

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский государственный лесотехнический университет»

На правах рукописи

ОРДИНАРЦЕВ Денис Павлович

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОКСОСОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ ИЗ ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫМИ
СОРБЕНТАМИ**

05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
д-р хим. наук, проф., Свиридов
Владислав Владимирович

Екатеринбург – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
1.1 Применение ванадия.....	11
1.2 Источники получения ванадия.....	12
1.3 Формы нахождения ванадия, молибдена и вольфрама в водных растворах.....	14
1.4 Технология извлечения ванадия из руды.....	17
1.5 Методы извлечения ванадия из водных растворов.....	18
1.6 Слоистые алюмосиликатные сорбенты.....	24
1.7 Возможности модификации и интеркаляции слоистых алюмосиликатных сорбентов.....	26
Заключение.....	29
Глава 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНТМОРИЛЛОНИТНЫХ СОРБЕНТОВ	31
2.1 Объекты исследования.....	31
2.2 Физико-химические свойства модифицированного ММ	38
Глава 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИИ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ	46
3.1 Адсорбция полиоксосоединений V, Mo и W на модифицированном ММ.....	46
3.2 Адсорбция соединений ванадия на модифицированном углеродсодержащем сорбенте.....	58
Глава 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНАДИЯ.....	65
4.1 Извлечение соединений ванадия из концентрированных растворов методом микрофлотации с высокодисперсным носителем (ММ)	65

4.1.1	Диаграммы состояния соединений ванадия с КПАВ-собирателем в водных растворах.....	65
4.1.2	Закономерности коагуляции частиц дисперсной фазы ММ в присутствии соединений ванадия	72
4.1.3	Кинетика микрофлотации	76
4.2	Извлечение соединений ванадия из разбавленных растворов на пористой загрузке с высокодисперсным носителем (ММ).....	82
Глава 5.	ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ. ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНЕЧНОГО ПРОДУКТА.....	92
5.1	Технологическая схема и последовательность технологических операций.....	92
5.2	Получение конечного продукта - пентоксида ванадия.....	95
5.3	Технико-экономические расчеты рентабельности извлечения ванадия на примере хвостовых растворов ОАО «ЧусМЗ».....	101
	Выводы.....	107
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	109
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	110

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Основной потребитель ванадия – черная металлургия, где его используют как легирующий элемент для выплавки специальных сортов сталей. Ванадий получают восстановлением пентоксида ванадия, который в свою очередь нашел широкое применение в производстве феррованадиевых сплавов, катализаторов для производства серной кислоты, и крупнотоннажного органического синтеза, а также как компонент стекол и люминофоров.

Основной промышленный источник получения ванадия — железные и титанованадиевые руды, содержащие ванадий как примесь. С помощью этого источника удастся покрыть большую часть мировой потребности в ванадиевой продукции. Ванадиевые шлаки и концентраты получают, как правило, пирометаллургическим способом, а более чистый пентоксид ванадия — гидрометаллургическим.

При концентрации ванадия в растворе более $20 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, используют метод гидролитического осаждения в кислой среде, в виде нерастворимых поликислот. В состав твердой фазы при этом, входят присутствующие в растворе примеси Na, Ca, Mg, Cr, Ti, Si, Mn, Fe, P в количестве 4-12 мас.%. Для получения товарного продукта – пентоксида ванадия в дальнейшем требуется дополнительное использование дорогостоящих технологических операций. Другим недостатком этого метода является достаточно высокое содержание ($0,1\text{-}0,4 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$) соединений ванадия в растворе после гидролитического осаждения, что создает проблемы экологического характера при сбросе растворов в природную среду. Предельно допустимая концентрация, согласно гигиеническому нормативу ГН 2.1.5.689-98, не должна превышать $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, что в большинстве случаев не выполняется при очистке сточных вод известкованием. Использование вместо известкования преимущественно сорбционных методов с применением анионитов АК-22, АВ-16Т, АВ-17, ЭДЭ-10П, АМ-п, также наталкивается на ряд трудностей, связанных,

в первую очередь, с низкой производительностью процесса, невысокой сорбционной емкостью, дороговизной сорбентов и с их утилизацией.

Из изложенного следует, что разработка новых высокоэффективных технологий извлечения соединений ванадия из кислых растворов является в настоящее время актуальной задачей. В основу диссертационной работы положена технология извлечения ванадия из технологических растворов с применением новых модифицированных высокодисперсных слоистых алюмосиликатных сорбентов.

Степень разработанности темы

Существует ряд работ по извлечению ванадия из сточных вод и гидрометаллургических растворов на анионитах АК-22, АВ-16Т, АВ-17, ЭДЭ-10П, АМ-п. По данной технологии проведены лабораторные исследования и предложена схема извлечения ванадия из отработанных катализаторов, имеются патенты РФ на изобретение.

Существуют работы по использованию в качестве адсорбентов, различных природных алюмосиликатов для извлечения ионов металлов из растворов. Среди них все больший интерес представляют высокодисперсные слоистые алюмосиликаты, которые применяют для извлечения меди, никеля, цинка, стронция, индия и ряда других металлов. Изучены структурные характеристики природных слоистых алюмосиликатов и их взаимодействие с различными по полярности растворителями. Сведения по использованию слоистых алюмосиликатов для извлечения соединений ванадия до начала наших исследований в литературе отсутствовали.

Цель работы

Разработка научно-обоснованной сорбционной технологии извлечения ванадия из технологических растворов и промышленных сточных вод, с

использованием в качестве адсорбентов модифицированных слоистых алюмосиликатов.

Задачи исследования:

- Изучить физико-химические свойства сорбента оксосоединений ванадия, на основе модифицированных алюмосиликатов.
- Изучить закономерности адсорбции соединений ванадия на модифицированном монтмориллоните (ММ).
- Изучить закономерности адсорбции ванадия на пористой загрузке с коллоидным носителем (ММ).
- Разработать методы извлечения ванадия из растворов с различной исходной концентрацией.

Научная новизна и теоретическая значимость

Впервые получены следующие научные результаты, лежащие в основе разработанных технологий:

1. Методом интеркаляционного синтеза впервые получен сорбент на основе монтмориллонита (интеркалята) и хлорида дидецилдиметиламмония (прекурсора), обладающие высокими адсорбционными свойствами по отношению к оксоанионам $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$, $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$, $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$, VO_3^- .

2. Изучены физико-химические свойства сорбента (структура, заряд поверхностных слоев, адсорбционная активность). Установлена способность интеркалированных ММ к самопроизвольному диспергированию и деформации в водной среде (расстояние между структурными слоями меняется от 1,5 до 6 нм.). Показано, что в результате интеркаляционного синтеза ζ -потенциал сорбента меняет свой знак и величину (от -91 до +196 мВ). Получена высокая сорбционная емкость для оксосоединений V, Mo и W – 1,65; 1,96; 1,21 ммоль·г⁻¹ соответственно.

3. Показано, что характер взаимодействия КПАВ с оксосоединениями ванадия сводится к ионообменному механизму с образованием малорастворимых ионных ассоциатов в стехиометрическом соотношении 2:1.

4. Установлено, что характер взаимодействия оксоанионов ванадия с положительно заряженными активными центрами сорбента также обусловлен образованием ионных ассоциатов и не сопровождается энергетическими затруднениями (равновесные значения предельной емкости достигается в течение 13-15 минут). Показано, что наибольшее извлечение оксосоединений ванадия достигается в области значений pH 3,4-4,5 при протекании физической адсорбции. ($\Delta H = -4,36$ кДж·моль⁻¹). Определено, что основной вклад в адсорбцию вносит структурная составляющая ($\Delta S = 18,47$ кДж·моль⁻¹), что связано с разупорядочением растворителя в межслоевом пространстве сорбента.

