

DOI: 10.15593/2224-9400/2024.2.05  
УДК 669.292

Научная статья

**И.Д. Ишмуратова, М.М. Сажина, А.Г. Старостин,  
В.М. Мурашова, А.А. Осипова, С.А. Солодянкина**

Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет, Пермь, Россия

## **ОЧИСТКА ПЯТИОКИСИ ВАНАДИЯ ОТ МАРГАНЦА РАСТВОРАМИ РЕАГЕНТОВ**

*Основной промышленный ванадийсодержащий продукт переработки титаномагнетитовых руд – это пятиокись ванадия или пентаоксид диванадия –  $V_2O_5$ , который используется для получения феррованадия – сплава железа и ванадия, который при добавлении в сталь улучшает такие свойства, как прочность, ударная вязкость, устойчивость к нагрузкам.*

*Марганец, также содержащийся в титаномагнетитовых рудах, при процессах переработки извлекается совместно с ванадием. При производстве некоторых марок стали необходим феррованадий, содержащий менее 2 % мас. MnO. При выплавке феррованадия из технической пятиокиси ванадия с содержанием до 4 % мас. MnO данное условие не всегда соблюдается, поэтому поиск простого и эффективного способа очистки пятиокиси ванадия от соединений марганца является актуальной задачей.*

*Таким способом является промывка пятиокиси ванадия реagentными растворами. Для промывки пятиокиси ванадия используются растворы следующих reagentов:  $MgSO_4$ ,  $FeSO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ . Растворы  $NH_4NO_3$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  также могут быть использованы для очистки пятиокиси ванадия, поскольку способны вступать в реакции замещения с ванадатами марганца, содержащимися в пентаоксиде диванадия.*

*В данной работе рассмотрен процесс очистки пятиокиси ванадия от соединений марганца reagentными растворами. Определен химический и фазовый состав пятиокиси ванадия. Проведены лабораторные исследования процесса промывки пятиокиси ванадия с целью выбора reagentа. Установлено, что марганец в пятиокиси ванадия содержится в виде гидратированного поливанадата марганца  $MnV_{12}O_{31} \times 10H_2O$ . При использовании для промывки растворов сульфата аммония, нитрата аммония и нитрата кальция (концентрация солей в растворе – 40 г/л, продолжительность очистки – 30 мин, температура очистки – 25 °C): содержание соединений марганца снижается более чем в 4 раза; содержание соединений ванадия возрастает на 0,39 % масс.  $V_2O_5$  при использовании  $Ca(NO_3)_2$  на 2,47 % мас.  $V_2O_5$  при использовании  $(NH_4)_2SO_4$  и на 3,06 % мас.  $V_2O_5$  при использовании  $NH_4NO_3$ .*

**Ключевые слова:** пятиокись ванадия, очистка от соединений марганца, соли аммония, соли кальция, соли алюминия, сульфат магния, сульфат железа (II).

**I.D. Ishmuratova, M.M. Sazhina, A.G. Starostin,  
V.M. Murashova, A.A. Osipova, S.A. Solodyankina**

Perm National Research Polytechnic University,  
Perm, Russian Federation

## **VANADIUM PENTOXIDE PURIFYING FROM MANGANESE USING CHEMICAL SOLUTIONS**

*The main industrial vanadium-containing product of titanomagnetite ores processing is vanadium pentoxide –  $V_2O_5$ , which. It is used to produce an alloy of iron and vanadium – ferrovanadium, which is added to steel to improve strength, impact strength, and load resistance.*

*Manganese is extracted with vanadium during titanomagnetite ores processing. Ferrovanadium containing less than 2% wt. MnO is required in the production of some grades of steel. This condition is not always met when ferrovanadium is obtained from technical vanadium pentoxide containing up to 4% wt. MnO, so finding a simple and effective way to purify technical vanadium pentoxide from manganese compounds is an urgent task.*

*The simplest method is treatment of vanadium pentoxide by chemical solutions. Solutions of  $MgSO_4$ ,  $FeSO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  are used in technical vanadium pentoxide purifying. Solutions of  $NH_4NO_3$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  can also be used in vanadium pentoxide purifying, since they react with manganese vanadates contained in divanadium pentoxide.*

*This paper considers the process of technical vanadium pentoxide purifying from manganese compounds using chemical solutions. The chemical and phase composition of technical vanadium pentoxide was determined. Laboratory studies of the technical vanadium pentoxide treatment process of washing were carried out in order to select a chemical reagent. It has been established that manganese in technical vanadium pentoxide is contained in the form of hydrated manganese polyvanadate  $MnV_{12}O_{31} \times 10H_2O$ . When using solutions of ammonium sulfate, ammonium nitrate and calcium nitrate for treatment (salt concentration in solution – 40 g/l, time length– 30 minutes, temperature – 25 °C): the content of manganese compounds is reduced by more than 4 times; the content of vanadium compounds increases by 0.39 % wt.  $V_2O_5$  when using  $Ca(NO_3)_2$ , by 2.47 % wt.  $V_2O_5$  when using  $(NH_4)_2SO_4$  and 3.06 % wt.  $V_2O_5$  when using  $NH_4NO_3$ .*

**Keywords:** *vanadium pentoxide, purifying from manganese, ammonium salts, calcium salts, aluminium salts, magnesium sulfate, ferrous sulfate.*

**Введение.** Основным сырьевым источником ванадия в России являются титаномагнетитовые руды, при переработке которых в качестве побочного продукта образуются ванадийсодержащие конвертерные шлаки. Из этих шлаков по содовой технологии на АО «Чусовской металлургический завод» [1] и по известково-сернокислотной технологии на АО «ЕВРАЗ Ванадий-Тула» [2] получают техническую пятиокись ванадия с содержанием  $V_2O_5$  до 92 % мас. Требованиями ТУ 14-5-92–90 [3]

регламентируется содержание соединений марганца в технической пятиокиси ванадия: массовая доля не должна превышать 4 % мас. MnO.

