DOI: 10.15593/2224-9400/2021.2.07
УДК 669.292

Д.Д. Фомина, Н.Ф. Данилов

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

РАССМОТРЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ ПОСЛЕ ПЕРЕРАБОТКИ ХИМИЧЕСКИХ ОТХОДОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЯТИОКИСИ ВАНАДИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕРНОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТ

Ванадий – достаточно распространенный элемент в земной породе. Основным потребителем ванадия является металлургическая промышленность. Главным достоинством ванадия является его способность при введении в состав сплавов нержавеющей, быстрорежущей и инструментальной стали увеличивать их прочность и износоустойчивость. В Пермском крае производство феррованадия из ванадийсодержащих шлаков, образующиеся при металлургическом переделе титаномагнетитового сырья, осуществляется на АО «Чусовской металлургический завод» После производства и выделения пентаоксида диванадия по содовой технологии получают химический отход, в котором содержится недоизвлеченный ванадий (около 3–4 % мас. в пересчете на V_2O_5). Этот компонент можно извлекать и получать товарный продукт. Актуальность исследования заключается в том, что довыделение ванадия из химического отхода ранее не рассматривалось. Извлечение ванадия из химических отходов включает в себя несколько процессов. В статье рассмотрен процесс выщелачивания соединений ванадия из твердого материала в раствор с использованием двух кислот: азотной и серной. Также описан процесс окислительного обжига, который предшествует кислотному выщелачиванию.

В статье приведен литературный и патентный анализ данных по процессу выщелачивания для выбора способа, который позволяет достичь наилучшего извлечения соединений ванадия из твердого химического отхода. Проведены исследования для подбора оптимальных условий проведения процессов с использованием серной и азотной кислот. Представлены экспериментальные данные, полученные при проведении процесса при заданных температурах и продолжительности азотнокислого выщелачивания. Описаны методика эксперимента и методы анализа состава раствора для определения содержания соединений ванадия. Приведена сравнительная характеристика процесса с использованием на выщелачивании растворов азотной и серной кислот. Выбрана кислота, наиболее подходящая для осуществления цикловых испытаний.

Ключевые слова: *пентаоксид диванадия, кислотное выщелачивание, выщелачивание азотной кислотой, выщелачивание серной кислотой, химический отход переработки ванадийсодержащих шлаков.*

D.D. Fomina, N.F. Danilov

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

LEACHING OF VANADIUM COMPOUNDS IN THE PROCESSING OF VANADIUM PENTOXIDE PRODUCTION CHEMICAL WASTE USING SULFURIC AND NITRIC ACIDS

Vanadium is quite common in the earth's rock. The main consumer of Vanadium is the metallurgical industry. The main advantage of Vanadium is its ability to increase their strength and wear resistance when introduced into the composition of stainless, high-speed and tool steel alloys. In the Perm Region, the production of ferrovanadium from vanadium-containing slags is carried out by JSC "Chusovoy Metallurgical Works. In the sodium technology the chemical waste that is obtained after the production and isolation of divanadium pentoxide contains residual Vanadium (about 3-4 % wt. in conversion to V_2O_5). The residual Vanadium can be extracted with final product obtainment. Vanadium extraction from chemical wastes was not discussed earlier, so it is an urgent task. Vanadium extraction from chemical wastes consists from several stages. The leaching process of vanadium compounds from solid material into solution using two acids: nitric and sulfuric is considered. The process of oxidation roasting, which is proceed before acid leaching is described.

Literature and patent analysis of the leaching process to choose the way which allows achieve the best vanadium compounds extraction from solid chemical waste. The optimal conditions of processes using on leaching sulfuric and nitric acids solutions are experimentally considered. The data obtained running the leaching process with specified temperatures and length of leaching using nitric acid solutions are presented. Methods of experiment and methods of solution composition analysis to determine the content of vanadium compounds are described. The comparative analysis of the leaching process using nitric and sulfuric acids solutions is given. The most suitable for cyclic leaching acid is selected.

Keywords: *divanadium pentoxide, acid leaching, nitric acid leaching, sulfuric acid leaching, chemical waste from vanadium-containing slags processing.*

На территории России ванадий впервые нашли в 1834 г. на Урале в свинцовой руде Березовского рудника. В 1839 г. ванадий был найден в пермских песчаниках [1]. В природе элемент не встречается в чистом виде, а только в составе минеральных образований: железные и урановые руды, минералы титана, гранаты (пиральспиты и уграндиты), слюды [2]. В промышленности не пренебрегают даже рудами с содержанием 0,1 %. В малых концентрациях он встречается более чем в 40 минералах [3]. В виде исходного сырья для получения пентаоксида

диванадия используется ванадийсодержащий конвертерный шлак. Этот шлак образуется в качестве попутного продукта при производстве сталей деванадацией чугуна из титаномагнетитовых руд.

Для извлечения ванадийсодержащих компонентов используют окислительный обжиг. Существуют недостатки безреагентного окислительного обжига ванадийсодержащей шихты [4]. Они заключаются в том, что использование сырья не является комплексным, происходит потеря ценных компонентов с отвалом, полное извлечение ванадия не достигается, применяются довольно старые методы переработки сырья. Для устранения этих недостатков в промышленности изначально шлак, содержащий ванадий, подвергают окислительному обжигу с добавлением соды. Использование окислительного обжига позволяет достичь наилучших показателей перехода соединений ванадия в водо- и кислоторастворимые формы. После осуществления всех этапов и получения готового продукта в виде ванадийсодержащей пасты остается химический отход с некоторым содержанием соединений ванадия в твердой фазе. В настоящее время стало актуально работать с химическим отходом после производства для выделения ценных компонентов.

