Institute of Japan. – 2006. – №47. – С. 2015–2024.

119. Dickinson C. F. Solid-liquid diffusion controlled rate equations / C. F. Dickinson, G. R. Heal. // *Thermochimica Acta*. – 1999. – №340. – С. 89–103.

120. Olanipekun E. O. A kinetic study of the leaching of a Nigerian ilmenite ore by hydrochloric acid / Olanipekun. // *Hydrometallurgy*. – 1999. – №53. – С. 1–10.

121. Gbor P. K. Behaviour of Co and Ni during aqueous sulphur dioxide leaching of nickel smelter slag / P. K. Gbor, I. B. Ahmed, C. Q. Jia. // *Hydrometallurgy*. – 2000. – №57. – С. 13–22.

122. Нікіфорова А. Ю. Вилучення ванадію та сульфатів лужних металів при переробці відпрацьованих каталізаторів / А. Ю. Нікіфорова, О. В. Кожура, О. О. Пасенко // *Вісник НТУ ХПІ. Серія: «Нові рішення в сучасних технологіях»*. – 2015. – № 62 – С. 131–138.

123. Nikiforova A. Leaching of vanadium by sulfur dioxide from spent catalysts for sulfuric acid production / A. Nikiforova, O. Kozhura, O. Pasenko // *Hydrometallurgy*. – 2016. – Vol. 164. – P. 31–37.

124. Пат. України 109750, МПК (2015.01), C01G 31/00, B01J 23/648. Спосіб вилучення ванадію з відпрацьованих каталізаторів синтезу сірчаної кислоти / А. Ю. Нікіфорова, О. В. Кожура, О. О.Пасенко; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – № а 2014 10178; заявл. 15.09.2014. опубл. 25.09.2015, Бюл. № 18. – 4 с.

125. Золотавин В. Л. Система $\text{FeVO}_4\text{-Na}_4\text{V}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ / В. Л. Золотавин, Ю. И. Санников. // *Ж.неорг.хим.* – 1963. – №8. – С. 969–972.

126. Шивокаре Г. С. Изучение ванадатов железа(III) / Г. С. Шивокаре. // *Ж.неорг.хим.* – 1970. – №15. – С. 3059–3061.

127. Komura A. Hydrolytic behavior of Oxovanadium(IV) ions. / A. Komura, M. Hayashi, H. Imanaga. // Bulletin of the chemical society of Japan. - 1977. - №50(11). - С. 2927-2931.
128. Recovery of vanadium from spent catalysts and alumina residues / E. M. Ho, J. Kyle, S. Lallenec, D. M. Muir. // Hydrometallurgy. – 1994. – С. 1105–1121.
129. Studies on recovery of vanadium from desilication residue obtained from processing of a spent catalyst. / [Y. Shao, Q. Feng, Y. Chen та ін.]. // Hydrometallurgy. – 2009. – №96. – С. 166–170.
130. Stephan J. H. Iron-Catalyzed Oxidation of Arsenic(III) by Oxygen and by Hydrogen Peroxide: pH-Dependent Formation of Oxidants in the Fenton Reaction / J. H. Stephan, L. Olivier. // Environ. Sci. Technol.. – 2003. – №37. – С. 2734–2742.
131. Fertilizer Manual. UN Industrial Development Organization, 1998. – 615 с.
132. Иванкин А. А. Условия образования дека-, гекса-, и додекаванадатов кальция, стронция и бария / А. А. Иванкин, И. Г. Чуфарова, И. И. Петунина. // ЖНХ. – 1976. – С. 1470–1476.
133. Cruywagen J. J. Protonation, oligomerization, and condensation reactions of vanadate(V), molybdate(VI), and tungstate(VI) / J.J. Cruywagen. // Advances in inorganic chemistry. – 2000. – №49. – С. 127–182.
134. Larson J. W. Thermochemistry of Vanadium(5+) in Aqueous Solutions / Larson. // J. Chem. Eng. Data. – 1995. – №40. – С. 1276–1280.
135. Krause E. Solubilities and Stabilities of Ferric Arsenate Compounds / E. Krause, V. A. Ettel. // Hydrometallurgy. – 1989. – №22. – С. 311–337.
136. Пат. України 114857 МПК (2017.01), C01D 1/32, C01G 28/00, C01G 31/00. Спосіб очищення від арсену ванадійовмісних розчинів, що містять сульфати лужних металів / О. В. Кожура, А. Ю. Нікіфорова, О. О. Пасенко; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. № а 2016 01509; заявл. 18.02.2016. опубл. 10.08.2017, Бюл. № 15. – 5 с.
137. Dean G. A. The air-oxidation of vanadium(IV) in alkaline solution / G. A. Dean, J. F. Herringshaw. // Talanta. – 1963. – №10. – С. 793–799.

