

УДК 669.054.8

**ВИЛУЧЕННЯ ВАНАДІЮ ТА СУЛЬФАТІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ ПРИ ПЕРЕРОБЦІ ВІДПРАЦЬОВАНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ****А. Ю. НИКИФОРОВА\*, О. В. КОЖУРА, О. О. ПАСЕНКО***Кафедра технології неорганічних речовин і екології, ДВНЗ «УДХТУ», м. Дніпропетровськ, УКРАЇНА.**\*e-mail: nikiforova\_anna@yahoo.com*

**АНОТАЦІЯ** Запропонована технологічна схема переробки відпрацьованих ванадієвих каталізаторів синтезу сірчаної кислоти. Визначено кінетичні характеристики відновного вилугування ванадію діоксидом сірки при низькій кислотності розчинів, встановлено технологічні параметри максимального вилучення ванадію у розчини. Підготовку розчинів вилугування до екстракційного вилучення ванадію запропоновано здійснювати шляхом нейтралізації їх вапном у присутності оцтової кислоти. Досліджено розподіл ванадію між розчином та твердою фазою на стадії нейтралізації, визначено технологічні параметри цього процесу.

**Ключові слова:** ванадій, відпрацьований каталізатор, вилугування, діоксид сірки, нейтралізація, кальцію гідроксид.

**EXTRACTION OF VANADIUM AND ALKALI METALS IN THE PROCESSING OF SPENT CATALYSTS****A. Y. NIKIFOROVA, O. V. KOZHURA, O. O. PASENKO***Department of Inorganic Substances Technology and Ecology, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, UKRAINE*

**ABSTRACT** The authors proposed the technological scheme of complex processing of spent vanadium catalysts for the synthesis of sulfuric acid. They studied the process of reductive leaching by sulfur dioxide and estimated the effect of the acidity of the solutions, the amount of reducing agent, the catalyst particle size and temperature on the degree of vanadium removal. The main parameters affecting the completeness of removal are temperature and acidity of solutions, the role of other factors is insignificant. Optimal conditions for the leaching process at which quantitative extraction of vanadium in solution is achieved, have been estimated. The authors suggested that preparation of derived solutions for extraction removal of vanadium to be carried out by neutralizing them with lime in the presence of acetic acid. Due to formation of acetate complexes increase in stability of tetravalent vanadium compounds to hydrolysis has been achieved and the pH of leach solutions, which are sent to the stage of extraction, has been raised. The distribution of vanadium between solution and solid phase formed during neutralization the solutions with lime has been studied. The efficient conditions of this process have been determined: without loss of vanadium in sediments the acidity of the solution can be reduced to pH = 4. When using lime, the salt composition of leaching solutions remains intact that simplifies recycling schemes of promotor salts of catalytic activity and allows to return them to the production of catalysts.

**Keywords:** vanadium, spent catalyst, leaching, sulphur dioxide, neutralization, calcium hydroxide.

**Вступ**

Обмежена власна мінеральна база не дозволяє промисловості України виробляти в значних кількостях ванадій (V) та його сполуки і призводить до необхідності задовольняти свої потреби за рахунок імпорту [1]. Зростаючий попит металургії на ванадій примушує підприємства звертати увагу на вторинні джерела ванадієвої сировини, концентрація металу в яких іноді в десятки раз перевищує його вміст в традиційній рудній сировині [2]. В Україні основним таким джерелом є відпрацьовані ванадієві каталізатори (ВВК) виробництва сірчаної кислоти. Відпрацьована каталітична маса, каталізатори типу СВД, БАВ, СВС та інші, складається з інертного носія з розвиненою поверхнею (50–55 %) представленого переважно природними кристоболітами (діатомітами), активного компонента (4–8 % пентаоксиду ванадію V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), солей-проторів лужних металів (до 30 %) та домішок [3]. Завдяки високому вмісту токсичних

складових, таких як сполуки ванадію та арсену (As), ці каталізатори відносяться до першої групи небезпечних відходів. Їх захоронення є економічно затратним, призводить до забруднення навколишнього середовища та втрати цінних складових. Введення жорстких екологічних обмежень для цих відходів та низька рентабельність існуючих технологій їх переробки, примушують підприємства накопичувати відпрацьовану каталітичну масу на складах. Висока вартість основних складових відпрацьованої каталітичної маси та підвищення екологічних вимог роблять актуальною розробку технології комплексної переробки ВВК та її промислово реалізацію.

**Аналіз досліджень і публікацій**

При переробці ВВК використовують тільки гідрометалургійні схеми, оскільки багатоконпонентність матеріалу і низька

селективність пірометалургійних процесів не дозволяють отримати ванадієві продукти задовільної якості. Важливим елементом схеми переробки ВБК є операція вилуговування, яка може здійснюватися шляхами, що передбачають водне або кислотне вилуговування [4,5] чотирьох- ( $V^{+4}$ ) і п'ятивалентного ( $V^{+5}$ ) ванадію, вилуговування з використанням речовин-комплексоутворювачів [6,7], лужне вилуговування ванадію у присутності окисників [8], а також відновне вилуговування  $V^{+4}$  у кислих середовищах [9,10].

Водне вилуговування для ВБК з урахуванням гідролізу піросульфату калію ( $K_2S_2O_7$ ) є ефективним методом вилучення сполук  $V^{+4}$ , але не дозволяє повністю вилучити  $V^{+5}$ . Високий залишковий вміст ванадію та низькі концентрації його в розчинах вилуговування не дозволяють використовувати цей метод для більшості видів ВБК.