Для осуществления процесса кислотного выщелачивания необходимо подготовить материал. Он подвергается дроблению и измельчению, а также химической обработке, т.е. вскрытию соединений ванадия, для перевода извлекаемого компонента из труднорастворимых соединений в легкорастворимые соединения. Для этого используют различные виды обжига (окислительный, восстановительный, хлорирующий, сульфатизирующий), спекание, окисление или восстановление в пульпе [5].

Перед выщелачиванием необходимо провести процесс окислительного обжига. Известно о процессе окислительного обжига без добавок реагентов при различных температурах и продолжительности [6]. Цель обжига заключается в том, чтобы перевести ванадий в растворимые соединения.

Известны многие патенты по окислительному обжигу ванадийсодержащего шлака. Например, в патенте [7] говорится о том, что повышение степени извлечения ванадия достигается с помощью переработки ванадийсодержащих конвертерных шлаков с применением окислительно-натрирующего обжига шлака с содой. В патенте [8] рассматривается способ окислительного обжига исходного ванадийсодержащего материала в атмосфере кислорода воздуха без реакционно-способных доба-

вок при продолжительности 1–2 ч при температуре 825–875 °С. По данному способу обеспечивается упрощение процесса окислительного обжига за счет исключения добавок солей и повышение извлечения соединений ванадия. В патенте [9] описывается возможность получить растворимые формы ванадия при окислительном обжиге и улучшить теплофизические и экологические условия обжига шихты с условием добавления сливного шлака силикоалюминотермического производства феррованадия.

Таким образом, для наилучшего перевода труднорастворимых форм соединений ванадия необходимо проводить процесс окислительного обжига при заданных условиях. Это обеспечит получение легкорастворимых форм, которые проще перевести в раствор при проведении процесса кислотного выщелачивания.

Традиционно после процесса окислительного обжига, в результате которого ванадий окисляется до пятивалентного состояния, проводится процесс кислотного выщелачивания.

В американском патенте [10] описывается процесс выщелачивания водой. Предварительно перед самим процессом катализатор, в котором содержится пентаоксид диванадия, смешивают с карбонатом натрия (Na_2CO_3) или гидроксидом натрия (NaOH) и проводят обжиг смеси для получения ванадата натрия при температуре 900 °С.

Для извлечения ванадия из спека после окислительного обжига химического отхода без добавления реакционно-способных компонентов проводится выщелачивание серной кислотой. В случае неполного окисления ванадия до высшей валентности кислотное выщелачивание позволяет дополнительно извлечь ванадий, находящийся в спеке в четырехвалентном состоянии. При этом в растворе образуются соли ванадила $VO(SO_4)$. Таким образом, извлечение ванадия зависит от полноты окисления ванадия. Оно обычно составляет 80–90 % от выщелачиваемого из шлака ванадия [11].

Установлено [12], что для достижения необходимого результата при проведении процесса выщелачивания должно осуществляться постоянное перемешивание, а также необходимо соблюдать оптимальное соотношение Т:Ж.

Описан химизм водного и кислотного выщелачивания [13].

При водном выщелачивании протекает процесс образования метаванадата натрия:

$$NaVO_3 \text{ тв} + H_2O \rightarrow NaVO_3 \text{ р-р.} \quad (1)$$

Также процесс растворения сопровождается гидролизом продуктов после обжига:

$$2NaVO_3 + (n+1)H_2O \rightarrow 2NaOH + V_2O_5 \cdot nH_2O, \quad (2)$$

$$2NaFeO_2 + (n+1)H_2O \rightarrow 2NaOH + Fe_2O_3 \cdot nH_2O. \quad (3)$$

Поскольку в данной работе исследуется процесс кислотного выщелачивания, то рассмотрим взаимодействие кислоторастворимых соединений при кислотном выщелачивании с серной кислотой:

$$2NaVO_3 + H_2SO_4 \rightarrow 2HVO_3 + Na_2SO_4, \quad (4)$$

$$2FeVO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2HVO_3 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O, \quad (5)$$

$$Mn(VO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HVO_3 + MnSO_4, \quad (6)$$

$$Ca(VO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HVO_3 + CaSO_4, \quad (7)$$

$$FeO + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2O, \quad (8)$$

$$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2. \quad (9)$$

После процесса кислотного выщелачивания с серной кислотой кек содержит недоизвлеченный метаванадат и пированадат натрия, марганца, сульфат кальция, не вскрывшиеся ванадаты железа и хрома.