Техническая пятиокись ванадия используется в основном для выплавки феррованадия (марки FeV40, FeV60) – сплава железа и ванадия, который при добавлении в сталь способствует получению мелкокристаллической структуры, увеличению прочности и ударной вязкости, а также устойчивости стали к механическим и знакопеременным нагрузкам и повреждениям; повышению стойкости стали против отпуска [4]. Благодаря его использованию увеличивается твердость и прочность, пластичность и жаростойкость материала. Феррованадий получают восстановлением оксидов ванадия в присутствии железа. В качестве восстановителей могут применяться кремний, сплавы на его основе и алюминий [5].

В сталях, легированных ванадием, при замещении атомов сильного карбидообразователя (ванадия) элементами, имеющими слабую связь в карбидах (например, марганцем), происходит растворение карбидной фазы и рост зерна, что приводит к ухудшению механических свойств стали [6]. Содержание марганца в быстрорежущих сталях ограничивается 0,4 % мас. MnO. При производстве некоторых марок стали необходим феррованадий, содержащий менее 2 % мас. MnO.

Более чистый ванадийсодержащий продукт – пентаоксид ванадия марок ВНО-1 и ВНО-2, который используется для выплавки феррованадия марки FeV80. Согласно требованиям ТУ 48-4-429-82 [7] содержание марганца в пентаоксиде ванадия марки ВНО-1 не должно превышать 0,02 %, в марке ВНО-2 – 0,07 %.

Одним из наиболее простых способов снижения содержания соединений марганца и повышения качества пятиокиси ванадия является проведение промывок пятиокиси ванадия реагентными растворами.

Способ переработки пентаоксида ванадия, содержащего 50–95 % мас. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [8], включает в себя обработку пентаоксида ванадия раствором гидроксида натрия с концентрацией 40–120 г/дм<sup>3</sup> NaOH при Ж:Т = 4:8 в течение 0,5–2 ч при температуре 60–90 °С, при этом образуется раствор метаванадата натрия NaVO<sub>3</sub> и нерастворимый осадок оксигидратов металлов-примесей. Осадок обрабатывают при температуре 90–100 °С раствором гипохлорита натрия с концентрацией 30–90 г/дм<sup>3</sup> NaClO в течение 3–4 ч при перемешивании, после чего в пульпу вводят натриевую серосодержащую соль (Na<sub>2</sub>S, NaHS, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> или Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Образующийся раствор метаванадата натрия NaVO<sub>3</sub> объединяют с раствором, полученным на предыдущей стадии. Образующийся осадок

представляет собой отход, потери V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с которым составляют 5 %. В объединенный раствор метаванадата натрия NaVO<sub>3</sub> вводят аммонийную соль, кристаллизуют в течение 3 ч метаванадат аммония NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, который далее промывают, высушивают и прокаливают при температуре (550±10) °С в течение 5 ч (до постоянного веса) с получением продукта, соответствующего требованиям к пентаоксиду ванадия марок ВНО-1 и ВНО-2 [7]. Данный способ позволяет получить продукт высокого качества, однако процесс получения довольно долгий. Для реализации этого способа необходимо задействовать большое количество реагентов и аппаратуры. Кроме того, в результате образуется ванадийсодержащий твердый отход, пути реализации которого не предложены.

Промывка осадка пятиокиси ванадия, полученного по известково-серноокислотной технологии [2] и содержащего 2,5–3,6 % мас. MnO, раствором сульфата магния с концентрацией 2–7 г/л Mg<sup>2+</sup> при соотношении Т:Ж = 1:(2–7) [9] позволяет снизить содержание соединений марганца в продукте до 0,15–0,50 % мас. MnO.

Предложен способ [10] промывки осадка пятиокиси ванадия, полученного по известково-серноокислотной технологии [2] и содержащего 2,5–3,5 % мас. MnO, раствором сульфата железа с концентрацией 5–20 г/л Fe<sup>2+</sup> и значении рН среды 2,0–3,6 позволяет снизить содержание соединений марганца в продукте до 0,11–0,89 % мас. MnO.

Промывка осадка пятиокиси ванадия, содержащего 1,17–2,65 % мас. MnO, раствором кальцийсодержащих солей (CaCl<sub>2</sub> или Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в соотношении 3,0–8,5 г Ca<sup>2+</sup> на 1 г MnO при соотношении Т:Ж = 1:(5–6) [11] позволяет снизить содержание соединений марганца в продукте до 0,22–0,37 % мас. MnO.