Більш ефективним є кислотне вилуговування, при надлишковій концентрації сірчаної кислоти ( $H_2SO_4$ ) = 50–80 г/л та співвідношенні Т:Р = 1:(5–6) відбувається 85–90 % вилучення ванадію [11]. Виключення становлять каталізatori, що містять у своєму складі сульфати цезію ( $Cs_2SO_4$ ) та рубідію ( $Rb_2SO_4$ ), або високі концентрації домішок солей трьохвалентного заліза ( $Fe^{+3}$ ). Для цих каталізаторів необхідно підвищувати концентрації сірчаної кислоти, зменшувати співвідношення Т:Р або вводити у розчини речовини, що сприяють зв'язуванню ванадію у комплексні сполуки [12].

Комплексоутворення, наприклад, зі щавелевою кислотою ( $H_2C_2O_4$ ), дозволяє вилучити  $V^{+4}$  та  $V^{+5}$  із більшості видів ВБК, проте висока вартість таких реагентів та ускладнення, що виникають на подальших операціях виділення ванадію з робочих розчинів, вносять значні обмеження на застосування цих методів.

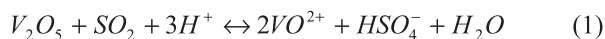
При вилуговуванні ВБК з відновниками у кислому середовищі легко досягається кількісне вилучення  $V^{+4}$  у вигляді добре розчинних сполук ванаділу. Основа каталізатору легко відмивається від залишкових кількостей ванадію, іонів домішок та солей промоторів.

Лужне вилуговування дозволяє досягти вилучення ванадію на 85 % та головне – відокремити його від сполук заліза, але супроводжується переходом в розчин сполук кремнієвої кислоти, які на стадіях осадження гідролізують та забруднюють продукт осадження, погіршують фільтрування та промивання осаду.

Серед перерахованих методів відновне вилуговування є найменш чутливим до складу ВБК і забезпечує максимальні вилучення цінних компонентів в розчин. Крім того, при використанні таких відновників, як сірчистий ангідрид ( $SO_2$ ), гідразин ( $N_2H_4$ ),  $H_2C_2O_4$  тощо, зміни іонного складу розчинів є мінімальними, що сприяє спрощенню подальших операцій утилізації окремих компонентів контактної маси.

Виходячи з економіки процесу, найбільш зручним реагентом-відновником для вилуговування ванадію є сірчистий ангідрид.

Дані щодо взаємодії  $V_2O_5$  зі сполуками сірчистої кислоти приведені в роботі [13]. У загальній формі при низьких рН реакція має вигляд ( $K_{\text{рівн.25}^\circ\text{C}} = 9.47 \cdot 10^{28}$ ):



Показано, що в діапазоні рН = 0,5–1,5 та температурах 30–90 °С відновлення  $V_2O_5$ , що не містить нерозчинних домішок, відбувається з кінетичним контролем, а зменшення рН розчину від 1,5 до 0,5 прискорює вилуговування в 4,6 рази.

У ВБК ванадій знаходиться в формі піросульфатованадатів лужних металів ( $Me^1_2S_2O_7 \cdot V_2O_5$ ), які мають більш високу реакційну здатність порівняно з  $V_2O_5$ . Це має сприяти зменшенню кінетичних обмежень. Натомість, наявність у вихідній сировині значної кількості домішок може призводити до погіршення показників вилуговування за рахунок дифузійних опорів.

В залежності від складу та кислотності розчинів вилуговування, ступеня окиснення ванадію, його вилучення досягають шляхом осадження декаванадієвої кислоти ( $V_2O_5 \cdot xH_2O$ ) або її солей [14], осадження метаванадату амонію ( $NH_4VO_3$ ) [15], іонного обміну [16] або екстракції [17–18].

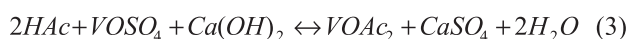
Для вирішення задач комплексної утилізації компонентів ВБК значні переваги має екстракційне вилучення  $V^{+4}$  розчинами ди-2-етилгексилфлсфорної кислоти (Д2ЕГФК) у гасі. За 3–4 стадії екстракції із слабокислих (рН = 2) розчинів, з початковою концентрацією 2–3 г/л, ванадій вилучається на 98–99 % згідно рівняння [18]:



Основним ускладненням для екстракційного вилучення ванадію з розчинів вилуговування ВБК є його висока концентрація (6–12 г/л). В процесі екстракції відбувається сильне закислення таких розчинів (реакція 2), падає ступінь вилучення та зростає залишкова концентрація ванадію в рафінатах [23]. Підвищити стартову кислотність розчинів до значень рН > 2,5 не дозволяє гідроліз сульфату ванаділу ( $VOSO_4$ ), який утворює осад гідроксиду ( $VO(OH)_2$ ), що призводить до емульгування водно-органічної суміші. Поряд з необхідністю корегувати кислотність перед екстракцією, з'являється необхідність нейтралізації кислоти в рафінатах першої стадії екстракції. Безпосереднє здійснення таких операцій, так само як використання у якості екстрагентів розчинів солей Д2ЕГФК у гасі, мають суттєві обмеження. Головним чином, це обмеження стосується внесення до розчинів вилуговування ВБК сторонніх катіонів натрію, чи амонію оскільки ці

домішки у подальшому істотно ускладнюють процеси утилізації солей промоторів. В свою чергу використання дорогих калієвих основ, сильно погіршує економіку процесу. Кращим варіантом є корегування кислотності розчинів вилугування вапном, іони кальцію якого в сульфатних системах утворюють осад і виводяться із розчину.