Также рассмотрим химические реакции при выщелачивании с азотной кислотой:

$$NaVO_3 + HNO_3 \rightarrow HVO_3 + NaNO_3, \quad (10)$$

$$FeVO_4 + 3HNO_3 \rightarrow HVO_3 + Fe(NO_3)_3 + H_2O, \quad (11)$$

$$Mn(VO_3)_2 + 2HNO_3 \rightarrow 2HVO_3 + Mn(NO_3)_2, \quad (12)$$

$$Ca(VO_3)_2 + 2HNO_3 \rightarrow 2HVO_3 + Ca(NO_3)_2, \quad (13)$$

$$FeO + 2HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_2 + H_2O, \quad (14)$$

$$Fe + 2HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_2 + H_2. \quad (15)$$

По рассмотренному термодинамическому анализу при азотном выщелачивании можно сделать следующие выводы:

- Реакция (10) может осуществляться при значении pH = 1,5…2,5. При значениях выше представленного диапазона будет протекать гидролиз, который может повлечь выпадение пентаоксида диванадия на поверхность твердой фазы, что нежелательно для дальнейших стадий переработки, так как возможна потеря целевого продукта в виде V_2O_5.

- Реакция (12) протекает самопроизвольно, в отличие от реакции (13), которая самопроизвольно не протекает при температурах от 25 до 70 °С, что положительно сказывается на качестве конечного продукта (пасты).
- Реакция (14) является побочной с высокой вероятностью протекания в ходе процесса кислотного выщелачивания и при температуре процесса 50 °С. В готовом продукте содержится незначительное количество примесей, что подтверждает протекание этой реакции.
- Реакция (11) в температурном диапазоне 25–70 °С самопроизвольно протекать не будет. При повышении температуры значение энергии Гиббса растет, а значит и при повышении температуры вероятность протекания реакции мала.
- Реакция (15) побочная и ее протекание при температурах 25–70 °С нежелательно, так как продукты реакции загрязняют целевой продукт.

При азотном выщелачивании не образуются труднорастворимые примеси, которые переходят в раствор, поэтому раствор получается более чистым, что в дальнейшем позволит использовать его повторно для накопления соединений ванадия.

Результаты исследования и их обсуждения. Для того чтобы исследовать процесс выщелачивания, подбирался метод эксперимента. Был выбран статический метод, где необходимо отбирать пробу на анализ через заданные промежутки времени при постоянной температуре.

Для начала рассмотрим процесс выщелачивания с использованием серной кислоты.

Цель выщелачивания – максимально перевести соединения ванадия из твердой фазы в растворенную форму.

После процесса окислительного обжига химического отхода, проводилось выщелачивание с использованием раствора серной кислоты 15 % мас. Процесс проводили с шихтой сразу после окислительного обжига (горячая навеска) и после того, как шихта остыла и стала комнатной температуры (холодная навеска).

Для проведения процесса брали навеску обожженной шихты и раствор серной кислоты в соотношении Т:Ж = 1:10. Процесс происходит при постоянном перемешивании в течение 15 мин при температурах 50 и 70 °С. Раствор после процесса отфильтровывают от твердого остатка и анализируют на содержание соединений ванадия в пересчете на V_2O_5 титриметрическим методом. [14]

В процессе исследования были получены данные по содержанию соединений ванадия в пересчете на V_2O_5, % мас. в твердом отходе после выщелачивания с серной кислотой. На рис. 1 представлены данные влияния температуры предварительного обжига на остаточное содержание соединений ванадия в пересчете на V_2O_5, % мас. в твердой фазе после проведения выщелачивания с использованием раствора серной кислоты с концентрацией 15 % мас.

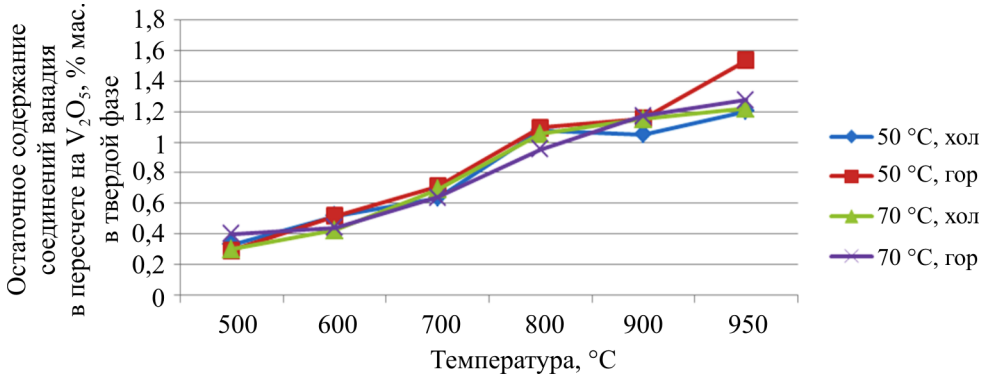


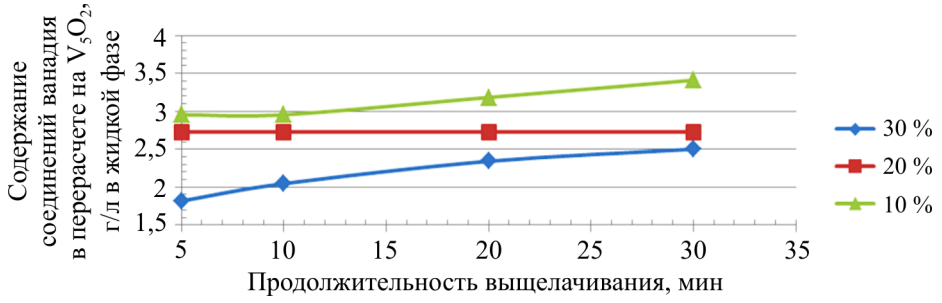
Рис. 1. Влияние температуры предварительного обжига на остаточное содержание соединений ванадия в пересчете на V_2O_5, % мас. в твердой фазе после проведения выщелачивания с использованием раствора серной кислоты с концентрацией 15 % мас.