Способ [12] промывки осадка пятиокиси ванадия с содержанием 92,3 % мас. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, полученного по известково-серноокислотной технологии [2], заключается в использовании на промывке раствора сульфата аммония с концентрацией 2–7 % мас. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при соотношении Т:Ж = 1:(3–10), температуре 20–60 °С и значении рН среды 3,5–6,0, что позволяет повысить содержание соединений ванадия в продукте до 95–96 % мас. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и снизить содержание соединений марганца.

Таким образом, для промывки пятиокиси ванадия используются растворы следующих реагентов: MgSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Данные по использованию растворов прочих аммонийных солей (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), а также растворов солей алюминия (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) не были обнаружены, однако катионы этих солей

способны замещать катионы марганца, что способствует снижению содержания соединений марганца в пятиокиси ванадия. Для установления реагента, раствор которого наиболее эффективен для очистки от марганца и повышения качества пятиокиси ванадия, необходимо провести комплексное сравнение действия реагентных растворов для очистки одного и того же образца пятиокиси ванадия.

Значение pH среды является одним из наиболее важных параметров в технологии получения продуктов из ванадийсодержащих растворов. Так, при наличии в растворе катионов ванадия и марганца в зависимости от значения pH среды образуются ванадаты марганца различного состава [13]:

– pH среды = 1,8...2,8 – смесь гексаванадата марганца  $MnV_6O_{16}$  и додекаванадата марганца  $MnV_{10}O_{32}$ ;

– pH среды = 3,2...4,0 – смесь гексаванадата марганца  $MnV_6O_{16}$  и метаванадата марганца  $Mn(VO_3)_2$ ;

– pH среды = 4,0...7,0 – метаванадат марганца  $Mn(VO_3)_2$ .

Поскольку пятиокись ванадия получена гидролитическим осаждением при значениях pH среды 1,0–2,0, марганец в пятиокиси будет, вероятнее всего, содержаться в виде смеси  $MnV_6O_{16}$  и  $MnV_{10}O_{32}$ .

Согласно диаграмме состояния оксо- и гидроксоформ ванадия (V) в водных растворах [14] малорастворимый пентаоксид диванадия  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  существует в диапазоне значений pH от 0 до 3. При повышении значения pH среды до 4 растворимость ванадия увеличивается, в растворе ванадий существует в виде аниона  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ . Таким образом, промывку пятиокиси ванадия реагентными растворами предпочтительно проводить при значении pH среды не более 3, чтобы не создавать условия для повышения растворимости ванадия и не увеличивать потери ванадия с промывным раствором.

**Материалы и методы исследования.** В качестве исходного материала для исследования процесса очистки использовалась пятиокись ванадия с содержанием 79,33 % мас.  $V_2O_5$ . С целью определения химического (элементного) состава и фазового состава образец пятиокиси был проанализирован в лаборатории центра коллективного пользования «Центр наукоемких химических технологий и физико-химических исследований» на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония), на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-8100P (Shimadzu, Япония) и на электронном сканирующем микроскопе S-3400N (Hitachi, Япония) с приставкой для рентгенопектрального анализа Bruker.

Обработку рентгенограмм проводили с использованием программного обеспечения «XRD 6000/7000 Ver. 5.21», а определение фазового состава анализируемого образца выполняли с использованием базы данных «ICDD PDF-4+ 2018».

Рентгенограмма образца пятиокиси ванадия представлена на рис. 1. Числа над пиками на рентгенограмме соответствуют идентифицированным фазам.

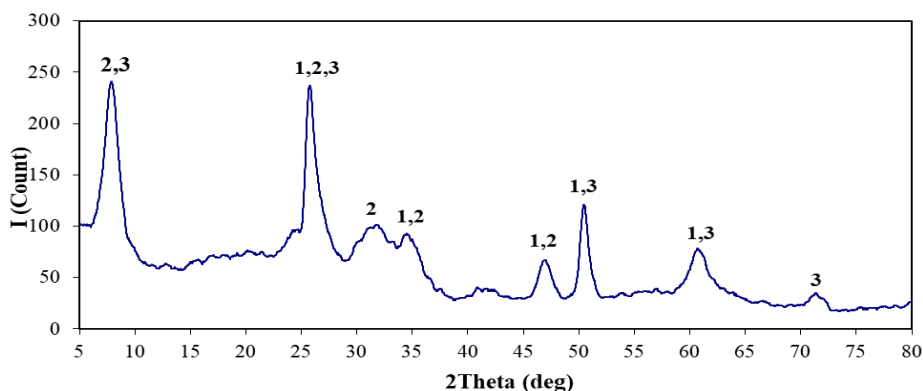


Рис. 1. Рентгенограмма образца неочищенной пятиокиси ванадия  $V_2O_5$ : 1 –  $MnV_{12}O_{31} \times 10H_2O$ ; 2 –  $Fe_5^{+3}V_3^{+4}V_{12}^{+5}O_{39}(OH)_9 \times 9H_2O$ ; 3 –  $(Na,Ca)(V,Fe)_8O_{20} \times xH_2O$

В образце неочищенной пятиокиси ванадия идентифицированы следующие фазы:

$MnV_{12}O_{31} \times 10H_2O$  (Manganese Vanadium Oxide Hydrate);

$Fe_5^{+3}V_3^{+4}V_{12}^{+5}O_{39}(OH)_9 \times 9H_2O$  (Iron Vanadium Oxide Hydroxide Hydrate);

$(Na,Ca)(V,Fe)_8O_{20} \times xH_2O$  (Potassium Sodium Calcium Iron Vanadium Oxide Hydrate).