Зменшити кількість стадій екстракції та уникнути додаткових стадій фільтрування дозволяє внесення у розчини вилугування оцтової кислоти (HAc). При нейтралізації таких розчинів утворюються ацетатні похідні чотирьохвалентного ванадію, які за рахунок комплексоутворення мають вищу стійкість до гідролізу порівняно з вихідними сульфатами:



Більша стабільність ацетатів ванадію (VO(Ac)<sub>2</sub>) з одного боку, має забезпечити підвищення рН початку екстракції, а з іншого створює буферну систему, яка протидіятиме надмірному зростанню кислотності рафінату. Екстракція в цьому випадку здійснюється згідно рівняння:



При нейтралізації розчинів вилугування можливе співосадження разом з сульфатом кальцію гідроксиду ванадію. Як правило, перерозподіл іонів між розчином та твердою фазою в таких випадках залежить від складу розчину, його рН та природи осаду. Питання екстракції сполук V<sup>+4</sup> в літературі досліджено достатньо повно, питання ж нейтралізації технологічних розчинів, що містять чотирьохвалентний ванадій в присутності оцтової кислоти не досліджувалися і представляють інтерес для технологічної логістики процесу переробки ВВК.

Аналіз патентної та науково-технічної літератури дозволяє запропонувати технологічну схему, що може забезпечити комплексну переробку складових ВВК (рис. 1).

Основними стадіями цієї схеми є відновне вилугування ВВК у кислому середовищі, відокремлення нерозчинної основи каталізатору фільтруванням, нейтралізація вапняковим молоком розчинів після внесення в них оцтової кислоти або її солей, відокремлення твердих продуктів нейтралізації. Розчини нейтралізації направляють на екстракцію ванадію Д2ЕГФК, а одержані рафінати підлягають очищенню від домішок (As, Fe, Al) шляхом їх взаємодії з вапном до рН = 8–9. З очищеного рафінату, після упарювання та кристалізації, отримують сульфати лужних металів, а кубові залишки, що містять ацетати, повертають на стадію нейтралізації розчинів вилугування. Ванадій після кислотної реекстракції можливо виділяти з розчинів у вигляді дека ванадієвої кислоти або метаванадату амонію.

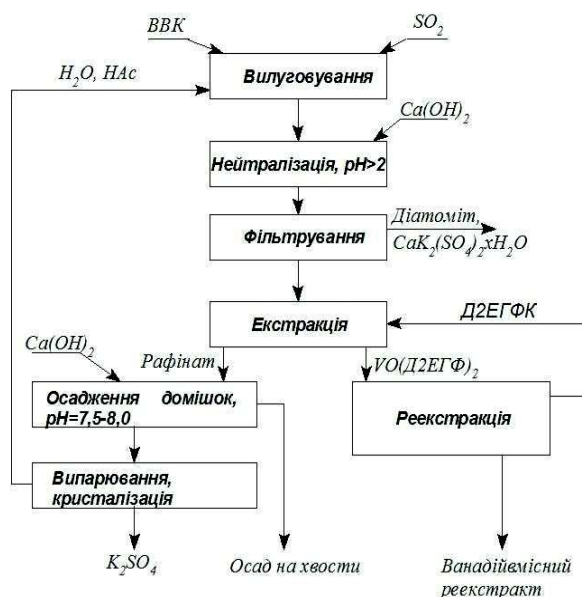


Рис. 1 – Технологічна схема переробки ВВК

### Цілі і завдання досліджень

В рамках досліджень по створенню комплексної технології утилізації всіх цінних компонентів ВВК, метою даної роботи було визначення умов процесу вилугування та підготовки отриманих розчинів до екстракційного вилучення ванадію.

Для досягнення цієї мети вирішувались наступні задачі:

- дослідження впливу початкової кислотності, температури, кількості відновника та тонини помелу на вилугування ванадію з ВВК;
- встановлення основних технологічних параметрів процесу відновного вилугування ВВК з використанням сірчистого ангідриду;
- встановлення раціональних параметрів процесу нейтралізації розчинів вилугування ванадію гідроксидом кальцію в присутності оцтової кислоти.

### Методика експерименту

В експериментах використовували реактиви кваліфікації не нижче „чда.” та дистильовану воду. Дослідження проводили з використанням якості сировини відпрацьованих ванадієвих каталізаторів марки СВД сірчанокислотного цеху ДП «Схід ГЗК» наступного складу (%): V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 6–7; K<sub>2</sub>O – 9–10; SiO<sub>2</sub> – 56–62; CaO – 2–3; Fe – 1,5–2; Al – 1,7–2,3; As – 0,1–0,25; SO<sub>3</sub> – 18–19; H<sub>2</sub>O – до 100.

Дослідження вилугування проводили на зразках ВВК, що звільняли від сторонніх включень, висушували при 120 °С до постійної маси, подрібнювали та відбирали фракції <0,1 мм, 0,16–0,25 мм, 0,25–0,8 мм. У якості відновника використовували сірчисту кислоту, яку отримували

шляхом попереднього насичення дистилату двоокисом сірки.

Операції вилуговування здійснювали у трьохгорлій колбі об'ємом 500 мл, з механічною мішалкою пропелерного типу, вал якої було обладнано торцевим ущільнювачем з метою герметизації установки. Частоту обертання валу мішалки змінювали в діапазоні 300–600 об/хв. Колбу розміщували у рідинному термостаті, що підтримував температуру  $\pm 0,1$  °С.

Ступінь вилучення ванадію в процесі вилуговування визначали шляхом відбору аліквоти суспензії, яку відфільтрували та аналізували вміст ванадію методом оксидиметричного титрування [19]. По завершенні вилуговування суспензію фільтрували, осад промивали дистильованою водою, просушували при 120 °С та визначали вміст ванадію в ньому.

Установка для дослідження процесу нейтралізації складалася з реактору об'ємом 250 мл та механічної мішалки з постійною частотою обертів – 300 об/хв. Всі дослідження проводили при 20 °С протягом двох годин. По завершенні нейтралізації відфільтрували осад, промивали його дистильованою водою та висушили при 120 °С протягом двох годин.