Из данных, представленных на рис. 1, видно, что наилучший результат процесса выщелачивания достигается при температуре обжига выше 800 °С, при температуре процесса выщелачивания 50 °С. Высокая температура обжига дает возможность максимально перевести соединения ванадия в растворенные формы. Исследованиями подтверждено [15], что при применении гранулированного шлака можно использовать окислительный обжиг при температуре 950 °С без опасности налипания и спекания шлака. При 50 °С процесс выщелачивания протекает лучше, чем при 70 °С. Это объясняется тем, что при 70 °С увеличивается вероятность протекания процесса гидролиза, при котором образующаяся паста V_2O_5 выпадает на обожженный материал. При процессе выщелачивания при температуре 70 °С в раствор переходят не только соединения ванадия, но и марганца, железа и другие примеси, которые в процессе гидролитического выделения ванадия соосаждаются вместе с ним, загрязняя получаемый раствор.

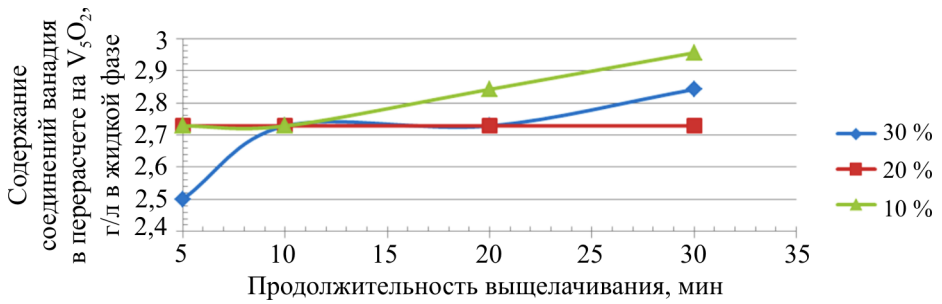
Рассмотрим выщелачивание с азотной кислотой.

Для проведения процесса брали навеску обожженного химического отхода без добавки реагентов и растворы азотной кислоты различных концентраций. Процесс выщелачивания проводили при соотношении Т:Ж = 1:10 и при постоянном перемешивании.

В ходе исследования были получены результаты по выщелачиванию с азотной кислотой. На рис. 2 показано влияние продолжительности процесса выщелачивания с растворами азотной кислоты с концентрациями 10, 20, 30 % мас. на содержание соединений ванадия в пересчете на V_2O_5 в жидкой фазе при проведении процесса с температурой 40 и 50 °С с использованием химического отхода, обожженного при 950 °С в течение 4 ч.



а



б

Рис. 2. Влияние продолжительности процесса выщелачивания с растворами азотной кислоты 10, 20 и 30 % мас. на содержание соединений ванадия в пересчете на V_2O_5 в жидкой фазе при проведении процесса с температурой 50 °С (*а*) и 40 °С (*б*) с использованием химического отхода, обожженного при 950 °С в течение 4 ч

По данным, представленным на рис. 2, *а* можно сказать, что лучший показатель перевода легкорастворимых форм соединения ванадия осуществляется при концентрации азотной кислоты, равной 10 % мас.

Это связано с тем, что при этой концентрации происходит образование кислоторастворимых соединений ванадия. При более высокой концентрации раствора кислоты происходит процесс гидролиза.

Из данных, представленных на рис. 2, *б*, видно, что лучший перевод соединений ванадия в раствор происходит при температуре процесса 40 °С и концентрации азотной кислоты 10 % мас. Это связано с тем, что при использовании растворов азотной кислоты с концентрациями 20–30 % мас. происходит процесс гидролиза, в результате которого происходит осаждение соединений ванадия в виде V_2O_5 на обожженный материал.

По данным, представленным на рис. 2, можно сказать, что наибольшие значения содержания соединений ванадия в пересчете на V_2O_5 в жидкой фазе достигаются при использовании 10 %-ной азотной кислоты. Также видно, что при температуре 50 °С наблюдается более значительный переход соединений ванадия в раствор.

Была определена оптимальная продолжительность процесса выщелачивания с растворами азотной кислоты. На рис. 3 представлена сравнительная характеристика выщелачивания при продолжительности 5, 10, 20, 30 мин, температуре процесса 40 и 50 °С, раствором азотной кислоты 10 % мас. с использованием обожженного химического отхода.