Других кристаллических фаз в образце неочищенной пятиокиси ванадия не идентифицировано, или их содержание меньше чувствительности дифрактометра (порядка 2–3 мас. %).

Поскольку кристаллической фазы  $V_2O_5$  в образце не обнаружено, вероятнее всего, образец содержит пятиокись ванадия в аморфном состоянии.

Для более детального изучения образца был проведен анализ образца на сканирующем электронном микроскопе с приставкой для рентгеноспектрального анализа (РСА), позволяющего определять химический состав проб по элементам, а также изучить поверхность и размер частиц.

Микрофотография образца представлена на рис. 2. Из анализа рис. 2 следует, что неочищенная пятиокись ванадия представляет собой однородное вещество.

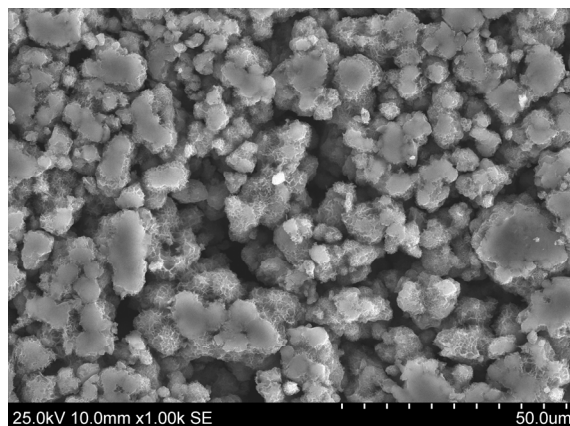


Рис. 2. Микрофотография образца неочищенной  $V_2O_5$  (увеличение 1000х)

Химический (элементный) состав (% мас.) неочищенной пятиокиси ванадия по данным РСА:

|                |                |
|----------------|----------------|
| O – 23,32±2,45 | Ti – 0,91±0,05 |
| Na – 1,29±0,10 | V – 67,14±1,60 |
| K – 0,22±0,03  | Mn – 1,24±0,05 |
| Ca – 2,17±0,08 | Fe – 3,72±0,11 |

Основными примесями в пятиокиси ванадия являются железо (3,72 %), кальций (2,17 %), натрий (1,29 %) и марганец (1,24 %).

Для более точного нахождения содержания элементов неочищенной пятиокиси ванадия проведен рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА) образца. Результаты анализа (с учетом возможностей прибора) учитывают содержание компонентов, имеющих молекулярный вес тяжелее натрия, т.е. не учитывают содержание кислорода (O).

Химический (элементный) состав (% мас.) неочищенной пятиокиси ванадия по данным РФЛА

|            |            |            |
|------------|------------|------------|
| Na – 1,310 | Ca – 2,241 | Zn – 0,016 |
| Si – 0,167 | Ti – 0,792 | Sr – 0,014 |
| P – 0,030  | V – 86,527 | Nb – 0,016 |
| S – 0,036  | Mn – 1,981 |            |
| K – 0,169  | Fe – 6,701 |            |

Согласно приведенным данным, основными примесями в пятиокиси ванадия являются железо (6,701 %), кальций (2,241 %), марганец (1,981 %) и натрий (1,310 %).

Проведенный комплекс анализов показал, что пятиокись ванадия представляет собой однородное вещество. Кристаллической фазы V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в образце не обнаружено, пятиокись ванадия представляет собой смесь ванадатов марганца, кальция, натрия, железа и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в амфорном состоянии. Основными примесями в пятиокиси ванадия являются соединения железа, кальция, марганца и натрия. Марганец в пятиокиси ванадия содержится в виде гидратированного поливанадата марганца MnV<sub>12</sub>O<sub>31</sub>×10H<sub>2</sub>O, поэтому для очистки пятиокиси ванадия от соединений марганца необходимо перевести поливанадат марганца в другие соединения, например, в ванадаты других металлов.

Для исследования процесса реagenтной отмывки пятиокиси ванадия были использованы аммонийные соли (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), соли кальция (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×4H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>), соли алюминия (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>×9H<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>×18H<sub>2</sub>O), сульфат магния (MgSO<sub>4</sub>×7H<sub>2</sub>O), сульфат железа (II) (FeSO<sub>4</sub>×7H<sub>2</sub>O). Катионы этих солей способны замещать катионы марганца в ванадатах марганца, что приводит к образованию ванадатов аммония, кальция, алюминия, магния, железа и снижению содержания соединений марганца в пятиокиси ванадия.

Исходный материал предварительно высушивали до постоянной массы при температуре 110 °С, измельчали и просеивали через сито с крупностью -0,5 мм. В качестве растворов для отмывки использовались растворы солей с концентрациями 40 г/л. При проведении отмывки раствор соли и высушенную пятиокись ванадия смешивали в соотношении Т:Ж = 1:5 в стеклянном стакане и при температуре 25 °С в течение 30 мин осуществляли отмывку при непрерывном перемешивании со скоростью 500 об/мин.