5. Определены параметры адсорбции оксосоединений ванадия на загрузке с сульфатной целлюлозой с коллоидным носителем - модифицированным ММ в динамическом режиме (ДООЕ – 119,3 мг·г⁻¹, СООЕ – 116,4 мг·г⁻¹ ПОЕ – 235,7 мг·г⁻¹).

6. Установлены научно-обоснованные оптимальные условия извлечения ванадия из растворов с высокой концентрацией методом ионно-осадительной флотации с использованием в качестве собирателя хлорида дидецилдиметиламмония.

7. Дано научное обоснование методу извлечения соединений ванадия на пористой сульфат-целлюлозной загрузке с коллоидным носителем - модифицированным ММ.

Практическая значимость работы

Научно обоснованы и разработаны технологии извлечения ванадия из растворов выщелачивания и хвостовых растворов.

Достигнута более высокая степень извлечения ванадия (96-97 мас. %) из технологических растворов по сравнению с традиционными технологическими методами в широком диапазоне исходных концентраций. При очистке хвостовых

растворов достигаются величины остаточных концентраций ванадия и марганца ниже установленных значений ПДК.

Использование ионно-осадительной флотации с коллоидным носителем ММ позволяет достичь высокой селективности по сравнению с известными технологиями (содержание примесей в конечном продукте - пентоксиде ванадия составляет не более 1 мас. %).

Определен состав пористой твердофазной загрузки на основе сульфатной целлюлозы и полиакриламида с равномерно распределенным в ней коллоидным носителем – модифицированным ММ. Использование модифицированного ММ в качестве коллоидного носителя, позволяет достичь более высокой линейной скорости потока до $8-16 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ по сравнению с линейными скоростями адсорбции на известных анионитах (менее $5 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$) а также обеспечить более высокую сорбционную емкость $1,6 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ (по сравнению с анионитами $0,51 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$).

Установлена возможность увеличения времени работы коллоидного носителя (количества адсорбционных циклов) за счет периодической подпитки носителя небольшим количеством раствора модификатора. В ходе этой технологической операции происходит «подзарядка» адсорбционных слоев ММ, т.е. увеличение поверхностного заряда и восстановление прежних адсорбционных свойств.

Разработана принципиальная технологическая схема извлечения соединений ванадия из растворов выщелачивания и хвостовых растворов. Показана возможность, получения диоксида марганца (наряду с пентоксидом ванадия) на стадии очистки хвостовых растворов.

Методология и методы исследования

Методологической основой исследования является комплексный подход к изучению физико-химических свойств синтезированных сорбентов, их сорбционного взаимодействия с ванадат-ионами, в статическом и динамическом режимах.

Использованы методы статистической обработки данных, математического моделирования специализированные программы для обработки данных экспериментов (Origin 8.0, AnalysisStation) и построения структур веществ (ChemOffice).

При исследовании исходных материалов, параметров процесса и физико-химических свойств использовали современные метода анализа: инфракрасная спектроскопия (прибор Nicolet 6700 метод НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения)), рентгенофазовый анализ (дифрактометр Shimadzu XRD 7000, Cu-K α , графитовый монохроматор, Bruker AXS Advance, Cu-K α), электронная сканирующая микроскопия (JEOL JSM-6390 LA (SEM)), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (Optima 4300DV), измерение ζ -потенциала проводили методом электрофореза.

Положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Физико-химические свойства адсорбентов на основе слоистых алюмосиликатов для извлечения оксосоединений металлов.
2. Адсорбция оксосоединений ванадия на поверхности высокодисперсного модифицированного монтмориллонита(ММ).
3. Адсорбционное извлечение оксосоединений ванадия на пористой загрузке, активированной высокодисперсным модифицированным ММ в динамическом режиме.
4. Технологии извлечения оксосоединений ванадия из технологических растворов и промышленных сточных вод.

Достоверность научных результатов

Экспериментальная работа проводилась на высококачественном, сертифицированном оборудовании с применением новейших методов анализа. Результаты экспериментов хорошо согласуются с литературными данными и теоретическими расчетами, полученными для данных систем. При изучении

сорбционных процессов использовались как модельные растворы, так и технологические растворы. Обработка результатов экспериментов проводилась с применением методов математической статистики и систематизации экспериментальных данных.

Личный вклад автора

Планирование работы, проведение теоретических и экспериментальных исследований, обработка результатов экспериментов. Научно-теоретический анализ полученных экспериментальных результатов, их использование для разработки технологических процессов. Подготовка рукописей и статей в научные журналы, выступления на российских и международных конгрессах и выставках. Проведение технико-экономического обоснование предложенной технологии.

Апробация работы

Результаты экспериментов и исследований были представлены в виде тезисов и сообщений на VII Всероссийской научно-технической конференции «Научное творчество молодежи – России», 2012 г., на XII Международном научно-практическом симпозиум и выставке «Чистая вода России» 2013 г., на XXIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» 2013 г, на X международном конкурсе научно-исследовательских проектов молодых ученых «Eurasia GREEN», 2013 г.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 9 работ, из них 4 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, 1 патент РФ на изобретение, 1 статья в технологическом журнале, и 3 тезиса докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Структура и объем работы

Всего в работе содержится: 122 страницы, 54 рисунка, 15 таблиц, 117 наименований цитируемой литературы.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Применение ванадия

Основной потребитель ванадия – черная металлургия, где его используют как легирующий элемент для выплавки специальных сортов сталей[1]. Даже небольшие добавки ванадия существенно повышают прочность стали, уменьшают размер зерна, снижают склонность стали к перегреву, улучшают свариваемость и многие другие физико-механические, технологические и эксплуатационные свойства [2,3]. Ванадий получают восстановлением пентоксида ванадия, который в свою очередь нашел широкое применение в производстве феррованадиевых сплавов[4,5], катализаторов для производства серной кислоты, катализаторов для крупнотоннажного органического синтеза[6], как компонент стекол и люминофоров [7]. В зависимости от области применения требования к чистоте пентоксида ванадия значительно отличаются. Например, для выплавки определенных сортов стали допускается наличие до 2% марганца в составе продукта[8], а для производства люминофоров используют только сверхчистый пентоксид ванадия (степень чистоты 99,999%). В зависимости от исходного сырья и технологии извлечения ванадия, качественный и количественный состав примесей, входящих в конечный продукт - пентоксид ванадия, может сильно отличаться. В табл. 1.1 приведены примеры, составов пентоксида ванадия различных предприятий-производителей.

Таблица 1.1 – Состав пентоксида ванадия различных производителей [2]

Компонент	ОАО «ЧусМЗ»	ОАО «Ванадий-Тула»		ОАО «Уралпред мет»	Китай	Германия	США
	Тех.	Тех.	Повыш. Качество	Люмин.	China metalurgical impex CO	IFE	Stratcor
V ₂ O ₅	82,0	92	93,5-95	99,8	98,0	99,5	99,9
V ₂ O ₄	-	-	-	0,2	-	-	0,1
Fe	5-6	2,0	-	<0,001	0,3	0,3	0,002
Mo	-	-	-	<0,001	-	-	0,002
Cr	0,55	0,2	-	-	-	-	0,02
Si	1,0	0,4	-	<0,001	0,25	0,4	0,004
Mn	1,0-1,5	2,5-3,0	0,8-2,0	0,00005	-	-	-
S	-	-	-	-	0,03	0,02	-
As	-	-	-	-	0,02	0,01	0,001
P	0,04	0,02	-	-	0,05	0,015	0,005
Ca	0,6	0,7	-	-	-	0,3	-
Cl	-	-	-	<0,01	-	-	-

Из табл. 1.1 следует, что чистота пентоксида ванадия зависит от требований потребителя, а качественный и количественный состав примесей – от исходного сырья и методов получения пентоксида ванадия. Разработка более совершенных технологий извлечения пентоксида ванадия и поиск альтернативных источников его получения должны приводить к расширению сферы его применения и к повышению качества продукции, выпускаемой на его основе.