138. Wehrli B. Oxygenation of vanadyl(IV). Effect of coordinated surface hydroxyl groups and hydroxide ion / B. Wehrli, W. Stumm. // *Langmuir*. – 1988. – №4. – С. 753–758.
139. Wehrli B. Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation / B. Wehrli, W. Stumm. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1989. – №53. – С. 69–77.
140. Tamura H. Acceleration of the oxidation of Fe^{2+} ions by Fe(III)-oxyhydroxides / H. Tamura, S. Kawamura, M. Hagayama. // *Corrosion Science*. – 1980. – №20. – С. 263–271.
141. Большаков К. А. Химия и технология редких и рассеянных элементов / К. А. Большаков. – М: Наука, 1976. – 320 с.
142. Marvin R. Synthesis of calcium vanadate minerals and related compounds / Marvin. // *Trace Elements Investigations Report*. – 1956. – №616. – С. 27.
143. Lebedev A. L. Gypsum solubility in water at 25°C / A. L. Lebedev, V. L. Kosorukov. // *Geochemistry International*. – 2017. – №55. – С. 205–210.
144. Skyllas-Kazacos M. Vanadium redox flow batteries (VRBs) for medium- and large-scale energy storage / M. Skyllas-Kazacos, J. F. McCann. // *Woodhead Publishing Series in Energy*. – 2015. – С. 329–386.
145. Revankar S. T. Storage and Hybridization of Nuclear Energy. Chemical Energy Storage. / Revankar. // *Techno-economic Integration of Renewable and Nuclear Energy*. – 2019. – С. 177–227.
146. Zhang D. Reactor and Process Design in Sustainable Energy Technology / D. Zhang, Q. Liu, Y. Li. // *Reactor and Process Design in Sustainable Energy Technology*. – 2014. – С. 61–97.
147. Статистическое вычисление в среде Excel / Вадзинский Р. – Санкт-Петербург. – 608 с. – (2016). – (Библиотека пользователя).
148. Nikiforova A. Application of lime in two-stage purification of leaching solution of spent vanadium catalysts for sulfuric acid production / A. Nikiforova, O. Kozhura, O. Pasenko // *Hydrometallurgy*. – 2017. – Vol.172. – P. 51–59.

149. Коровин С. С. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга II. / С. С. Коровин, Д. В. Дробот, П. И. Федоров. – Москва, 2003. – 463 с. – (МИСИС).

150. Le Berre J. F. A study of the crystallization kinetics of scorodite via the transformation of poorly crystalline ferric arsenate in weakly acidic solution / J. F. Le Berre, R. Gauvin, G. P. Demopoulos. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2008. – №315. – С. 117–129.