Електронні спектри поглинання (ЕСП) розчинів  $\text{VO}_2$  та  $\text{VOAc}_2$  одержували на приладі UV-5800 (PC).

Величину рН початку осадження гідроксиду ванадію визначали на установці, яка складалася з фотоколориметру КФК-2 обладнаного проточною кюветою з товщиною шару рідини 2,5 мм. Розчин зі склянки для титрування перистальтичним насосом безперервно прокачували через кювету фотоколориметру. Після внесення чергової порції титранту (0,5 М розчину NaOH) розчини витримували 10 хв до встановлення рівноваги, фіксували значення рН та оптичної густини при довжині хвилі 670 нм.

### Експериментальні результати

При внесенні подрібненого сухого каталізатора у воду відбувається розчинення та гідроліз складових каталізатору, в першу чергу легкорозчинних  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , та  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ , результатом цього є закислення розчину [20]. При обраному співвідношенні Т:Р = 1:6, рН розчину водного вилуговування до корегування та внесення відновника складав 1,75. На рис. 2 представлені дані вилуговування каталізатору при різних початковій кислотності.

Зменшення рН розчину призводить до зростання ступеня вилучення, однак протягом часу експерименту у використаному діапазоні кислотності повного вилучення ванадію не досягається. Витримування суспензій при рН = 0,7–1,1 протягом 24–48 год приводило до кількісного вилучення ванадію.

Збільшення температури (рис. 3) підвищує швидкість відновлення та ступінь вилучення ванадію.

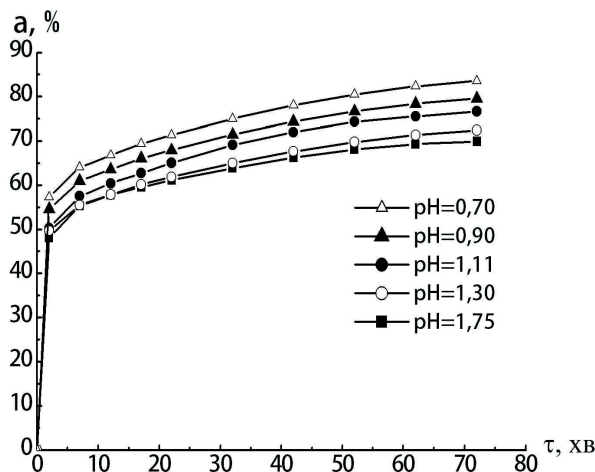


Рис. 2 – Залежність зміни ступеня вилучення ванадію від кислотності розчинів вилуговування у часі

Збільшення частоти обертів мішалки від 300 до 600 об/хв., так само як і внесення значного надлишку сірчистого газу по відношенню до ванадію (до 3 моль-екв), істотно не змінює хід кривих вилуговування. Визначення впливу розмірів зерен каталізатору на вилучення ванадію при початковому рН = 1,5, Т = 30 °С, Т:Р = 1:6 та надлишку відновника  $\nu(\text{SO}_2)/\nu(\text{V}) = 1,5$  проводили для фракцій 0,8–0,25 мм, 0,25–0,16 мм, < 0,1 мм вилучення ванадію після трьох годин вилуговування для них складає 72–74 %, 82–83,5 % та 89–91 % відповідно.

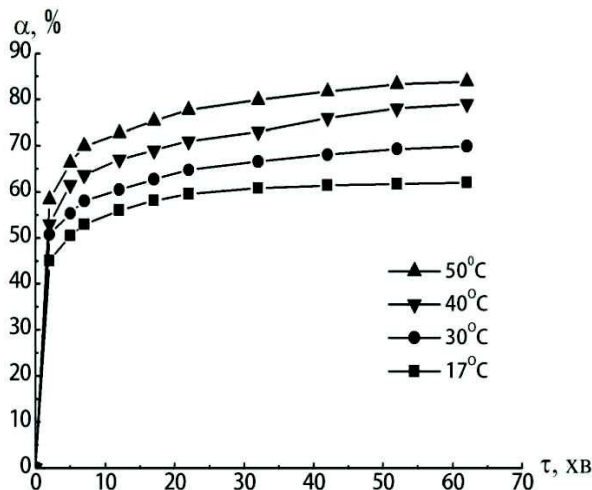


Рис. 3 – Залежність зміни ступеня вилучення ванадію від температури у часі

Форма одержаних кінетичних кривих, виражений вплив на швидкість та повноту проходження процесу розміру зерна каталізатору та початкової кислотності розчинів вилуговування, поряд з незначним впливом концентрації відновника та швидкості перемішування вказують на лімітування процесу дифузії іонів гідрогену в середину зерна та продуктів відновлення в об'єм розчину. Значний дифузійний опір при вилуговуванні матеріалу, який

має високий вміст добре розчинної солі та крупнопористу структуру носія може бути викликаний утворенням в зерні каталізатору об'ємних продуктів гідролізу іонів полівалентних металів домішок. Утворені нові конденсовані фази перешкоджають дифузії іону  $H^+$  у середину зерна.

З метою встановлення оптимальних умов проведення операції вилуговування було застосоване центральне композиційне планування (ЦКП). Вилуговування проводили протягом трьох годин для фракції ВВК < 0,1 мм при  $v(SO_2)/v(V) = 1,5$  моль–екв. Дані щодо впливу зазначених параметрів на ступінь вилучення ванадію представлені в табл. 1 та на рис. 4.