1.2 Источники получения ванадия

Основной промышленный источник получения ванадия — железные и титанованадиевые руды, содержащие ванадий как примесь. С помощью этого источника удастся покрыть большую часть мировой потребности в ванадиевой

продукции [9]. Ванадиевые шлаки и концентраты получают, как правило, пирометаллургическим способом, а более чистый пентоксид ванадия – гидрометаллургическим способом. Сложности при выделении ванадия из растворов состоят в следующем: во-первых, ванадий необходимо селективно отделить от сопутствующих ионов металлов, которые переходят в раствор при кислотном вскрытии рудного сырья или выщелачивании. Во-вторых, ванадий образует большое количество разнообразных соединений, в зависимости от концентрации и кислотности среды[10,11].

Кроме рудного сырья для получения пентоксида ванадия используют и техногенные источники. Известны технологии получения ванадия из попутных продуктов и отходов нефтеперерабатывающей промышленности[12], из отходов от сжигания нефтяного топлива на энергетических установках, из отработанных ванадиевых катализаторов, из побочных продуктов алюминиевого производства и из техногенных отходов от переработки конвертерных шлаков[13-15]. К техногенным источникам получения ванадия также можно отнести сбросные воды, подлежащие нейтрализации и очистке на некоторых металлургических предприятиях, а также шлам, полученный после известкования ванадийсодержащих растворов и ванадиевый шлак с остаточной концентрацией 0,4 мас.% и более. Для каждого техногенного источника ванадия существует ряд методов извлечения. Различие между методами обусловлено в основном сырьевой базой, концентрацией ванадия, формой нахождения ванадия, качественным и количественным составом примесей, экономической целесообразностью извлечения и аппаратным обеспечением конкретного предприятия. Стоит отметить, что может быть сформирован и наиболее универсальный подход, позволяющий охватить широкий диапазон концентраций и осуществить селективное извлечение ванадия.

Как правило, работа с ванадийсодержащим раствором, сводится к избирательному осаждению ванадия, сорбции или экстракции. При отделении ванадия в растворе от катионов металлов используется его свойство существовать

в слабокислых и слабощелочных средах в форме оксоанионов. Основная задача в этом случае состоит в том, чтобы снизить влияние совместного осаждения нежелательных примесей на качество конечного продукта.

Для селективного отделения ванадия из твердых продуктов (руды, шламов, шлаков и пр.), как правило, используются его амфотерные свойства: при сплавлении со щелочью образуются ванадаты металлов, которые переходят в раствор при водном и кислотном выщелачивании. Если твердый продукт не содержит в составе других амфотерных металлов, то в итоге получается чистый раствор ванадия, а в противном случае ванадий извлекается совместно с оксоанионами других металлов (вольфрама, молибдена, марганца, хрома и пр.).

1.3 Формы нахождения ванадия, молибдена и вольфрама в водных растворах

По распространенности в земной коре ванадий относится к типичным редким элементам. Среднее содержание его в земной коре, по А. П. Виноградову (1962 г.), равно 0,015% [16]. Высокая химическая активность, переменная валентность, способность к образованию комплексных соединений объясняют обилие ванадиевых минералов в природе (около 70) и химических соединений (особенно искусственных), по числу которых ванадий уступает только углероду. Ванадий относят к так называемым переходным элементам. В растворе ванадий как правило существует в форме оксосоединений. Многообразие форм ионов ванадия (V) в растворе наилучшим образом может быть представлено на диаграмме (см. рис. 1.1).

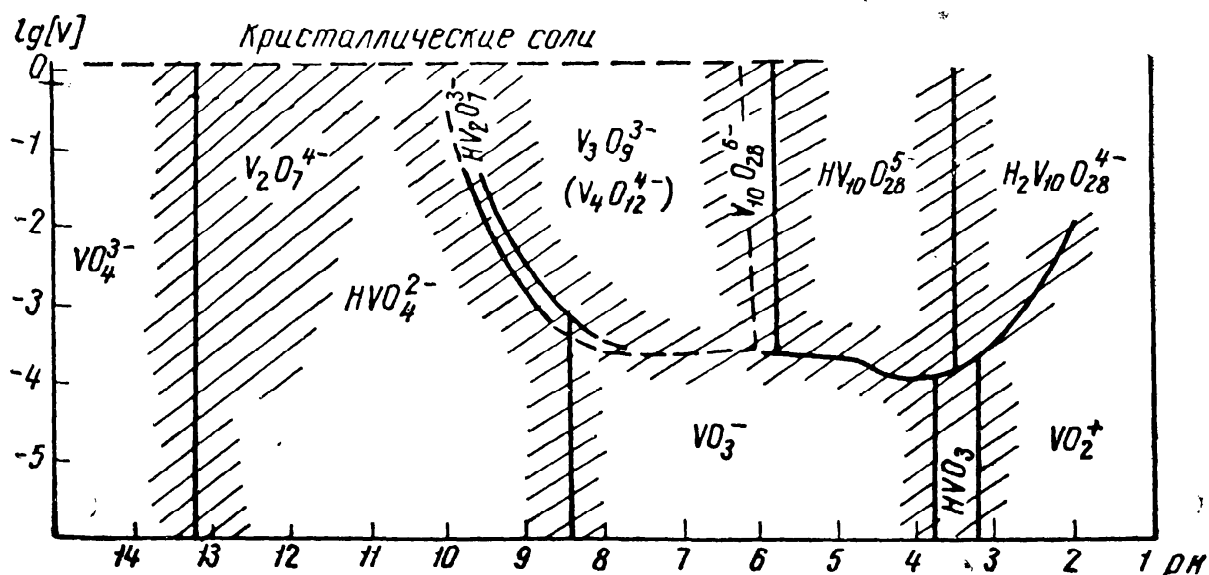


Рисунок 1.1 – Формы ванадия в растворе в зависимости от pH среды [18]

Формы нахождения ванадия (V), в растворе напрямую зависят от pH среды и концентрации [17]. Так, при $\text{pH} = 14$ (сильнощелочная среда) ванадий существует в мооядерной форме – ортованадат-иона. С уменьшением величины pH до 13-11 возникают полиядерные формы, сначала димер – пированадат-ион $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$, а при снижении pH до 9-7 тример $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ - метаванадат-ион. Для слабокислых растворов характерны максимальные степени конденсации, равные 10, что соответствует декаванадат-иону $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ по одним источникам [18] и равные 12, что соответствует иону $\text{V}_{12}\text{O}_{33}^{6-}$ по другим [19]. При высокой концентрации минеральных кислот ванадий (V), находится в растворе в виде мооядерного оксокатиона VO_2^+ . Многообразие форм нахождения ванадия в растворах приводит к формированию комплексов с лигандами неорганической и органической природы [20]. В литературе достаточно много противоречивых данных, связанных с поведением ванадия в растворе, однако факт образования разнообразных полиоксоанионов в зависимости от концентрации и pH среды не вызывает сомнений.

Поскольку вольфрам и молибден, также как и ванадий, образуют в растворе ряд полиоксоанионов в зависимости от концентрации и pH среды методы,

применяемые для извлечения полиоксоанионов ванадия из растворов, могут быть также применены для адсорбции полиоксоанионов вольфрама и молибдена.

Различие в поведении ванадия, молибдена и вольфрама заключается в отличии форм соединений, образуемых ими в растворе.