ДОДАТОК А

Список праць, опублікованих за результатами дисертації

1. Кукурузенко К. І. Вилучення ванадію з відпрацьованих каталізаторів синтезу сірчаної кислоти / К. І. Кукурузенко, А. Ю. Нікіфорова, О. О. Пасенко, О. В. Кожура // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – Т. 3. – С. 84–88.
2. Нікіфорова А. Ю. Вплив пероксиду водню на кислотне вилуговування ванадію з відпрацьованих каталізаторів / А. Ю. Нікіфорова, О. В. Кожура, О. О. Пасенко // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2015. – № 73. – С. 16–21.
3. Нікіфорова А. Ю. Вилучення ванадію та сульфатів лужних металів при переробці відпрацьованих каталізаторів / А. Ю. Нікіфорова, О. В. Кожура, О. О. Пасенко // Вісник НТУ ХПІ. Серія: «Нові рішення в сучасних технологіях». – 2015. – № 62 – С. 131–138.
4. Nikiforova A. Leaching of vanadium by sulfur dioxide from spent catalysts for sulfuric acid production / A. Nikiforova, O. Kozhura, O. Pasenko // Hydrometallurgy. – 2016. – Vol. 164. – P. 31–37.
5. Nikiforova A. Application of lime in two-stage purification of leaching solution of spent vanadium catalysts for sulfuric acid production / A. Nikiforova, O. Kozhura, O. Pasenko // Hydrometallurgy. – 2017. – Vol.172. – P. 51–59.
6. Пат. України 109750, МПК (2015.01), C01G 31/00, B01J 23/648. Спосіб вилучення ванадію з відпрацьованих каталізаторів синтезу сірчаної кислоти / А. Ю. Нікіфорова, О. В. Кожура, О. О.Пасенко; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – № а 2014 10178; заявл. 15.09.2014. опубл. 25.09.2015, Бюл. № 18. – 4 с.
7. Пат. України 114857 МПК (2017.01), C01D 1/32, C01G 28/00, C01G 31/00. Спосіб очищення від арсену ванадійвмісних розчинів, що містять сульфати лужних металів / О. В. Кожура, А. Ю. Нікіфорова, О. О. Пасенко; заявник та

власник патенту ДВНЗ УДХТУ. № а 2016 01509; заявл. 18.02.2016. опубл. 10.08.2017, Бюл. № 15. – 5 с.

8. Никифорова А. Ю. Утилизация компонентов отработанных ванадиевых катализаторов / А.Ю. Никифорова, О. В. Кожура, А. А. Пасенко // VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (24–26 квітня 2013 р.). – Дніпропетровськ, 2013. – С. 127.

9. Никифорова А. Ю. Переработка отработанных ванадиевых катализаторов сернокислого производства / А. Ю. Никифорова, К. И. Кукурузенко, А. А. Пасенко, О. В. Кожура // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (9–11 квітня 2014 р.). – Київ, 2014. – С. 51.

10. Кукурузенко К. И. Технология переработки отработанных ванадиевых катализаторов сернокислого производства / К. И. Кукурузенко, А. Ю. Никифорова, А. А. Пасенко, О. В. Кожура // Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії і хімічної технології» (20–21 листопада 2014 р.). – Київ, 2014. – С. 191–192.

11. Пасенко О. О. Вилучення ванадію з відпрацьованих каталізаторів синтезу сірчаної кислоти / О. О. Пасенко, А. Ю. Нікіфорова, К. І. Кукурузенко, О. В. Кожура // VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання (22–24 квітня 2014 р.). – Харків, 2014. – С. 74–75.

12. Никифорова А. Ю. Кинетические закономерности выщелачивания ванадия сернистым ангидридом / А.Ю. Никифорова, О. В. Кожура, А. А. Пасенко // VII Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (30 вересня – 2 жовтня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2014. – С. 37.

13. Никифорова А. Ю. Очистка ванадийсодержащих растворов от соединений мышьяка / А.Ю. Никифорова, А. А. Пасенко, О. В. Кожура // VII Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (30 вересня – 2 жовтня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – С. 123–124.

14. Нікіфорова А. Ю. Відновне вилуговування ванадію з відпрацьованих каталізаторів сірчаноокислотного виробництва / А. Ю. Нікіфорова, О. В. Кожура, О. О. Пасенко // VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (27–29 квітня 2015 р.). – Дніпропетровськ, 2015. – Т. 1. – С.45.

15. Федорчук И. Э. Применение извести для гидролитической очистки растворов выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов / И. Э. Федорчук, К. А. Концур, О. В. Кожура, А. Ю. Никифорова // Майбутній науковець: мат. всеукраїнської науково-практичної конференції (2 грудня 2016 р.). Сєверодонецьк, 2016 Ч. I. – С. 33–35.

ДОДАТОК Б

Акт випробовувань

ЗАТВЕРДЖУЮ ДИРЕКТОР

ТОВ «МЕТАЛ СІНТЕЗ»

А.Ю. Селемет



2019 р.