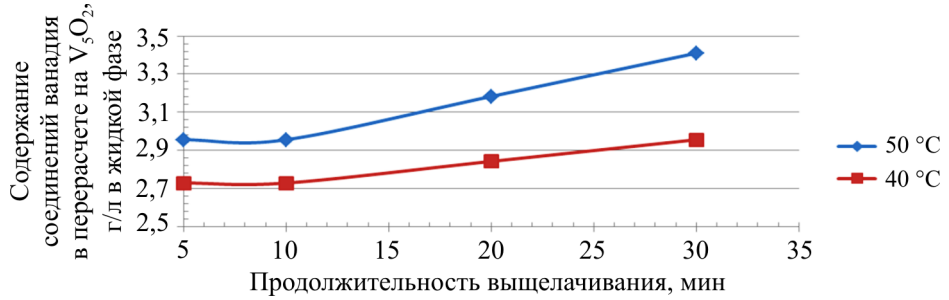


Рис. 3. Сравнение содержания соединений ванадия в пересчете на V_2O_5 в жидкой фазе после выщелачивания при температуре процесса 40 и 50 °С, концентрации раствора азотной кислоты 10 % мас. с использованием материала, обожженного при 950 °С в течение 4 ч

По данным, представленным на рис. 3, можно сказать, что при проведении выщелачивания с использованием растворов азотной кислоты при температуре процесса 40 и 50 °С более высокие показатели содержания соединений ванадия достигаются при продолжительности

выщелачивания 30 мин и температуре процесса 50 °С. Это показывает, что при 50 °С не происходит процесса гидролиза, а при продолжительности 30 мин максимальное количество соединений ванадия переходит в раствор, что благоприятно для проведения последующих процессов переработки.

Исходя из рассмотрения способов проведения процесса кислотного выщелачивания с использованием растворов серной и азотной кислоты можно дать следующие рекомендации:

- При выщелачивании с использованием растворов серной кислоты оптимальные параметры: температура процесса 50 °С, концентрация раствора серной кислоты 15 % мас. и продолжительность более 15 мин.
- При выщелачивании с использованием растворов азотной кислоты оптимальные параметры: температура процесса 50 °С, концентрация раствора азотной кислоты 10 % и продолжительность 30 мин.
- Необходимо оценить переход примесей марганца, хрома и других элементов в раствор для получения чистых ванадийсодержащих продуктов, пригодных для металлургической переработки.
- Для окончательного выбора серной либо азотной кислоты необходимо проводить цикловые испытания.

Для накопления соединений ванадия в растворе после процесса выщелачивания были проведены цикловые испытания с растворами серной и азотной кислот. Это необходимо для достижения содержания соединений ванадия в растворах больше 12 г/л в пересчете на V_2O_5, что позволит использовать растворы на стадии осаждения.

На рис. 4, *а* показано влияние количества циклов на содержание соединений ванадия при проведении двух серий процесса выщелачивания с раствором 20%-ной серной кислоты при продолжительности 90 мин и температуре 50 °С.

Из данных, представленных на рис. 4, *а*, следует, что при использовании 20%-ного раствора серной кислоты по истечении пяти циклов можно достичь содержания соединений ванадия в растворе 14,89–16,79 г/л. Увеличение продолжительности процесса выщелачивания с 30 до 90 мин приводит к увеличению содержания соединений ванадия в растворе как минимум в 2,4 раза. После 5-го цикла при охлаждении раствора происходило выпадение осадка – гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Поэтому проведение дальнейших циклов нежелательно.

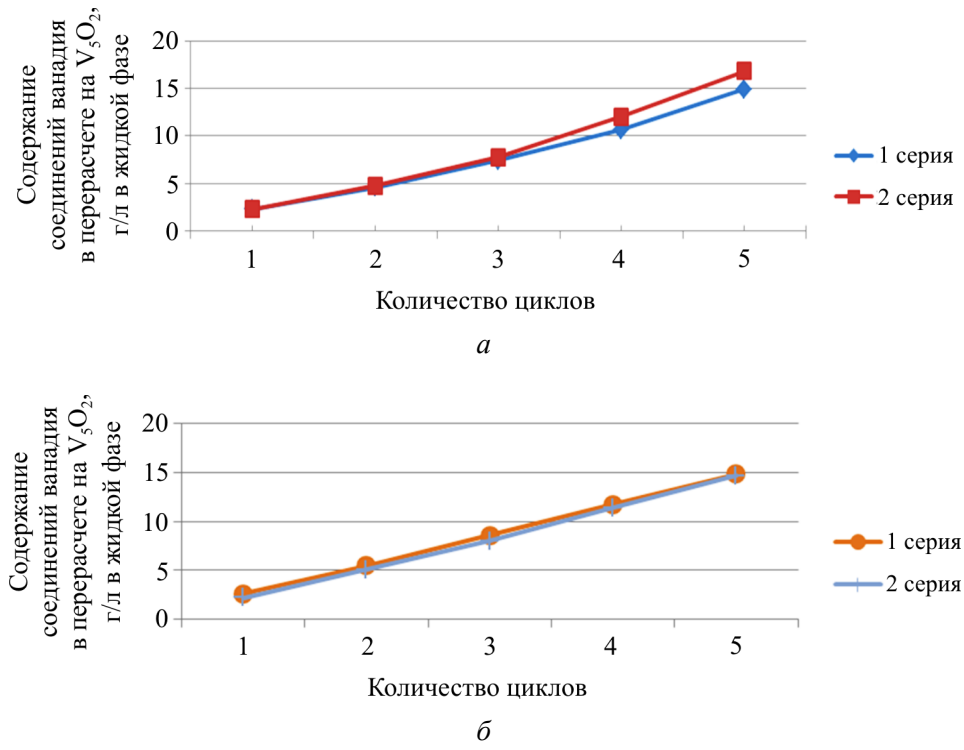


Рис. 4. Влияние количества циклов на содержание соединений ванадия в пересчете на V_2O_5 в жидкой фазе при проведении двух серий процесса выщелачивания с раствором 20%-ной (*а*) и 10%-ной (*б*) азотной кислоты при продолжительности 90 мин и температуре 50 °С

На рис. 4, *б* показано влияние количества циклов на содержание V_2O_5 при проведении двух серий процесса выщелачивания с раствором 10%-ной азотной кислоты при продолжительности 90 мин и температуре 50 °С.