Молибден образует полиоксоанионы, начиная с $C_{Mo} > 1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, в диапазоне рН от 1 до 6[21]. При рН < 1 молибден присутствует в растворе исключительно в форме катиона, а начиная с рН > 6, исключительно в форме MoO_4^{2-} . Основной особенностью поведения молибдена в растворе при $C_{Mo} > 1 \cdot 10^{-3}$ моль л⁻¹, является поликонденсация MoO_4^{2-} с образованием полиоксоанионов. Степень конденсации зависит от концентрации молибдена и ионов водорода в растворе. Максимальное значение при этом достигается в изоэлектрической точке. Полианионы молибдена при рН выше изоэлектрической точки содержат от 2 до 64 атомов молибдена[22].

Вольфрам (VI), по своим свойствам близок к молибдену (VI). В сильно разбавленных растворах вольфраматов при подкислении происходит протонизация анионов WO_4^{2-} . Концентрация вольфрама при этом не должна превышать 10^{-5} моль л⁻¹ [23]. При концентрации $>10^{-5}$ моль л⁻¹ происходит поликонденсация вольфрама, которая приводит к образованию полиоксоанионов вольфрама различного состава. При рН > 8 вольфрам существует в форме моноаниона WO_4^{2-} , в диапазоне рН от 6 до 7 в форме гексавольфрамат-ионов $W_6O_{20}^{4-}$. При дальнейшем подкислении раствора до рН 4,5-5, образуются додекавольфрамат-ионы состава $W_{12}O_{39}^{6-}$. Данные по состоянию ионов вольфрама при рН от 1 до 4,5 разнятся. Ряд авторов утверждает существование додекавольфрамат –ионов вплоть до рН=1 [24]. Также существует мнение об образовании гексавольфрамат-ионов [25]. В этой же работе упоминается о возможности образования соединений $W_{24}O_{72}(OH)_{12}^{12-}$.

Несмотря на существующие различия в формах нахождения вольфрама, молибдена и ванадия, химические свойства ванадат-, молибдат- и вольфрамат-ионов очень близки. При низких концентрациях в кислой среде происходит протонизация мономерного аниона, а при высоких концентрациях происходит

полимеризация с образованием полиоксоанионов. Это позволяет предположить, что процессы извлечения ванадия, молибдена и вольфрама из раствора происходят схожим образом.

1.4 Технология извлечения ванадия из руды

Пентоксид ванадия получают из титаномagnetитов, содержащих до 1,5 мас. % ванадия. На первой стадии процесса происходит обогащение (отделение щебня, песка, каменных отходов); полученный концентрат окучивают и получают окатыши и агломераты [26]. На второй стадии процесса осуществляют доменную плавку с получением ванадиевого чугуна и далее при его переработке в конверторе ванадий концентрируется в шлаках, содержащих до 15-25 мас.% пентоксида ванадия. Шлак сплавляют с известняком или кальцинированной содой, и выщелачивают последовательно водой и растворами серной кислоты.

Раствор, содержащий 10 – 50 г·л⁻¹ ванадия направляют на гидролитическое осаждение. В состав осадка при этом попадают присутствующие в растворе примеси Na, Ca, Mg, Cr, Ti, Si, Mn, Fe, P в количестве до 18 мас.%. В результате получают технический пентоксид ванадия с чистотой 82 – 92 мас.%. Степень извлечения при этом составляет не более 92 % от исходного, а в растворе остается до 0,5 г/л ванадия. Этот раствор, как правило, сбрасывают в хвостохранилища без дополнительной переработки. Для получения более чистого продукта ванадий предварительно отделяют при помощи анионообменных смол из кислой среды при pH от 1,5 до 4,5, что позволяет получить пентоксид ванадия с чистотой до 98 мас. %. При использовании анионитов есть ряд недостатков, связанных в первую очередь с низкой производительностью процесса, невысокой сорбционной емкостью, дороговизной сорбентов и с их утилизацией. Кроме того, на анионообменных смолах не удастся достигнуть ПДК по ванадию, которое составляет 0,1 мг·л⁻¹.

Чистый пентоксид ванадия может быть получен также при переочистке технического пентоксида ванадия [27]. По этой технологии плавленную техническую пятиокись ванадия измельчают в вибромельнице и подвергают трехстадийному выщелачиванию раствором едкого натра. В раствор добавляют хлористый аммоний и производят кристаллизацию ванадата аммония. При необходимости проводят несколько последовательных стадий перекристаллизации для получения продукта необходимой степени чистоты. Эта технология многостадийна, требует много операций перекристаллизации и фильтрации и, как следствие, является достаточно длительной и малопродуктивной. Технологическая продолжительность большинства операций составляет не менее 2-5 часов.

1.5 Методы извлечения ванадия

Экстракционный метод. Экстракционные методы широко применяются при работе с редкими металлами для их очистки от примесей и отделения от близких по свойствам элементов. Преимущество экстракции заключается в возможности осуществлять непрерывные технологические и высокопроизводительные процессы, поддающиеся автоматизации и контролю.

В работе [28] предложен метод селективной экстракции ванадия(V) из раствора, содержащего катионы железа(III), при помощи экстрагента ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты и трибутил фосфата. Как утверждают авторы статьи, экстракция ванадия сильно зависит от pH среды. Так при изменении pH от 1,5 до 3,2 степень экстракции ванадия меняется от 10 до 83%. Следует упомянуть также возможность экстракции ванадия из сернокислых, солянокислых и азотнокислых растворов при помощи вторичного алифатического спирта при повышенной температуре [29].

Существует способ экстракции ванадия при помощи амина $C_{21}H_{45}N$ [30] с условным обозначением N1923. При концентрации экстрагента 0,05 и 0,015 моль·л⁻¹

¹ достигали степени извлечения ванадия порядка 85-95%, при pH среды от 2,5 до 3. К недостаткам экстракционных методов следует отнести неустойчивое состояние дисперсной фазы эмульсии экстрагента, необходимость периодической его замены, жесткое соблюдение условий, при которых идет экстракция, что не всегда возможно. Кроме того, использование экстрагентов связано с загрязнением воздушной зоны предприятия, что связано с дополнительными экологическими проблемами и дополнительными энергетическими затратами на регенерацию экстрагента.

Флотационный метод. Возникновение и развитие флотации связано, главным образом, с обогащением полезных ископаемых[31]. Процесс рудной флотации основан на том, что частицы водных дисперсий, имеющие достаточно гидрофобную поверхность, способны аккумулироваться на поверхности жидкости или в пене [32]. Представления о флотационных свойствах частиц грубой(суспензионной) степени дисперсности связаны с понятиями адгезии и смачиваемости. К числу наиболее перспективных, и до сих пор малоизученных методов разделения компонентов водных растворов, относятся микрофлотационные методы, которые основываются на способности веществ ионно-молекулярной и коллоидной степени дисперсности концентрироваться на границе фаз жидкость – газ.

Для описания процесса флотации частиц малых размеров требуется иной подход. Если проявить интерес к частицам с размерами $10^{-3} - 10^{-1}$ мкм, то процесс формирования агрегата «пузырек воздуха-смачивающая пленка-частица» следует рассматривать с общих позиций коллоидной химии, т.е. на основе учения о дальнедействующих поверхностных силах[33,31]. Отсюда, элементарный акт взаимодействия тонкодисперсных частиц с пузырьками воздуха в процессе их флотационного выделения сводится к разновидности процесса гетерокоагуляции.

Для химической и гидрометаллургической промышленности особый интерес представляет метод микрофлотации. Первыми работами по извлечению металлов из разбавленных водных гидрометаллургических растворов методом

микрофлотации, можно считать работы И.А. Каковского [34,35] по извлечению кобальта с помощью анионных ПАВ - длинноцепочечных ксантогенатов.