По окончании процесса отмывки измеряли значение температуры и рН среды, твердую и жидкую фазу разделяли фильтрованием, измеряли значение рН среды жидкой фазы. Жидкую фазу анализировали на содержание соединений ванадия и марганца титриметрическим методом [15]. Твердую фазу десятикратно промывали дистиллированной водой при соотношении Т:Ж = 1:5, сушили до постоянной массы. Высушенные образцы анализировали титриметрическим методом на содержание соединений ванадия в пересчете на V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в пятиокиси ванадия [15], а также методом РФЛА определяли элементный состав образцов.



**Результаты и их обсуждение.** По окончании процесса отмывки измеряли значение температуры и рН среды, твердую и жидкую фазу разделяли фильтрованием, измеряли значение рН среды жидкой фазы. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты исследований процесса очистки  
пятиокиси ванадия реагентными растворами

| Реагент, используемый для очистки                             | рН после очистки | рН фильтрата | Температура после очистки, °С | Содержание соединений марганца в растворе после очистки, MnO, г/л | Содержание соединений ванадия в растворе после очистки, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , г/л | Содержание соединений ванадия в пятиокиси ванадия, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % |
|---|------------------|--------------|-------------------------------|---|---|--|
| CaCl <sub>2</sub>   | 2,19             | 2,17         | 24,0                          | *   | 0,11  | 79,69  |
| Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                             | 2,27             | 2,25         | 23,0                          | 1,83  | 0,14  | 79,93  |
| NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>                               | 2,11             | 2,06         | 21,0                          | 2,01  | 0,14  | 81,91  |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | 2,23             | 2,21         | 24,0                          | 1,72  | 0,13  | 81,50  |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 2,50             | 2,51         | 21,0                          | 2,06  | 0,16  | 81,42  |
| Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                             | 2,87             | 2,83         | 25,0                          | 1,87  | 0,15  | 78,79  |
| Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>               | 2,15             | 2,18         | 22,0                          | 1,83  | 0,22  | 78,36  |
| MgSO <sub>4</sub>   | 2,77             | 2,74         | 23,0                          | 1,64  | 0,18  | 77,94  |
| FeSO <sub>4</sub>   | 2,48             | 2,38         | 23,5                          | 1,60  | 2,70  | 76,32  |

\* Анализ не проводился, поскольку метод анализа не позволяет анализировать растворы, содержащие хлорид-ион.

Из результатов, представленных в табл. 1, следует, что проведение процесса очистки пятиокиси ванадия при комнатной температуре растворами солей Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, MgSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub> с концентрациями 40 г/л приводит к снижению содержания соединений ванадия в пятиокиси ванадия. Кроме того, при использовании для очистки раствора FeSO<sub>4</sub> содержание соединений ванадия в растворе после очистки составляет 2,70 г/л, что свидетельствует о сравнительно более интенсивном растворении V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> из пятиокиси ванадия и переходе соединений ванадия в раствор. При использовании для очистки CaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> содержание соединений ванадия в пятиокиси ванадия возрастает, содержание соединений марганца в растворе после очистки составляет от 1,72 до 2,06 г/л в пересчете на MnO, содержание соединений ванадия в растворе после очистки составляет от 0,11 до 0,16 г/л.

Полученные образцы пятиокиси ванадия после очистки были проанализированы методом РФЛА. Содержание основных элементов (V, Mn,

Fe, Ca, Na, Ti, Si, S, P, Al, Mg) в полученных образцах и исходной пятиокиси ванадия (для сравнения) представлено в табл. 2.

Таблица 2

Содержание основных элементов в неочищенной  $V_2O_5$  и  $V_2O_5$  после очистки реagentными растворами по данным РФЛА

| Реагент, используемый для очистки | V      | Fe     | Ca    | Mn    | Na    | Ti    | Si    | S     | P     | Al    | Mg    |
|-----------------------------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Неочищенная пятиокись ванадия     | 86,527 | 6,701  | 2,241 | 1,981 | 1,310 | 0,792 | 0,167 | 0,036 | 0,030 | –     | –     |
| $CaCl_2$                          | 86,285 | 6,965  | 4,183 | 0,402 | 0,718 | 0,801 | 0,155 | 0,140 | 0,048 | –     | –     |
| $Ca(NO_3)_2$                      | 86,918 | 6,790  | 4,109 | 0,491 | 0,359 | 0,830 | 0,160 | 0,141 | 0,045 | –     | –     |
| $NH_4NO_3$                        | 89,583 | 7,186  | 0,616 | 0,464 | 0,701 | 0,863 | 0,173 | 0,080 | 0,031 | –     | –     |
| $(NH_4)_2S_2O_8$                  | 89,244 | 7,234  | 0,823 | 0,565 | 0,729 | 0,860 | 0,155 | 0,025 | 0,037 | –     | –     |
| $(NH_4)_2SO_4$                    | 89,000 | 7,224  | 1,547 | 0,253 | 0,548 | 0,842 | 0,171 | 0,103 | 0,030 | –     | –     |
| $Al(NO_3)_3$                      | 87,962 | 7,325  | 0,808 | 0,538 | 0,608 | 0,834 | 0,183 | 0,109 | 0,028 | 1,454 | –     |
| $Al_2(SO_4)_3$                    | 87,328 | 7,090  | 1,481 | 0,485 | 0,463 | 0,821 | 0,150 | 0,510 | 0,024 | 1,297 | –     |
| $MgSO_4$                          | 87,273 | 7,105  | 1,682 | 0,592 | 0,647 | 0,824 | 0,156 | 0,113 | 0,024 | –     | 1,411 |
| $FeSO_4$                          | 81,626 | 14,399 | 1,423 | 0,654 | 0,692 | 0,798 | 0,141 | 0,041 | 0,033 | –     | –     |