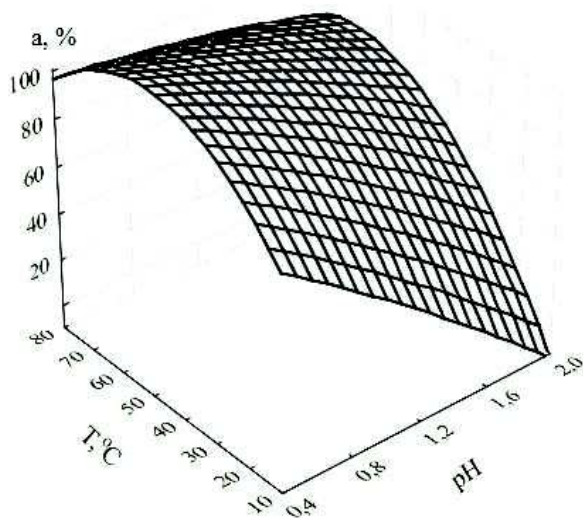


Рис. 4 – Залежність ступеня вилучення ванадію від кислотності та температури розчинів вилуговування

Таблиця 1 – ЦКП відновного вилуговування ванадію двоокисом сірки

Системи дослідів	pH	T, °C	Ступінь вилуговування (a), %
ПФЕ	1,6	66,5	85,72
	0,7	66,5	98,30
	1,6	25,5	23,67
	0,7	25,5	40,08
Досліди у «зіркових точках»	1,75	46	50,52
	0,5	46	86,74
	1,125	75	92,01
	1,125	17	40,05
Досліди в центрі плану	1,125	46	75,14
	1,125	46	75,17
	1,125	46	75,20
	1,125	46	74,95
	1,125	46	75,15

Згідно отриманих даних, повне вилучення ванадію досягається лише при достатньо високому рівні кислотності розчинів вилуговування при температурах нижче 40 °C. Підвищення температури до 50 °C дозволяє досягати 96–98 % вилучення ванадію вже при pH = 1,5.

Для запобігання непродуктивних витрат як самої сірчаної кислоти, так і основ на її подальшу нейтралізацію, бажано вести вилуговування при мінімальній кислотності.

Дослідження процесів нейтралізації продуктів вилуговування проводили на модельних розчинах з концентрацією  $V^{+4} = 10$  г/л та  $K_2SO_4 = 50$  г/л у які вносили визначені кількості НАс.

На рис. 5 представлені електронні спектри поглинання розчинів  $V^{+4}$  у присутності НАс при різних значеннях pH. Підвищення pH веде до збільшення фоновому поглинання, та появи спочатку плеча, а потім нової смуги поглинання при  $\lambda = 600$  нм, яку можна віднести на рахунок утворення ацетатного комплексу  $V^{+4}$ .

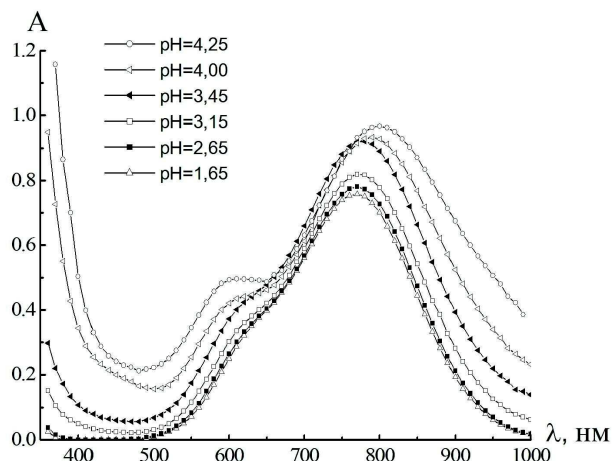


Рис. 5 – ЕСП розчинів сульфату ванадію в присутності оцтової кислоти

Вплив НАс на процес осадження  $VO(OH)_2$  представлено на рис. 6. Аналіз даних щодо зміни оптичної густини розчинів від pH дозволяє встановити умови початку гідролізу  $VOAc_2$ .

В розчинах, що не містять НАс осадження гідроксоформ ванадію починається при  $pH > 2,5$ . Після внесення двократного по відношенню до ванадію надлишку оцтової кислоти осадження  $VO(OH)_2$  відбувається при  $pH = 4-5$ .

При корегуванні кислотності розчинів вилуговування ванадію гідроксидом кальцію відбувається утворення осаду  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . У випадках, коли концентрація сульфату калію у розчині перевищує 3–6 % осаджуються також подвійні солі  $K_2SO_4 \cdot 5CaSO_4 \cdot H_2O$  та  $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ . Крім часткового зв'язування іонів калію цими сполуками, також можлива сорбція частини ванадію на поверхні новоутвореної твердої фази.

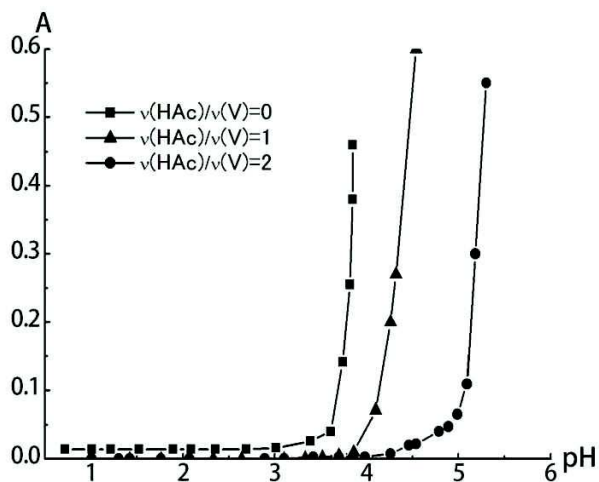


Рис. 6 – Залежність оптичної густини розчинів  $VOAc_2$  від рН

Для дослідження розподілу ванадію між рідкою та твердою фазами процесу нейтралізації, в модельні розчини вносили визначену кількість  $HAc$  та  $Ca(OH)_2$ , після встановлення рівноваги визначали рН суспензії та вміст ванадію в розчині та осаді.