С помощью микрофлотации возможно выделение и разделение малых количеств ионов металлов, в виде их малорастворимых соединений коллоидной степени дисперсности с «ПАВ – собирателями». Подобная терминология была заимствована из технологии обогащения полезных ископаемых[32]. «ПАВ – собиратель» - это ионогенное поверхностно-активное вещество, полярная группа которого несет заряд, противоположный заряду извлекаемого компонента раствора. ПАВ, создающие способность частиц ионно-молекулярной или коллоидной степени дисперсности концентрироваться на поверхности пузырьков воздуха, получили название «собиратель».

По химической природе [33] собиратели представляют собой ионогенные ПАВ(анионо- и катионо-активные).

Катионоактивные ПАВ (КПАВ) – соединения диссоциирующие в водных растворах с образованием положительно заряженных поверхностно-активных ионов (катионов). КПАВ – это соли первичных, вторичных и третичных алифатических аминов и ароматических аминов, соли четырехзамещенных аммониевых оснований, в том числе N-замещенных гетероциклических соединений и пр. [33].

Анионоактивные ПАВ (АПАВ)– соединения диссоциирующие в водных растворах по кислотному типу с образованием отрицательно заряженных поверхностно-активных ионов(анионов). АПАВ – это соли алкилсерных (алкилсульфаты) и алкилсульфоновых кислот, соли эфиров фосфорной кислоты, соли высших карбоновых кислот и пр.

Сведения о выделении соединений ванадия и его ближайших химических аналогов(молибдена и вольфрама) из водных растворов методом микрофлотации малочисленны и противоречивы.

Одни из авторов [36] утверждают, что флотация анионов молибдена, вольфрама и ванадия может быть успешно осуществлена из их слабощелочных

растворов. Приводятся экспериментальные данные по флотационному выделению вольфрамат- и ванадат-ионов первичными алифатическими аминами, наибольшее извлечение которых наблюдается в области значения рН 7-8 (для ванадат-ионов) и рН 9-10 (для вольфрамат-ионов). В работе [36] наибольшая степень флотационного выделения молибдат-ионов наблюдалась в области значений рН = 8–9.

Другие авторы [37] приводят не менее убедительные доказательства в пользу того, что наибольшая эффективность флотационного выделения этих металлов достигается в слабокислой среде. Приводятся экспериментальные данные по флотации оксосоединений ванадат- и вольфрамат-ионов с помощью вторичных солей аминов. В области значений рН = 1–3 (для ванадат-ионов) и рН = 4 (для вольфрамат-ионов). Аналогичные закономерности выявлены при изучении флотации молибдат-ионов [38].

Указанные выше противоречия разрешаются, если принять во внимание приведенные выше сведения о формах нахождения ванадат-, вольфрамат- и молибдат-ионов в водных растворах. Как было сказано, эти формы чрезвычайно многообразны и определяются в первую очередь двумя основными факторами – величиной рН растворов и концентрацией металлов в растворах. Флотоактивные формы этих соединений существенно различаются в кислой и щелочной средах. Поэтому при высоких концентрациях наибольшее извлечение достигается в кислой среде (рН 2-5), что связано с поликонденсацией оксоанионов металлов, а при низкой концентрации ($C < 10^{-4}$ моль·л⁻¹) наибольшее извлечение достигается в щелочной среде (рН 7-10).

По мнению авторов работы [39] при взаимодействии трифенилметана и хлорида цетилтриметиламмония с ванадием(IV) образуются комплексные соединения различного состава, что может быть использовано для отделения соединений ванадия(IV), от других компонентов системы.

Широкому внедрению микрофлотационного извлечения соединений ванадия в производственную практику препятствует отсутствие достаточно

глубокого изучения физико-химических закономерностей процесса. Кроме того, использование метода микрофлотации металлов из концентрированных растворов, как правило, экономически нецелесообразно ввиду большого расхода дорогостоящих ПАВ-собирателей (в соответствии со стехиометрией).

Адсорбционный метод. Адсорбционные методы извлечения представляют собой обширную группу методов разделения и концентрирования различных компонентов смеси. Применительно к извлечению ионов из раствора процесс адсорбции может быть представлен как процесс концентрирования на поверхности твердого тела (адсорбента) определенной группы веществ, закрепляющихся на функциональных группах адсорбента. К основным эксплуатационным характеристикам сорбентов могут быть отнесены, емкость, избирательность, скорость адсорбции. В зависимости от области применения необходимо учитывать удельную поверхность, механическую прочность сорбента, его химическую стойкость, фракционный состав, способность выдерживать большое количество циклов сорбции и десорбции.

Попытки создать классификацию сорбентов, которая бы объединила все типы и классы сорбентов, как правило, приводят к тому, что их приходится объединять в группы по различным признакам :

1. По источнику происхождения основного материала сорбенты делятся на природные (например – цеолиты, бентониты, активные угли) и синтетические (ионообменные смолы, пористые полимерные материалы).

2. По составу сорбенты делятся на органические (гуматы, ионообменные смолы, лигнин и пр.), неорганические (силикагели, алюмогели, клиноптилолиты и пр.).

3. По размерам пор сорбенты делят на микропористые, мезопористые и макропористые.

Согласно распределению пор, предложенному союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC), все поры делятся по интервалам, соответствующим конкретным механизмам адсорбции [40]. Согласно этой классификации

существуют микропористые сорбенты с размером пор < 2 нм, для которых характерна моно- и полимолекулярная адсорбция; мезопористые сорбенты с диаметром пор от 2 до 50 нм, для которых характерен механизм капиллярной конденсации; макропористые сорбенты с размером пор более 50 нм, механизм сорбции которых практически не отличается от непористых сорбентов[41]. Все сказанное справедливо для адсорбции компонентов из газовой среды.

При адсорбции компонентов растворов указанные правила перестают действовать, а механизмы адсорбции основаны на балансе гидрофильных и гидрофобных взаимодействий адсорбата и адсорбтива[42].

Особый класс сорбентов представляют собой ионообменные материалы[43,44]. Преимущество данных сорбентов заключается в способности выдерживать большое количество циклов сорбции и регенерации. Поэтому данные сорбенты получили широкое применение для извлечения, разделения и концентрирования редких элементов.

Среди всех методов извлечения ванадия из растворов сорбционным методом уделяется наибольшее внимание. Достаточно изучены сорбционные методы извлечения ванадия на анионообменных смолах. Например, при извлечении ванадия из сульфатных растворов [45], могут быть применены аниониты марок А500 и А111, имеющие функциональные третичные аминогруппы и N-глутаминовые группы. Также ванадий может быть адсорбирован из слабокислых растворов на полиэтилениминовых анионитах[46]. В работе [47] подробно описано извлечение ванадия на винилпиридиновых ионитах, а работа [48] посвящена извлечению ванадия на волокнистых ионитах типа АК-22.

К недостаткам этих методов следует отнести низкую линейную скорость потока (менее $5 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$) [47-49], образование большого количества промывных растворов, сложности с утилизацией отработанной смолы. Поэтому актуальной задачей является разработка сорбентов, лишенных перечисленных недостатков.

В работе [50] упоминается о возможности использования природного бентонита для адсорбции соединений молибдена и хрома. Для увеличения

адсорбционной способности бентонита авторы предлагали использовать бромид цетилпиридиния.

Существует ряд работ, посвященных сорбции ванадия на таких сорбентах как танин хурмы [51], биополимерный комплекс хитозана с цирконием [52]. Подобные сорбенты показывают высокую селективность извлечения ванадия, но при этом являются экзотическими и не представляют интереса для промышленного применения.