При использовании 10%-ного раствора азотной кислоты по истечении пяти циклов можно достичь содержания соединений ванадия в растворе 13,18–14,82 г/л. в пересчете на V_2O_5. Увеличение продолжительности с 30 до 90 мин приводит к росту содержания соединений ванадия в растворе. После 5-го цикла с использованием раствора азотной кислоты выпадение осадка в виде гипса не происходит.

Образцы после цикловых кислотных выщелачиваний с использованием растворов азотной и серной кислот были взяты на исследование морфологии и кристаллографических особенностей приповерхностного слоя с целью определения структуры материалов. Образцы проанализированы на электронном сканирующем микроскопе S-3400N

японской фирмы HITACHI. На рис. 5 представлен скан и спектр образца после 4 циклов кислотного выщелачивания с использованием азотной кислоты.

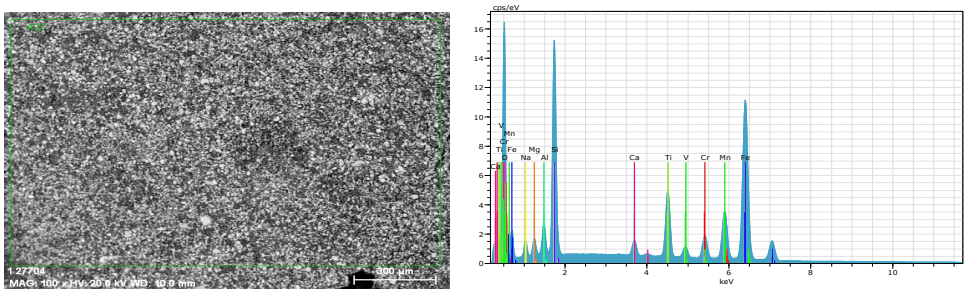


Рис. 5. Скан и спектр образца твердого химического отхода
после 4 циклов кислотного выщелачивания с азотной кислотой

Также были рассмотрены образцы после цикловых выщелачиваний с использованием раствора серной кислотой. На рис. 6 представлен скан и спектр образца после двух циклов кислотного выщелачивания с использованием серной кислоты.

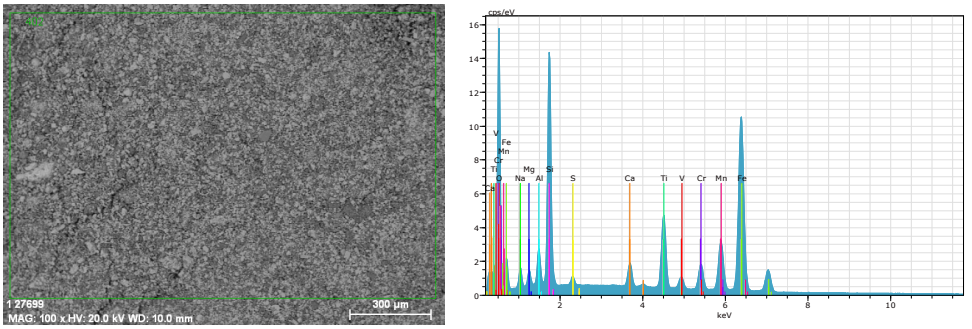


Рис. 6. Скан и спектр образца твердого химического отхода
после 2 циклов кислотного выщелачивания с серной кислотой

Расшифровка спектрограмм представлена в таблице.

Согласно проведенным электронно-микроскопическим исследованиям и данным элементарного состава выявлено, что частицы огарка после кислотного выщелачивания с азотной кислотой представлены в виде фазы, в составе которой содержится железо (34,20 %), кремний (9,22 %), марганец (8,14 %), титан (7,13 %), хром (3,02 %) и кислород (31,85 %). По этим данным можно сделать вывод о том, что основные примеси после процесса выщелачивания остаются в твердом отходе, а в раствор переходят необходимые компоненты в виде ванадатов.

Расшифровка спектрограмм РСА образцов после кислотного выщелачивания при условиях T = 50 °С, продолжительность 90 мин, соотношение Т:Ж = 1:10

Элемент	Образец после выщелачивания раствором азотной кислоты 10 % мас.		Образец после выщелачивания раствором серной кислоты 10 % мас.	
	Содержание элемента, % мас.	Ошибка, %	Содержание элемента, % мас.	Ошибка, %
Кислород	31,5	3,43	32,39	3,24
Железо	34,2	0,94	34,26	0,88
Марганец	8,14	0,25	7,30	0,21
Кремний	9,22	0,42	9,03	0,39
Титан	7,13	0,23	7,10	0,21
Ванадий	0,33	0,03	0,24	0,03
Хром	3,02	0,11	3,04	0,10
Алюминий	1,70	0,11	1,77	0,10
Магний	1,23	0,09	0,99	0,08

Образец после двух циклов процесса выщелачивания с растворами серной кислоты содержит частицы, в состав которых входят: железо (34,26 %), кремний (9,03 %), марганец (7,3 %), титан (7,10 %), хром (3,04 %) и кислород (32,39 %). По результатам, представленным в таблице, можно сказать, что в среднем содержание всех элементов в твердых отходах после выщелачивания с растворами азотной и серной кислотой приблизительно одинаково.