Гідроксид кальцію вносили з урахуванням його кількості, що необхідна для зв'язування вільної кислоти (до рН = 2,5) та часткового або повного зв'язування  $V^{+4}$  у ацетатні похідні, при цьому орієнтувалися на кінцевий рівень рН у отриманій суспензії. Дані щодо початкових умов осадження, кількості ванадію, який сорбувався твердою фазою та кінцеві значення рН розчинів після їх нейтралізації приведені в табл. 2 і на рис. 7, 8.

Аналіз одержаних даних свідчить про те, що підвищення співвідношення  $v(HAc)/v(V)$  до 3 моль-екв дозволяє проводити процес нейтралізації до рН = 4,0 без втрат ванадію.

Таблиця 2 – ЦКП нейтралізації розчинів сульфату ванаділу в присутності оцтової кислоти

Системи дослідів	$v(Ca(OH)_2)/v(V)$	$v(HAc)/v(V)$	W(V), %	рН
ПФЕ	1,2	2	4,27	4,55
	0,7	2	0	3,80
	1,2	1	22,32	4,87
	0,7	1	12,47	3,93
Досліди у «зіркових точках»	1,69	1,5	39,79	3,49
	0,413	1,5	0	3,12
	0,95	2,82	0	4,04
	0,95	0,59	23,04	4,63
Досліди в центрі плану	0,95	1,5	1,89	4,02
	0,95	1,5	1,83	4,05
	0,95	1,5	1,92	4,00
	0,95	1,5	1,83	4,01
	0,95	1,5	1,98	4,05

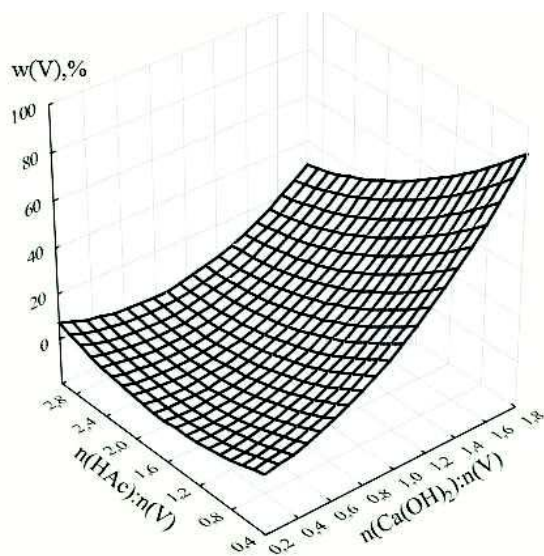


Рис. 7 – Залежність кількості  $V^{+4}$ , що осаджується від кількості  $HAc$  та  $Ca(OH)_2$

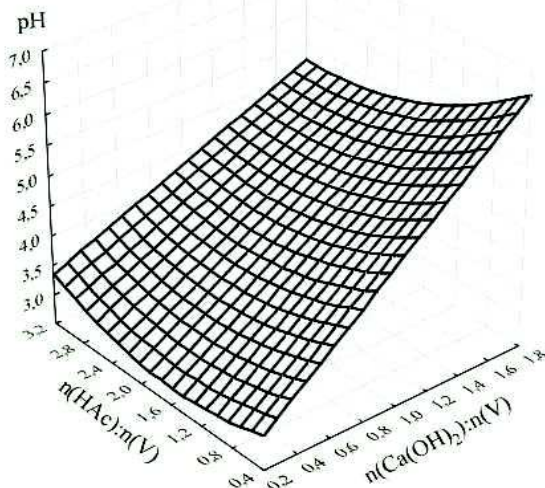


Рис. 8 – Залежність рН ванадійвмісних розчинів, від кількості  $HAc$  та  $Ca(OH)_2$

Перевірка рішення на реальних розчинах вилуговування ВВК складу, г/л:  $V^{+4}$  – 6,7;  $K_2SO_4$  – 54,5,  $Fe^{3+}$  – 2,5,  $Al^{3+}$  – 3,2,  $As^{3+}$  – 0,19, показала, що за умови повного відновлення іонів  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  внесенні 40–60 г/л оцтової кислоти та нейтралізації надлишкової кислотності гідроксидом кальцію до рН = 4 зв'язування ванадію твердою фазою, не відбувається.

Подальше екстрагування ванадію із підготовлених зазначеним чином розчинів дозволяє вилучити 99,2 % ванадію за чотири стадії змішування-відстоювання при співвідношенні водної та органічної ( $V_v:V_o$ ) = 1:1 розчинами 15 % Д2ЕГФК у гасі.

## Висновки

Проведено дослідження впливу початкової кислотності, температури, кількості відновника та тонини помелу ВВК на ступінь вилучення ванадію при відновному вилуговуванні його двоокисом сірки в слабокислому середовищі;

Встановленні основні технологічні параметри процесу відновного вилуговування ВВК з використанням сірчистого ангідриду: при відновленні сірчистим газом у слабокислому середовищі повне вилучення ванадію досягається при рН = 1,5 та температурі 50 °С; зі зменшенням температури необхідно підвищувати кислотність розчинів.

Визначені раціональні параметри процесу нейтралізації розчинів вилуговування ванадію гідроксидом кальцію в присутності оцтової кислоти, встановлено, що підвищення співвідношення  $\nu(\text{HAc})/\nu(\text{V})$  до 3 моль-екв дозволяє проводити процес нейтралізації до рН = 4,0 без втрат ванадію.