В заключение следует отметить, что в упомянутых работах речь идет о процессах адсорбции из растворов с невысокой концентрацией ванадия. Применительно к гидрометаллургии это охватывает ограниченный круг задач, связанных с переработкой сбросных вод и хвостовых растворов. Исходя из этого применение методов адсорбции ванадия из концентрированных технологических растворов весьма проблематично.

1.6 Слоистые алюмосиликатные адсорбенты

В последние годы возрастает интерес к слоистым адсорбентам, впервые описанных в работах Айлера[53]. Это связано с их высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам тяжелых и цветных металлов [50,54-60], в связи с их своеобразным строением и структурой, возможностью самопроизвольного диспергирования и деформации элементов структуры.

Типичными представителями таких сорбентов являются клиноптилолиты и монтмориллониты(ММ). Так, например, ММ относится к слоистым алюмосиликатам с расширяющейся ячейкой. В водных растворах он самопроизвольно набухает и образует гидрозоли, состоящие из элементарных пакетов толщиной около 100 нм, а удельная поверхность частиц гидрозолей ММ составляет примерно $110\text{--}115 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ по азоту[55]. Электрокинетический потенциал поверхности является отрицательным и по абсолютной величине составляет -30 – -32 мВ. Было установлено, что сорбционная емкость природных

ММ может быть дополнительно увеличена за счет их модификации и интеркаляции прекурсорами органической и неорганической природы [55,56].

В ММ основной структурный слой состоит из двух кремнекислородных слоев, в которых каждый атом кремния находится в тетраэдрической координации с окружающими его атомами кислорода и которые связаны со слоем ионов алюминия, находящимся в октаэдрической координации с кислородом кремнекислородных слоев[53,57]. Эта структура напоминает сэндвич, в котором октаэдрический слой лежит между двумя тетраэдрическими. Она также характерна для групп иллита и слюды. Добавочный фактор, отличающий монтмориллониты, - это непременно наличие некоторой замены Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрическом слое и возможное частичное замещение Al^{3+} на Mg^{2+} в октаэдрическом слое. В результате в составе алюмокремнекислородного слоя образуется избыточный отрицательный заряд, который скомпенсирован катионами Na^+ , находящимися в межслоевом пространстве[57].

При погружении в воду или какую-либо полярную органическую жидкость слои набухают. Если в структуре присутствуют только одновалентные ионы, например натрий, ММ диспергируется в воде полностью, образуя вязкую коллоидную дисперсию. Напротив, если в ионообменном слое присутствуют двухвалентные ионы, такие как Ca^{2+} , Mg^{2+} слои имеют тенденцию к минимальному набуханию и полного диспергирования не наблюдается[55,56].

Размер частиц ММ в водной дисперсии трудно определить, вследствие того, что частицы объединяются в агломераты и каждая частица имеет слоистую структуру, а слои могут расширяться и сжиматься. Теоретически толщина одного структурного слоя ММ равна 10 Å, то есть толщине одного алюмокремнекислородного слоя. Однако диспергирование в такой степени, по-видимому, не достигается[57].

Наилучшая оценка размеров слоя ММ, основана на данных рентгена и электронных микрофотографиях[57]- 250 Å. С другой стороны, существуют предположения[58], что натриевый ММ может разбухать так, что частицы в

суспензии действительно являются элементарными алюмосиликатными пакетами. Исследования [58] показывают, что натриевый ММ гидратируется почти также полно, как литиевый, в результате чего все структурные слои разделяются (см. рис. 1.2).

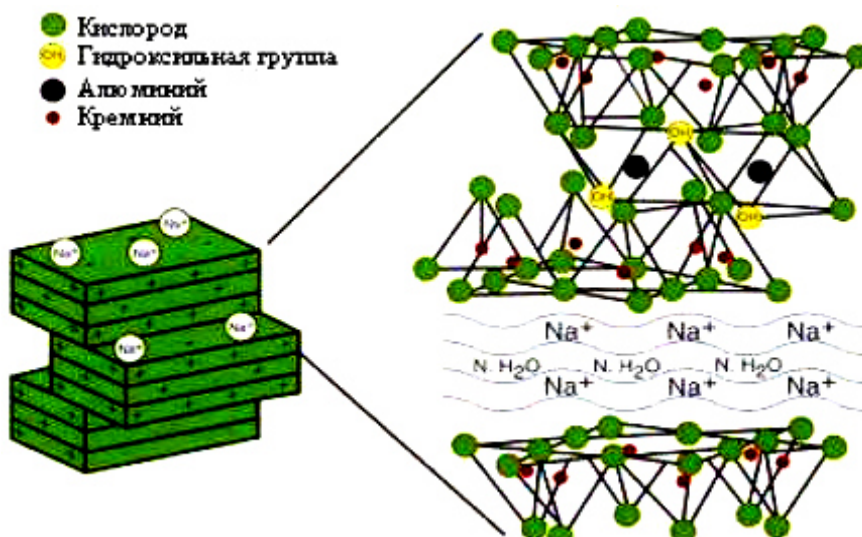


Рисунок 1.2 – Кристаллическая структура ММ [52]

В работах [59,60] поверхность ММ измеряли по адсорбции воды при высоком давлении пара и сравнивали с поверхностью определенной по адсорбции азота. Общую поверхность слоев рассчитывали, вычитая поверхность, определенную по азоту, из удвоенной поверхности водных монослоев. Полученная величина составляла $450\text{--}550 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$.

Регулирование сорбционной емкости ММ возможно за счет модификации и интеркаляции поверхности различными соединениями органической и неорганической природы [57, 61-65].

1.7 Возможности модификации и интеркаляции слоистых алюмосиликатных сорбентов

Интеркаляционный синтез представляет собой особый вид химических реакций, в результате которых осуществляется внедрение молекул «гостей» в матрицу «хозяина» [62,63]. В результате интеркаляционного синтеза образуются

интеркаляты. Под интеркалятами следует понимать соединения, образованные в результате внедрения каких-либо атомов, ионов или молекул, в межслоевое пространство кристаллических веществ со слоистым типом структуры[64]. Интерес к подобным соединениям возник потому что в результате синтеза интеркаляционных соединений могут быть получены системы с абсолютно новыми физико-химическими свойствами, которые затруднительно или невозможно получить при помощи других методов синтеза [65,66].

Интеркаляционный синтез может проводиться с использованием матриц различного строения – трехмерных, двумерных, одномерных и нульмерных [67]. При этом наиболее распространенными матрицами для интеркаляции остаются кристаллические вещества с двумерной слоистой структурой. Слоистые структуры являются наиболее предпочтительными, поскольку в их межслоевое пространство могут быть внедрены молекулы с различными размерами и геометрией. С этой точки зрения можно объяснить относительную легкость внедрения различных молекул в межслоевое пространство алюмосиликатов [68].

ММ как минерал, относящийся к слоистым алюмосиликатам, является наиболее удобной матрицей для интеркаляционного синтеза. Слои ММ очень подвижны и могут принять в свою структуру ионы тяжелых металлов, молекулы ПАВ, а согласно работе [69] и трехмерные разветвленные дендридные макромолекулы. Стоит отметить, что структурные слои ММ способны не только к расширению и сжатию, но и к слоевому скольжению, что является очень полезным свойством при синтезе сорбентов для селективного извлечения металлов[69]. Под слоевым скольжением следует понимать способность структурных слоев ММ смещаться друг относительно друга на ограниченные расстояния. При подобном смещении межслоевое расстояние сохраняется прежним [70]. В пользу данного утверждения свидетельствуют реологические исследования[67,71] коллоидных суспензий ММ.