Из результатов, представленных в табл. 2, следует, что при очистке пятиокиси ванадия растворами всех использованных солей происходит замещение катионов марганца на катионы солей и содержание соединений марганца снижается, причем наиболее значительное снижение достигается при использовании  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  и  $Ca(NO_3)_2$ . При использовании  $FeSO_4$  снижается содержание ванадия в пятиокиси ванадия: соединения ванадия переходят из твердой фазы в раствор, что подтверждается данными табл. 1. При использовании  $CaCl_2$  незначительно снижется содержание ванадия в пятиокиси ванадия: образуются устойчивые ванадаты кальция, в которых содержание V меньше, чем в ванадатах аммония, магния, алюминия. При использовании  $Ca(NO_3)_2$  также образуются устойчивые ванадаты кальция, и повышение содержания ванадия после очистки незначительно. Также при очистке снижается содержание кальция (кроме очистки с помощью растворов  $CaCl_2$  и  $Ca(NO_3)_2$ ) и натрия, но возрастает содержание железа и титана.

При взаимодействии с реagentными растворами катионы  $NH_4^+$  и  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  замещают катион  $Mn^{2+}$  в поливанадате марганца, образуя ванадаты аммония, кальция, алюминия, магния, железа.

Из анализа данных табл. 1 и 2 следует, что наилучшие результаты по очистке от соединений марганца достигаются при использовании для очистки сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , нитрата аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и нитрата кальция  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ : невысокое содержание соединений ванадия в растворе после очистки (0,14–0,16 г/л  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), значительное уменьшение содержания соединений марганца (в 4–8 раз) и повышение содержания соединений ванадия в пентаоксиде диванадия после очистки. Использование растворов прочих солей сравнительно менее эффективно: при использовании  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  соединения ванадия при очистке теряются с раствором (0,22–2,70 г/л  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), при использовании  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  уменьшение содержания соединений марганца менее значительно (в 3 раза); при использовании  $\text{CaCl}_2$  незначительно снизится содержание ванадия в пятиокиси ванадия.

**Выводы.** Проведенный комплекс анализов показал, что пятиокись ванадия представляет собой смесь ванадатов марганца, кальция, натрия, железа и аморфного  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Основными примесями в пятиокиси ванадия являются соединения железа, кальция, марганца и натрия. Марганец в пятиокиси ванадия содержится в виде гидратированного поливанадата марганца  $\text{MnV}_{12}\text{O}_{31} \times 10\text{H}_2\text{O}$ .

При взаимодействии пятиокиси ванадия с реагентными растворами, вероятнее всего, происходит замещение катиона  $\text{Mn}^{2+}$  в поливанадате марганца на катионы солей очистки с образованием ванадатов аммония, кальция, алюминия, железа, магния.

Проведение промывки пятиокиси ванадия растворами солей кальция, аммония, алюминия, магния, железа позволяет снизить содержание основных примесей: марганца, натрия, кальция (кроме очистки растворами  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) и железа (кроме очистки раствором  $\text{FeSO}_4$ ).

Наилучшие результаты достигаются при использовании для очистки пятиокиси ванадия растворов сульфата аммония, нитрата аммония и нитрата кальция (концентрация солей в растворе – 40 г/л, продолжительность очистки – 30 мин, температура очистки – 25 °С): содержание соединений марганца снижается более чем в 4 раза; содержание соединений ванадия возрастает на 0,39 % мас.  $\text{V}_2\text{O}_5$  при использовании  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , на 2,47 % мас.  $\text{V}_2\text{O}_5$  при использовании  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и на 3,06 % мас.  $\text{V}_2\text{O}_5$  при использовании  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Дальнейшие исследования будут направлены на установление оптимальных параметров процесса очистки пятиокиси ванадия от примесей (концентрации растворов, температурный режим, продолжительность промывки).