## Список літератури:

1. **Трегубенко, Г. Н.** Перспективные технологии производства ванадия в Украине / **Г. Н. Трегубенко, Г. А. Поляков, М. В. Кутина, Д. В. Лелеко.** // *МЕТАЛУРГИЯ.* – 2014. – № 2. – С. 1–5.
2. **Колобов, Г. А.** Переработка вторичного ванадийсодержащего сырья / **Г. А. Колобов, С. Г. Грищенко.** // *Металлургическая и горнорудная промышленность.* – 2012. – Т. 272, № 1. – С. 75–77.
3. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th edition.* – 1994. – № A25. – P. 644–647.
4. **Lozano L. J.** Leaching of vanadium from spent sulphuric acid catalysts / **L. J. Lozano, D. Juan.** // *Minerals Engineering.* – 2001. – № 5. – P. 543–546.
5. **Fu-Ming, L.** Reforming catalyst made from the metals recovered from spent atmospheric resid desulfurization catalyst / **L. Fu-Ming, D. Ronald, Knudsen, [et al.]** // *Ind. Eng. Chem.* – 1992. – № 31. – P. 487–490.
6. **Mazurek, K.** Removal of vanadium, potassium and iron from spent vanadium catalyst by leaching with citric acid at atmospheric pressure / **K. Mazurek.** // *Pol. J. Chem. Tech.* 2014. – № 1. – P. 59–62.
7. **Курбатова, Л. Д.** Комплексы ванадия в растворах серной кислоты / **Л. Д. Курбатова, Д. И. Курбатов.** // *ЖНХ.* – 2006. – Т. 51, № 5. – С. 908–910.
8. **Ognyanova, A.** Metal extraction from spent sulfuric acid catalyst Through Alkaline And Acidic Leaching / **A. Ognyanova, A. T. Ozturk, I. De Michelis, [et al.]** // *Hydrometallurgy.* – 2009. – № 100. – P. 20–28.
9. **Koksalova, P.** Reprocessing of spent catalysts from the production of sulfuric acid / **P. Koksalova, M. Mrnka.** // *Chemicky Prumisl.* – 1994. – № 6. – P. 182–186.
10. **Mohanty, P. C.** Recovery of vanadium from spent catalyst / **J. Mohanty, R. C. Rath, I. N. Bhattacharya, [et al.]** // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy.* – 2011. – № 1. – P. 56–60.
11. **Кукурузенко, К. І.** Вилучення ванадію з відпрацьованих каталізаторів синтезу сірчаної кислоти / **К. І. Кукурузенко, А. Ю. Нікіфорова, О. О. Пасенко [та ін.]** // *ВХХТ.* – 2014. – № 3. – С. 84–88.
12. **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. – Т. 6, № 1. – С. 16–1.
13. **Tavakolikhaleedi, M.** Vanadium: leaching and solvent extraction: Diss PhD / **Tavakolikhaleedi Mohammadreza.** – Vancouver, 2014. – 165 p.
14. **Khorfan, S.** Recovery of vanadium pentoxide from spent catalyst used in the manufacture of sulphuric acid / **S. Khorfan, A. Wahoud, Y. Reda.** // *Periodica Polytechnica Ser. Chem. Eng.* – 2001. – №45. – P. 131–137.
15. **Kozlov, V. A.** Chemical principles of a technology for making pure vanadium pentoxide / **V. A. Kozlov, A. E. Demidov.** // *Metallurgist.* – 2000. – № 44. – P. 7–8.
16. **Zeng, L.** Study on separation of vanadium from ammonium molybdate solution by ion exchange / **L. Zeng, L. S. Xiao, Q. G. Li, [et al.]** // *Rare Metal and Hard Alloy.* – 2006. – № 37. – P. 1–4.
17. **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 Extract. Ion Exchange* 19. – 2001. – № 4. – P. 659–676.
18. **Moussa, A.** Solvent extraction of vanadium (IV) with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and tributyl phosphate / **A. Moussa, S. Habib, A. Safaa.** // *Periodica Polytechnica.* – 2008. – № 51. – P. 29–33.
19. **Vogel, A. I.** Quantitative Inorganic Analysis / **Vogel A. I.** – New York: John Wiley and Sons Inc, 1989. – 646 p.
20. **Liang, C.** Precipitation of crystallized hydrated iron (III) vanadate from industrial vanadium leaching solution / **C. Liang, L. Fengqiang, L. Dabiao.** // *Hydrometallurgy.* – 2011. – № 105. – P. 229–233.

## Bibliography (transliterated):

1. **Tregubenko, G. N., Poljakov, G. A., Kutina, M. V., Leleko, D. V.** Perspektivnye tehnologii proizvodstva vanadija v Ukraine. *Metallurgij*, 2014, 2, 1–5.
2. **Kolobov, G. A., Grishhenko, S. G.** Pererabotka vtorichnogo vanadijsoderzhashhego syr'ja. *Metallurgicheskaja i gornorudnaja promyshlennost*, 2012, 272(1), 75–77.
3. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th edition.* 1994, A25, 644–647.
4. **Lozano, L., D. Juan, D.** Leaching Of Vanadium From Spent Sulphuric Acid Catalys. *Minerals Engineering*, 2001, 14(5), 543–546.
5. **Fu-Ming, L.** et al. Reforming Catalyst Made from the Metals Recovered from Spent Atmospheric Resid Desulfurization Catalyst. *Ind. Eng. Chem.*, 1992, 31, 487–490.
6. **Mazurek, K.** "Removal of vanadium, potassium and iron from spent vanadium catalyst by leaching with citric acid at atmospheric pressure". *Pol. J. Chem. Tech.*, 2014, 16(1), 59–62.
7. **Kurbatova, L. D., Kurbatov, D. I.** Kompleksy vanadija v rastvorah sernoj kisloty. *ZhNH*, 2006, 51(5), 908–910.
8. **Ognyanova, A., et al.** Metal extraction from spent sulfuric acid catalyst Through Alkaline And Acidic Leaching. *Hydrometallurgy*, 2009, 100, 20–28.
9. **Koksalova, P., Mrnka, M.** Reprocessing of spent catalysts from the production of sulfuric acid. *Chemicky Prumisl*, 1994, 44(6), 182 – 186.
10. **Mohanty, et al.** Recovery of vanadium from spent catalyst. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2001, 120(1), 56–60.