Целью модификации и интеркаляции является создание на основе ММ сорбентов с повышенной сорбционной емкостью и селективностью, позволяющих извлекать ионы различных металлов. Неорганические прекурсоры представляют собой преимущественно соли неорганических кислот, содержащих в своем составе многозарядные анионы. Так при модификации ММ неорганическими прекурсорами может быть получен адсорбент для извлечения катионов никели и меди [72,73]. Органические прекурсоры - преимущественно ионогенные ПАВ, закрепляющиеся на поверхности ММ с образованием активных адсорбционных участков [72]. Из результатов исследования [74] следует, что при образовании золя ММ самодиспергируется на элементарные пакеты (размеры около 5 нм.), что соответствует теоретическим представлениям о натриевом ММ. Авторы работы [75] отмечают, что при модификации ММ фосфатами и этилфосфатами значительного увеличения и коагуляции частиц золя ММ не происходит, а материал, модифицированный таким образом может быть использован для извлечения катионов стронция из водного раствора.

Сближение поверхностных слоев должно неминуемо приводить к разупорядочению диполей воды в межслоевом пространстве сорбента[75,76]. Подтверждением этого предположения послужили термодинамические исследования адсорбции цезия и стронция на модифицированном ММ[76,77] и адсорбции тяжелых цветных металлов (медь никель цинк) элементов [54,77,78].

При внедрении в межслоевое пространство модифицированного ММ многозарядного иона металла межслоевое расстояние уменьшается с 5-6 нм до 2-4 нм. При этом ММ приобретает новые реологические, каталитические и адсорбционные свойства [79,80,67]. При внедрении в межслоевое пространство анионных и неионогенных ПАВ, межслоевое расстояние, как правило, увеличивается или сохраняется неизменным[81,82].

По мнению авторов[83] взаимодействие КПАВ с матрицей ММ, сначала приводит к уменьшению межслоевого расстояния до 1,8 нм., а по мере увеличения его концентрации в поверхностном слое приводит к расширению

межслоевого расстояния до 4 нм.[84]. Авторы считают, что расширение межслоевого пространства в этом случае происходит за счет более плотной упаковки углеводородных радикалов ПАВ в поверхностном слое. С этим предположением трудно согласиться. Вероятнее всего расширение межслоевого пространства при увеличении концентрации КПАВ происходит в результате перезарядки и перестабилизации структуры ММ выше точки нулевого заряда.

Количество КПАВ, необходимое для заполнения поверхности ММ, зависит от нескольких факторов: от структуры бентонита[85,86], от химического строения КПАВ(длины углеводородного радикала, разветвленности, величины положительного заряда, гидратированности катиона), pH среды. В целом, можно предположить, что заполнение поверхности ММ определяется гидрофильно-олеофильными свойствами ПАВ.

Таким образом, варьируя тип и концентрацию модификатора при интеркаляции, можно существенно изменять его свойства и адаптировать к решению большого числа задач. Одной из таких задач является выделение оксоанионов ванадия из металлургических растворов.

Заключение

1. Анализ литературы показывает, что потребление пентоксида ванадия в различных отраслях промышленности постоянно возрастает. В зависимости от области применения существуют различные требования к качеству продукта. Существует потребность как в техническом пентоксиде ванадия для нужд черной металлургии, так и в сверхчистом для наукоемких технологий.

2. Ванадий является типичным редким элементом, поэтому кроме рудного сырья его стараются извлекать и из альтернативных техногенных источников: продуктов переработки и сжигания нефти, отходов алюминиевого производства, отработанных ванадийсодержащих катализаторов, сточных и промывных вод металлургических предприятий. С этим связан интерес к

исследованию новых методам извлечения ванадия, таким как экстракция, флотация, сорбция.

3. Сорбционные методы извлечения ванадия из растворов развиваются наиболее активно, поскольку с их помощью можно селективно извлечь ванадий и получить на выходе продукт с высокой степенью чистоты. В этой связи большой интерес проявляется к поиску новых сорбентов и их адаптации к решению задачи извлечения ванадия.

4. Наиболее изучен процесс сорбции ванадия на ионообменных смолах, что связано с достаточной селективностью извлечения и возможности проведения нескольких циклов сорбции-регенерации. Несмотря на это ионообменные смолы имеют ряд недостатков: недостаточно высокая эффективность процесса, невысокая скорость, чувствительность к электролитному фону, высокая стоимость, сложная утилизация отработанных смол.

5. Наиболее перспективными сорбционными материалами, по нашему мнению, являются слоистые алюмосиликаты. При этом существуют возможности использовать эти материалы для извлечения различных полиоксосоединений металлов.

6. Основное преимущество модифицированных слоистых алюмосиликатов, по сравнению с другими материалами, является способность слоев к расширению и сжатию, что позволяет проводить интеркаляцию различных прекурсоров в межслоевое пространство сорбента и придавать ему необходимые сорбционные свойства.

7. К числу дополнительных преимуществ ММ следует отнести высокую эффективность извлечения в сочетании с высокой производительностью, возможностью многократного использования сорбента при значительных колебаниях электролитного фона.

Глава 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНТМОРИЛЛОНИТНЫХ СОРБЕНТОВ

2.1 Объекты исследования

Для установления точного состава ванадийсодержащих объектов проводили масс-спектроскопические исследования. Методы масс-спектропии являются методами получения спектров масс ионов. В любом масс-спектрометре обязательно присутствуют три главных элемента, анализатор, ионный источник и детектор [87]. Различными методами из ионизированного вещества отделяют пучки ионов, которые в последствии делят по массе. Фиксируя отдельно различные пучки ионов, получают спектр масс-ионов.

Методы масс-спектрометрии в основном используют для идентификации веществ, определения их брутто-формул и их химического строения. В работе использовали масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Optima 4300 DV. Прибор позволяет работать в диапазоне длин волн от 166 до 782 нм. Точность измерения составляет 0,5% от измеряемой величины, при использовании стандартной методики анализа и 0,1% при использовании сравнительного анализа различных проб [88]. Для твердых проб минимальная концентрация определяемого компонента – 10^{-4} мас. %, для растворов – 10^{-4} мг·л⁻¹.

В качестве объектов исследования использовали шлак ОАО «НТМК», хвостовой раствор после гидролитического осаждения ванадия с ОАО «ЧусМЗ» и раствор после двухстадийного кислотного выщелачивания шихты, полученной из ванадиевого шлака.

Составы ванадиевого шлаков и растворов анализировали на приборе Optima 4300 DV фирмы «Perkin Elmer» США

В табл.2.1 приведен состав ванадийсодержащего шлака ОАО «НТМК»,

Таблица 2.1 – Полный анализ шлака ОАО «НТМК»

№ пп	параметр	Результат анализа, мг/л.	Содержание, %
1	Ag	<0,02	
2	Al	84,07	2,63
3	As	0,19	0,01
4	B	0,22	0,01
5	Ba	0,67	0,02
6	Be	<0,002	0,00
7	Bi	<0,3	0,00
8	Ca	535,85	16,76
9	Cd	<0,02	0,00
10	Co	0,28	0,01
11	Cr	30,89	0,97
12	Cu	3,45	0,11
13	Fe	1484,00	46,40
14	Hg	<0,3	0,00
15	K	4,78	0,15
16	Li	0,07	0,00
17	Mg	355,90	11,13
18	Mn	98,64	3,08
19	Mo	1,72	0,05
20	Na	7,81	0,24
21	Ni	19,24	0,60
22	P	5,94	0,19
23	Pb	1,37	0,04
24	Re	<0,05	0,00
25	S	48,86	1,53
26	Sb	<0,6	0,00
27	Se	<0,7	0,00
28	Si	15,35	0,48
29	Sn	<0,1	0,00
30	Sr	0,62	0,02
31	Ti	9,26	0,29
32	V	483,56	15,12
33	W	2,70	0,08
34	Zn	4,51	0,14
35	Zr	0,30	0,01

Из табл. 2.1 следует, что основными сопутствующими элементами в ванадиевом шлаке являются Fe, Ca, Mg, Mn, Al.