## Список литературы

1. 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.
2. 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.
3. ТУ 14-5-92–90. Ванадия пятиокись техническая. Технические условия. – Введ. 1990-07-01. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 8 с.
4. Феррованадий – марки. Марочник сталей и сплавов [Электронный ресурс]. – URL: [https://splav-kharkov.com/choose\\_mat.php?class\\_id=107](https://splav-kharkov.com/choose_mat.php?class_id=107) (дата обращения: 17.03.2024).
5. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство чугуна, стали и ферросплавов [Электронный ресурс]. – URL: <https://e-ecolog.ru/docs/H8WYEwnIxGPfP8VGhzdgi> (дата обращения: 17.03.2024).
6. Ишметьев, Е.Н. Разработка технологии удаления марганца из феррованадия сульфидными шлаками и установление ее основных параметров: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02. – Магнитогорск, 1993. – 23 с.
7. ТУ 48-4-429–82. Ванадия пятиокись для металлургических целей. Технические условия. – М., 1982. – 61 с.
8. Способ переработки технического пентаоксида ванадия: пат. 2207392 Рос. Федерация / Кудрявский Ю.П., Казанцев В.П., Трапезников Ю.Ф., Стрелков В.В., Глухих С.М., Бездоля И.Н.; заявитель и патентообладатель: ООО Научно-производственная экологическая фирма «ЭКО-технология». – № 2001127026/02; заявл. 04.10.2001; опубл. 27.06.2003, Бюл. № 18.
9. Способ извлечения ванадия: пат. 2169203 Рос. Федерация / Тарабрин Г.К., Бирюкова В.А., Рабинович Е.М., Кузьмичев С.Е., Рева А.Г., Савостьянов В.С., Дьяков А.В., Чернявский Г.С., Воронцов Б.А., Сухов Л.Л., Есина В.Г., Харитонов А.Н.; заявитель и патентообладатель: Открытое акционерное общество «Ванадий-Тулачермет». – № 2000116059/02; заявл. 19.06.2000; опубл. 20.06.2001, Бюл. № 17.
10. Способ извлечения ванадия: пат. 2162113 Рос. Федерация / Тарабрин Г.К., Рабинович Е.М., Бирюкова В.А., Сухов Л.Л., Чернявский Г.С., Кузьмичев С.Е., Рева А.Г., Савостьянов В.С., Рабинович М.Е., Фролова О.В., Бубнов О.Н., Дьяков А.В., Воронцов Б.А., Есина В.Г., Чикирев В.Л.; заявитель и патентообладатель: Открытое акционерное общество «Ванадий-Тулачермет». – № 99121009/02; заявл. 06.10.1999; опубл. 20.01.2001, Бюл. № 2.

11. Способ получения пятиоксида ванадия: пат. 2351668 Рос. Федерация / Карпов А.А., Наумов Н.В., Филиппьев С.Н., Васин Е.А., Сметанин С.Д., Вдовин В.В., Махнутин А.А., Мизин В.Г., Сирина Т.П.; патентообладатель: Открытое акционерное общество «Чусовской металлургический завод». – № 2007135684/02; заявл. 26.09.2007; опубл. 10.04.2009, Бюл. № 10.

12. Способ извлечения ванадия из ванадийсодержащих материалов: пат. 2080402 Рос. Федерация / Тарабрин Г.К., Бирюкова В.А., Рабинович Е.М., Мерзляков Н.Е., Волков В.С., Чернявский Г.С., Кузьмичев С.Е., Савостьянов В.С., Тарабрина В.П., Уманский В.А., Чекалин В.В., Чутчиков В.Н.; заявитель и патентообладатель: Открытое акционерное общество «Ванадий-Тулачермет». – № 95113351/02; заявл. 01.08.1995.; опубл. 27.05.1997.

13. Комплексная переработка ванадиевого сырья : химия и технология / В.Г. Мизин [и др.]; Рос. акад. наук, Урал. отд-ние, Ин-т химии твердого тела. – Екатеринбург: [б. и.], 2005. – 415 с.

14. Неорганическая химия: учеб.: в 3 т. – Т. 3, кн. 1. Химия переходных элементов / под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Академия, 2008. – 348 с.

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

## References

1. 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 Rossiiskaya Federatsiia no. 2003109343/02 (2004).

2. 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 Rossiiskaya Federatsiia no. 2001132272/02 (2002).

3. TU 14-5-92-90. Technical vanadium pentoxide. Specifications. – Input. 1990-07-01 – M. Standards Publishing House. – 8 p.

4. Ferrovanadij – marki. Marochnik stalej i splavov [Ferrovanadium grades. Guide of steel and alloys grades], available at: [https://splav-kharkov.com/choose\\_mat.php?class\\_id=107](https://splav-kharkov.com/choose_mat.php?class_id=107) (accessed: 17 March 2024).

5. Informacionno-tehnicheskij spravochnik po nailuchshim dostupnym tehnologijam. Proizvodstvo chuguna, stali i ferrosplavov [Information technology guide of the best available technologies. Production of cast iron, steel and ferroalloys available at: <https://e-ecolog.ru/docs/H8WYEwnIxGPfP8VGHzdgi> (accessed: 17 March 2024).

6. Ishmet'ev, E.N. Razrabotka tehnologii udalenija marganca iz ferrovanadija sul'fidnymi shlakami i ustanovlenie ee osnovnyh parametrov [Development of technology for removing manganese from ferrovanadium using sulfide slags and its main parameters]. Abstract of Ph. D. thesis. Magnitogorsk, 1993, 23 p.

7. TU 48-4-429-82. Vanadium pentoxide for metallurgical purposes. Specifications. – 61 p.

8. Kudrjavskij Ju. P., Kazancev V. P., Trapeznikov Ju. F., Strelkov V. V., Gluhih S. M., Bezdolja I. N. Sposob pererabotki tehničeskogo pentaoksida vanadija [The method of technical vanadium pentoxide processing]. Patent Rossiiskaya Federatsiia no 2001127026/02 (2003).