11. **Kukuruzenko, K. I., Nikiforova, A. Yu., Pasenko, O. O., Kozhura, O. V.** Vyluchennya vanadiyu z vidprats'ovanykh katalizatoriv syntezu sirchanoyi kysloty. *VKhKhT*, 2014, **3**, 84–88.
12. **Nikiforova A. Yu., Kozhura, O. V., Pasenko, O. O.** Vplyv peroksydu vodnyu na kyslotne vyluhovuvannya vanadiyu z vidprats'ovanykh katalizatoriv. *Vostochno-Evropeyskyi zhurnal peredovikh tekhnolohyy*, 2015, **6**(1), 16–21.
13. **Tavakolikhaleidi, M.** *Vanadium: leaching and solvent extraction. Diss PhD.* The University Of British Columbia, 2014.
14. **Khorfan, S. et al.** Recovery Of Vanadium Pentoxide From Spent Catalyst Used In The Manufacture Of Sulphuric Acid. *Periodica Polytechnica: Ser. Chem. Eng.* 2001, **45**(2), 131–137.
15. **Kozlov, V. A., Demidov, A. E.** Chemical principles of a technology for making pure vanadium pentoxide. *Metallurgist*, 2000, **44**, 7–8.
16. **Zeng L. et al.** Study on separation of vanadium from ammonium molybdate solution by ion exchange. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2006, **2**, 1–4.
17. **Lozano, L. J., Juan, D.** Solvent extraction of polyvanadates from sulphate solutions by Primene 81R. Its application to the recovery of vanadium from spent sulphuric acid catalysts leaching solutions. *Solvent Extract. Ion Exchange*, 2001, **19**(4), 659–676.
18. **Moussa, A., Habib, S., Safaa, A.** Solvent extraction of Vanadium (IV) with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and tributyl phosphate. *Periodica Polytechnica*, 2008, **51**, 29–33.
19. **Vogel, A. I.**, 1989. *Quantitative Inorganic Analysis, 5th ed.* New York: John Wiley and Sons Inc, 1989.
20. **Liang, C.** Precipitation of crystallized hydrated iron (III) vanadate from industrial vanadium leaching solution. *Hydrometallurgy*, 2011, **105**, 229–233.

#### Відомості про авторів (About authors)

**Нікіфорова Анна Юрївна** – Український державний хіміко-технологічний університет, аспірант кафедри технології неорганічних речовин і екології, м Дніпропетровськ; тел.: (066) 405-1088; e-mail: nikiforova\_anna@yahoo.com.

**Nikiforova Anna Yurevna** – Ukrainian State University of Chemical Technology, PhD student at the Department of Inorganic Substances Technology and Ecology, Dnepropetrovsk; tel.: 066-405-1088; e-mail: nikiforova\_anna@yahoo.com.

**Кожура Олег Вікторович** – кандидат хімічних наук, Український державний хіміко-технологічний університет, доцент кафедри технології неорганічних речовин і екології, м Дніпропетровськ; тел.: (067) 945-15-51; e-mail: kozhuraoleg@gmail.com.

**Kozhura Oleg Viktorovich** – candidate of chemical sciences, Ukrainian State University of Chemical Technology, associate professor at the Department of Inorganic Substances Technology and Ecology, Dnepropetrovsk; tel.: (067) 945-15-51; e-mail: kozhuraoleg@gmail.com.

**Пасенко Олександр Олександрович** – кандидат технічних наук, Український державний хіміко-технологічний університет, доцент кафедри технології неорганічних речовин і екології, м Дніпропетровськ; тел.: (0562) 46-63-51; e-mail: zirconia@ukr.net.

**Pasenko Olexandr Olexandrovich** – candidate of technical sciences, Ukrainian State University of Chemical Technology, associate professor at the Department of Inorganic Substances Technology and Ecology, Dnepropetrovsk; tel.: (0562) 46-63-51; e-mail: zirconia@ukr.net.

*Будь ласка посилайтесь на цю статтю наступним чином:*

**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.* – Харків: НТУ «ХПІ». – 2015. – № 62 (1171). – С. 131 - 138. – ISSN 2079-5459.

*Please cite this article as:*

**Nikiforova, A. Y., Kozhura, O. V., Pasenko, O. O.** Extraction of vanadium and alkali metals in the processing of spent catalysts. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2015, **62** (1171), 131 - 138, ISSN 2079-5459.

*Пожалуйста ссылайтесь на эту статью следующим образом:*

**Никифорова, А. Ю.** Удаление ванадия и сульфата щелочных металлов при переработке отработанных катализаторов / **А. Ю. Никифорова, О. В. Кожура, А. А. Пасенко** // *Вестник НТУ «ХПИ», Серия: Новые решения в современных технологиях.* – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2015. – № 62 (1171). – С. 131 - 138. – ISSN 2079-5459

**АННОТАЦІЯ** Предложена технологическая схема переработки отработанных ванадиевых катализаторов синтеза серной кислоты. Определены кинетические характеристики восстановительного выщелачивания ванадия диоксидом серы при низкой кислотности растворов, установлены технологические параметры максимального извлечения ванадия в растворы. Подготовку растворов выщелачивания к экстракционному извлечению ванадия предложено осуществлять путем нейтрализации их известью в присутствии уксусной кислоты. Исследовано распределение ванадия между раствором и твердой фазой на стадии нейтрализации, определены технологические параметры этого процесса.

**Ключевые слова:** ванадий, отработанный катализатор, выщелачивание, диоксид серы, нейтрализация, кальция гидроксид.

*Надійшла (received) 11.12.2015*