Акт

випробовування технології утилізації відпрацьованих ванадієвих каталізаторів з отриманням ванадієвого концентрату та ферованадію

Даним актом підтверджується те, що протягом 2018 року на підприємстві ТОВ «МЕТАЛ СІНТЕЗ» (м. Запоріжжя) відпрацьовувалась запропонована здобувачем кафедри ТНР та Е ДВНЗ УДХТУ Нікіфоровою А.Ю. та к.х.н. доцентом кафедри ТНР та Е ДВНЗ УДХТУ Кожурою О.В. технологія отримання ванадієвого концентрату, ферованадію та сульфату калію з відпрацьованих ванадієвих каталізаторів синтезу сірчаної кислоти.

Технологічна схема отримання ванадієвого концентрату та сульфату калію включає стадії: сірчаноокислотного вилуговування відпрацьованої каталітичної маси в присутності двоокису сірки; співосадження арсену та феруму, окиснення ванадію киснем повітря у присутності вапна; осадження ванадію у вигляді ванадату кальцію та виділення сульфату калію випаровуванням з очищеного розчину. При відпрацюванні режимів технологічного процесу було підтверджене запропоноване технологічне рішення та отримані дослідно-промислові партії ванадієвого концентрату у кількості 2,3т, з вмістом ванадію 24%, вилучення ванадію складало 94%, та сульфату калію у кількості 3,6т.

Витрати електроенергії та пари на отримання 1т. ванадієвого концентрату склали 120 кВт та 0,2 Гкал відповідно, на отримання 1 т сульфату калію – 25 кВт та 0,25 Гкал. Витрати сировини представлені в таблиці 1.

Таблиця 1 - Витрати сировини на отримання 1т ванадієвого концентрату

Сировина	Відпрацьований калізатор	Вода	Сірчана кислота, 94%	Двоокис сірки	Вапно	Аміак (23%)
Маса, кг	7730	27000	48	245	770	280

Одержаний ванадієвий концентрат використовували для виплавки ферованадію алюмотермічним методом. Виплавку проводили одностадійно в печі типу ДСП05, всього проведено три плавки, кожного разу завантажували 320 кг ванадієвого концентрату 70кг залізного лому та 85кг алюмінію при цьому витрати електроенергії на кожну плавку становили 800 кВт.

При відпрацюванні режимів виплавки отримані три дослідно-промислові партії ферованадію у кількості 140, 150 та 148 кг. Вилучення ванадію у ферованадій > 95%. Кількість відвального шлаку, що утворюється за одну плавку – 300-340кг. Склад ферованадію та кінцеву концентрацію ванадію у шлаках визначали експрес-методом за допомогою рентгенофлуорисцентного аналізатора Expert 3L. Злив ферованадію проводили при досягненні концентрації ванадію у шлаку 0,3-0,5%. Одержаний ферованадій, згідно ГОСТ 27130-94 (ISO 5451-80), відповідає марці ФВд 50У0,3 (склад продукту наведено в таблиці 2).

Таблиця 2 - Хімічний склад ферованадію

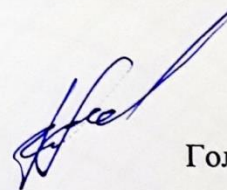
Елемент, %	маса	V	Mn	Si	C	Cu	As	Al	P	S
ГОСТ 27130-94 ФВд 50У0,3	-	>50	0,2	2	0,3	0,2	0,05	2,5	0,1	0,1
Зразок -1	140	56	0,1	1,7	0,1	0,1	0,01	2,0	0,05	0,1
Зразок -2	150	51	0,1	1,6	0,1	0,1	0,01	1,7	0,02	0,1
Зразок -3	148	52	0,1	1,6	0,1	0,1	0,01	1,0	0,03	0,1

Запропонована технологія дозволяє досягти високого (>95%) вилучення ванадію у концентрат на основі ванадату кальцію. По вмісту ванадію та регламентованим домішкам отриманий концентрат придатний для одержання ферованадію, що відповідає вимогам стандартів на таку продукцію. Загальне вилучення ванадію із відпрацьованих каталізаторів у ферованадій склало 90%.

Головний технолог (інженер)
ТОВ «МЕТАЛ СІНТЕЗ»

Здобувач каф. ТНР та Е ДВНЗ УДХТУ

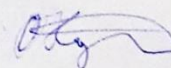
Доц. каф. ТНР та Е ДВНЗ УДХТУ



Голощاپов Р. .



Нікіфорова А.Ю.



Кожура О.В.