В результате цикловых выщелачиваний с использованием растворов серной и азотной кислот соединения ванадия практически полностью переходят в раствор. Об этом свидетельствует невысокое содержание соединений ванадия в твердом отходе после цикловых выщелачиваний: при использовании раствора азотной кислоты 0,33 % мас. V, а раствора серной кислоты 0,24 % мас. V (по данным РСА). Изначальное количество соединений ванадия в твердом химическом отходе до обжига – 4,08 % мас. в пересчете на V_2O_5, после обжига – 4,03 % мас. в пересчете на V_2O_5 (по данным химического анализа).

Выводы:

1. При использовании химического отхода с АО «Чусовской металлургический завод» оптимальными условиями для окислительного обжига являются температура 950 °С и продолжительность 4 ч [6].

2. При выщелачивании с использованием растворов серной кислоты необходимо проводить процесс при температуре 50 °С, так как

при 70 °С происходит гидролиз с преждевременным выпадением пасты V_2O_5 на отвал.

3. Температура материала после обжига мало влияет на процесс выщелачивания с использованием растворов серной кислоты, поэтому можно использовать как горячий материал после обжига, так и остывший.

4. При выщелачивании с использованием растворов азотной кислоты наибольшее содержание соединений ванадия в растворе достигается при использовании 10%-ного раствора. При концентрациях растворов кислоты 20 и 30 % мас. значение pH среды ниже, поэтому происходит гидролиз пасты, т.е. образуется $V_2O_5 \cdot H_2O$ и падает на поверхность твердой фазы.

5. Для повышения содержания соединений ванадия в растворах после выщелачивания необходимо провести цикловые испытания с возвратом растворов для выщелачивания следующих порций обожженного материала.

6. При проведении цикловых испытаний необходимое количество циклов будет составлять 5, при этом достигается необходимое для осаждения содержание соединений ванадия в растворе.

7. В процессе выщелачивания при оптимальных параметрах основные примеси и труднорастворимые соединения остаются в твердой фазе, а необходимые соединения ванадия переходят в раствор, что в дальнейшем позволит использовать растворы в процессе осаждения с получением пасты V_2O_5.

Список литературы

1. 15 интересных фактов про ванадий: сайт. – URL: https://zen.yandex.ru/media/zavodfoto/15-interesnyh-faktov-pro-vanadii-5c253d027a90a300abfc3c64 (дата обращения: 23.10.2020).

2. Ванадий: сайт. – URL: https://calorizator.ru/element/v (дата обращения: 23.10.2020).

3. Ванадий. Свойства ванадия. Применение ванадия: сайт. – URL: https://tvoi-uvelirr.ru/vanadij-svojstva-vanadiya-primenenie-vanadiya/ (дата обращения: 23.10.2020).

4. Амирова С.А. К проблеме переработки ванадиевых шлаков // Материалы I Всесоюзного совещания по химии, технологии и применению соединений ванадия. – Пермь: Перм. кн. изд-во, 1972.

5. Выщелачивание: сайт. – URL: http://www.mining-enc.ru/v/vyschelachivanie/ (дата обращения: 26.10.2020).

6. Фомина Д.Д., Данилов Н.Ф. Изучение извлечения ванадия из химических отходов производства феррованадия из ванадийсодержащих шлаков // Химия. Экология. Урбанистика. – 2019. – Т. 1. – С. 244–247.

7. Способ переработки ванадийсодержащих конвертерных шлаков: пат. 2230128 Рос. Федерация / Данилов Н.Ф., Вдовин В.В., Карпов А.А., Каменских А.А., Кудряшов В.П. – № 2003109343/02; заявл. 03.04.2003; опубл.10.06.2004, Бюл. № 16.

8. Способ извлечения ванадия из ванадийсодержащих материалов: пат. 2310003 Рос. Федерация / Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Леонтьев Л.И., Неживых В.А., Тверяков А.Ю., Овчинникова Л.А., Пономарев В.И. – № 2002135785/02; заявл. 30.12.2002, опубл. 20.04.2004, Бюл № 14.

9. Способ извлечения ванадия: пат. 2193072 Рос. Федерация / Тарабрин Г.К., Рабинович Е.М., Бирюкова В.А., Сухов Л.Л., Чернявский Г.С., Кузьмичев С.Е., Рабинович М.Е., Шаповалов А.С., Выговская И.В., Полищук А.В., Савостьянов В.С.; заявитель ОАО «Ванадий-Тула». – № 2001132272/02; опубл. 20.11.2002, Бюл. № 32.

10. Lee; Jin-Young, Kim; Joon-Soo, Kumar. Patent USA 48996445. – 2015.

11. Извлечение ванадия из предельных шлаков: сайт. – URL: http://metal-archive.ru/redkie-metally/4287-izvlechenie-vanadiya-iz-peredelnyh-shlakov.html (дата обращения: 23.10.2020).