9. Tarabrin G. K., Birjukova V. A., Rabinovich E. M., Kuz'michev S. E., Reva A. G., Savost'janov V. S., D'jakov A. V., Chernjavskij G. S., Voroncov B. A., Suhov L. L., Esina V. G., Haritonov A. N. Sposob izvlechenija vanadija [The method of vanadium extraction]. Patent Rossiiskaya Federatsiia no 2000116059/02 (2001).

10. Tarabrin G. K., Rabinovich E. M., Birjukova V. A., Suhov L. L., Chernjavskij G. S., Kuz'michev S. E., Reva A. G., Savost'janov V. S., Rabinovich M. E., Frolova O. V., Bubnov O. N., D'jakov A. V., Voroncov B. A., Esina V. G., Chikirev V. L. Sposob izvlechenija vanadija [The method of vanadium extraction]. Patent Rossiiskaya Federatsiia no 99121009/02 (2001).

11. Karpov A. A., Naumov N. V., Filip'ev S. N., Vasin E. A., Smetanin S. D., Vdovin V. V., Mahnutin A. A., Mizin V. G., Sirina T. P. Sposob poluchenija pjatiokisi vanadija [The method of vanadium pentoxide obtaining]. Patent Rossiiskaya Federatsiia no 2007135684/02 (2009).

12. Tarabrin G. K., Birjukova V. A., Rabinovich E. M., Merzljakov N. E., Volkov V. S., Chernjavskij G. S., Kuz'michev S. E., Savost'janov V. S., Tarabrina V. P., Umanskij V. A., Chekalin V. V., Chutchikov V. N. Sposob izvlechenija vanadija iz vanadijsoderzhashhih materialov [The method of vanadium extracting from vanadium containing materials]. Patent Rossiiskaya Federatsiia no 95113351/02 (1997).

13. Mizin V. G. et. al. Kompleksnaia pererabotka vanadievogo syr'ia [Complex processing of vanadium containing raw]. Ekaterinburg, Ural'skoe otdelenie Rossiiskoi akademii nauk, 2005, 415 p.

14. Neorganicheskaia himija: uchebnik. Tom 3. Kniga 1. Himija perehodnyh jelementov [Inorganic chemistry: textbook. Vol. 3 Book 1. The chemistry of transition elements]. Ed. Ju. D. Tret'jakov. Moscow, Izdatel'skij centr «Akademija», 2008, 348 p.

15. Muzgin V. N. et al. Analiticheskaja khimiya vanadija [Analytical chemistry of vanadium]. Moscow, Nauka, 1981, 216 p.

### **Об авторах**

**Ишмуратова Ирина Дамировна** (Пермь, Россия) – магистрант 1 курса кафедры «Химические технологии» Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: corporasia@gmail.com).

**Сажина Мария Михайловна** (Пермь, Россия) – ассистент кафедры «Химические технологии» Пермского национального исследовательского

политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: sazhina-mm@yandex.ru).

**Старостин Андрей Георгиевич** (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии» Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: starostin26@yandex.ru).

**Мурашова Виктория Михайловна** (Пермь, Россия) – студент 3 курса кафедры «Химические технологии» Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29 e-mail: victoria-murash@mail.ru).

**Осипова Анастасия Андреевна** (Пермь, Россия) – студент 4 курса кафедры «Химические технологии» Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29 e-mail: osipova.anaosipova@yandex.ru).

**Солодянкина Софья Алексеевна** (Пермь, Россия) – студент 4 курса кафедры «Химические технологии» Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29 e-mail: ssofa2282@gmail.com).

### **About the authors**

**Irina D. Ishmurtova** (Perm, Russian Federation) – First year undergraduate student, Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990; e-mail: corporasia@gmail.com).

**Mariya M. Sazhina** (Perm, Russian Federation) – Assistant, Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990; e-mail: sazhina-mm@yandex.ru).

**Andrey G. Starostin** (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990; e-mail: starostin26@yandex.ru).

**Viktoriya M. Murashova** (Perm, Russian Federation) – Third year student, Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990; e-mail: victoria-murash@mail.ru).

**Anastasiya A. Osipova** (Perm, Russian Federation) – Forth Year Student, Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990; e-mail: osipova.anaosipova@yandex.ru).

**Sofya S. Solodyankina** (Perm, Russian Federation) – Forth year student, Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990; e-mail: ssofa2282@gmail.com).

Поступила: 23.05.2024

Одобрена: 02.06.2024

Принята к публикации: 13.06.2024

**Финансирование.** Исследование не имело спонсорской поддержки.

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Вклад авторов** равноценен.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Очистка пятиоксида ванадия от марганца растворами реagentнов / И.Д. Ишмуратова, М.М. Сажина, А.Г. Старостин, В. М. Мурашова, А. А. Осипова, С. А. Солодянкина // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2024. – № 2. – С. 56–71.

Please cite this article in English as:

Ishmuratova I.D., Sazhina M.M., Starostin A.G., Murashova V.M., Osipova A.A., Solodyankina S.A. Investigation of the process of purification of technical vanadium pentoxide from manganese by reagent solutions. *Bulletin of PNRPU. Chemical Technology and Biotechnology*, 2024, no. 2, pp. 56-71 (*In Russ*).