12. Производство и использование ванадиевых шлаков / Л.А. Смирнов, Ю.А. Дерябин, А.А. Филиппенков, Ф.С. Раковский. – М.: Металлургия, 1985. – 125 с.

13. Сажина М.М., Данилов Н.Ф., Старостин А.Г. Взаимодействие ванадий-содержащих кислых кеков с содовыми растворами // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2017. – № 2. – С. 131–145.

14. Методика количественного анализа НДП МХ-115-48–2006 / АО «ЧМЗ». – Чусовой, 2006.

15. Амирова С.А. Технологии извлечения ванадия из конверторных ванадиевых шлаков: учеб. пособие / Перм. гос. техн. ун-т. – Пермь, 1997. – 90 с.

References

1. 15 interesnykh faktov pro vanadii [15 interesting facts of vanadium], available at: https://zen.yandex.ru/media/zavodfoto/15-interesnyh-faktov-pro-vanadii-5c253d027a90a300abfc3c64 (accessed 23 October 2020).

2. Vanadii [The vanadium], available at: https://calorizator.ru/element/v (accessed 23 October 2020).

3. Vanadii. Svoistva vanadiia. Primenenie vanadiia. [Vanadium. Properties of vanadium. Application of vanadium], available at: https://tvoi-uvelirr.ru/vanadij-svojstva-vanadiya-primenenie-vanadiya/ (accessed 23 October 2020).

4. Amirova S. A. K probleme pererabotki vanadievykh shlakov [On the problem of processing vanadium slags] *Materialy I Vsesoiuznogo soveshchaniia po khimii, tekhnologi i primeneniiu soedinenii vanadiia*. Perm', 1972. 560 p.

5. Vyshchelachivanie [Leaching], available at: http://www.mining-enc.ru/v/vyschelachivanie/ (accessed 26 October 2020).

6. Fomina D.D., Danilov N.F. Izuchenie izvlecheniia vanadiia iz khimicheskikh otkhodov proizvodstva ferrovanadiia iz vanadiisoderzhashchikh shlakov.[Study of vanadium extraction from chemical wastes of ferrovanadium production from vanadium-containing slags]. *Chemistry. Ecology. Urbanistics.* 2020, vol. 1, pp. 244–247.

7. Danilov N.F., Vdovin V.V., Karpov A.A., Kamenskikh A.A., Kudriashov V.P. Sposob pererabotki vanadiisoderzhashchikh konverternykh shlakov [Method for processing vanadium-containing Converter slags]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2003109343/02 (2004).

8. Vatolin N.A., Khalezov B.D., Leont'ev L.I., Nezhivykh V.A., Tveriakov A.Iu., Ovchinnikova L.A., Ponomarev V.I. Sposob izvlecheniia vanadiia iz vanadiisoderzhashchikh materialov [Method for extracting vanadium from vanadium-containing materials]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2002135785/02 (2004).

9. Tarabrin G.K., Rabinovich E.M., Biriukova V.A.,Sukhov L.L., Cherniavskii G.S.,Kuz'michev S.E.,Rabinovich M.E.,Shapovalov A.S.,Vygovskaia I.V.,Polishchuk A.V.,Savost'ianov V.S. Sposob izvlecheniia vanadiia [The method of extracting vanadium]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2001132272/02 (2002).

10. Lee; Jin-Young, Kim; Joon-Soo, Kumar. Patent U.S.A 48,996,445 – (2015)

11. Izvlechenie vanadiia iz predel'nykh shlakov [The extraction of vanadium from slag limit], available at: http://metal-archive.ru/redkie-metally/4287-izvlechenie-vanadiya-iz-peredelnyh-shlakov.html (accessed 23 October 2020).

12. L.A. Smirnov, Iu.A. Deriabin, A.A. Filippenkov, F.S. Rakovskii. Proizvodstvo i ispol'zovanie vanadievykh shlakov [Production and use of vanadium slags]. Moscow, Mutallurgiia, 1985, 125 p.

13. M.M. Sazhina, N.F. Danilov, A.G.Starostin. Vzaimodeistvie vanadiisoderzhashchikh kislykh kekov s sodovymi rastvorami. *PNRPU Chemical technology and biotechnology Bulletin*, 2017, no. 2, pp. 131-145.

14. AO «ChMZ». Chusovoi. Metodika kolichestvennogo analiza NDP MKh-115-48-2006 [Methodology for quantitative analysis of MPI MH-115-48-2006], 2006.

15. Amirova S.A. Tekhnologii izvlecheniia vanadiia iz konvertornykh vanadievykh shlakov [The technology of extracting vanadium from Converter vanadium slag]. Perm, Permskii Gosudarstvennyi Tekhnicheskikh Universitet, 1997. – 90 p.

Получено 30.04.2021

Об авторах

Фомина Дарья Дмитриевна (Пермь, Россия) – магистрант кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (e-mail: Fomina97@yandex.ru).

Данилов Николай Федорович (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, академик Академии технологических наук РФ, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета, (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: super.dan51@yandex.ru).

About the authors

Daria D. Fomina (Perm, Russian Federation) – Undergraduate Student, Department of Chemical Technologies, Perm National Research Polytechnic University (e-mail: Fomina97@yandex.ru).

Nikolay F. Danilov (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Academician of the Academy of Technological Sciences RF, Associate Professor of Department of Chemical technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: super.dan51@yandex.ru).