Состав основных элементов растворов после двухстадийного кислотного выщелачивания шихты, полученной из ванадиевого шлака приведен в табл.2.2

Таблица 2.2 – Состав раствора, полученного из шлака ОАО «НТМК»

Элемент	г·дм ⁻³
V	15,02
Mn	4,52
Ca	1,20
Mg	0,65
Na	4,40
K	0,09
Fe	2,47
SO ₄ ²⁻	24,80

Таблица 2.3 – Состав хвостового раствора ОАО «ЧусМЗ» в пересчете на оксиды

Элемент (в пересчете на оксид)	г·дм ⁻³
V ₂ O ₅	0,18
MnO	3,12
CaO	0,69
MgO	0,13
Na ₂ O	3,60
K ₂ O	0,14
Fe ₂ O ₃	3,0
SO ₄ ²⁻	10,4
NO ₃	1,0
Сухой остаток	13,3

В качестве объектов для сорбционного извлечения ванадия использовали также модельные растворы с регулируемым соотношением ванадия и марганца.

Модельные растворы готовили по следующей методики: в раствор после двух-стадийного кислотного выщелачивания ванадия из содовой шихты с содержанием ванадия $15 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ вводили дополнительное количество сульфата марганца (от 5 до $10 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$). Концентрация ванадия и других компонентов раствора оставалась неизменными.

В качестве сорбентов соединений ванадия использовали полученный нами модифицированный ММ длинноцепочечными соединениями аминов.

Исходным сырьем для получения сорбентов служили природные бентониты Черкасского и Зырянского месторождений. Их составы могут быть представлены в виде брутто-формулы $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (табл. 2.4). Эксперименты проводили с использованием Зырянского бентонита.

Таблица 2.4 – Состав бентонитов различных месторождений

Компоненты	ММ (Са-форма), мас. %	
	Черкасский	Зырянский
SiO ₂	51.9	54.9
Al ₂ O ₃	17.1	16.1
Fe ₂ O ₃	7.92	6.3
MgO	1.18	1.6
CaO	1.53	2.2
Na ₂ O	0.21	0.38
K ₂ O	0.26	0.69
H ₂ O	8.78	8.50
п.п.п.	10.26	9.33

Интеркаляция осуществлялась путем внедрения и закрепления КПАВ в структуру и межслоевое пространство ММ [89,90]. В ходе интеркаляции происходило резкое изменение физико-химических свойств ММ (сорбционная

способность, поверхностный заряд, реологические характеристики, межчастичное и гетерокоагуляционное взаимодействие).

Используемые реактивы: природный бентонит (табл.2.4), дидецилдиметиламмоний хлорид (50%, CAS 7173-51-5), октадециламин (ч., ТУ 6-09-10-914-78), соляная кислота (осч., ГОСТ 14261-77), кальцинированная сода (хч., ГОСТ 5100-85).

Интеркаляцию бентонита осуществляли в две стадии. Первая стадия состояла в его обработке кальцинированной содой (3-6 мас. %) с целью замены ионов кальция и магния на ионы натрия с получением натриевого ММ. Этот ионный обмен способствует увеличению набухания бентонита и расширению межслоевого пространства. Структурные изменения ММ схематично представлены на рис. 2.1.

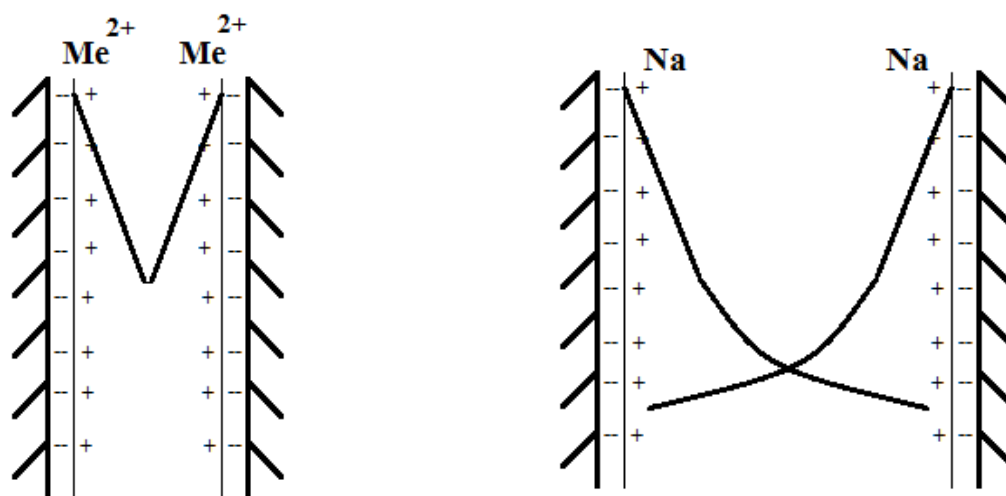


Рисунок 2.1 Схематичное изображение влияния природы противоионов на межслоевое расстояние ММ

При этом расстояние между слоями может возрасть от 1,5 до 4-5 нм, что обусловлено уменьшением сжатия двойных электрических слоев контактирующих поверхностей при замене противоионов кальция и магния на катионы натрия.

На второй стадии натриевый ММ обрабатывали растворами КПАВ – (хлоридом дидецилдиметиламмония с концентрацией $0,15 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, хлоридом октадециламина с концентрацией $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Интеркалированный (модифицированный) ММ выдерживали в течение 4 часов до установления равновесия. Далее сорбент промывали водой для удаления возможного избытка модификатора(КПАВ).

Взаимодействие модификатора с алюмосиликатной матрицей представляет собой достаточно сложный комплексный процесс, включающий в себя набухание ММ, взаимодействие поверхности ММ с КПАВ, самопроизвольное диспергирование ММ до состояния отдельных пакетов.

Для модификации ММ был выбран – хлорид дидецилдиметиламмония ($\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{NCl}$), что обусловлено некоторыми его структурными особенностями (см. рис.2.2)

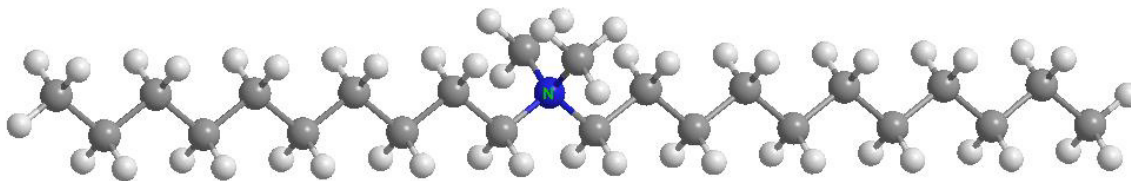


Рисунок 2.2 – Структурная формула хлорида дидецилдиметиламмония

Его молекулярная масса составляет $362,08 \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$; каждый углеводородный радикал состоит из 10 атомов углерода. Благодаря разветвленной структуре КПАВ хорошо закрепляется на поверхности ММ. Два углеводородных радикала способствуют наиболее прочному гидрофобному взаимодействию между молекулами ПАВ, что приводит к снижению вымывания модификатора с поверхности сорбента.

По нашему мнению, схема модификации натриевой матрицы ММ выглядит следующим образом. Первые порции КПАВ расходуются на взаимодействие с

отрицательно заряженной поверхностью слоев ММ и формируют первый адсорбционный слой (рис. 2.3).

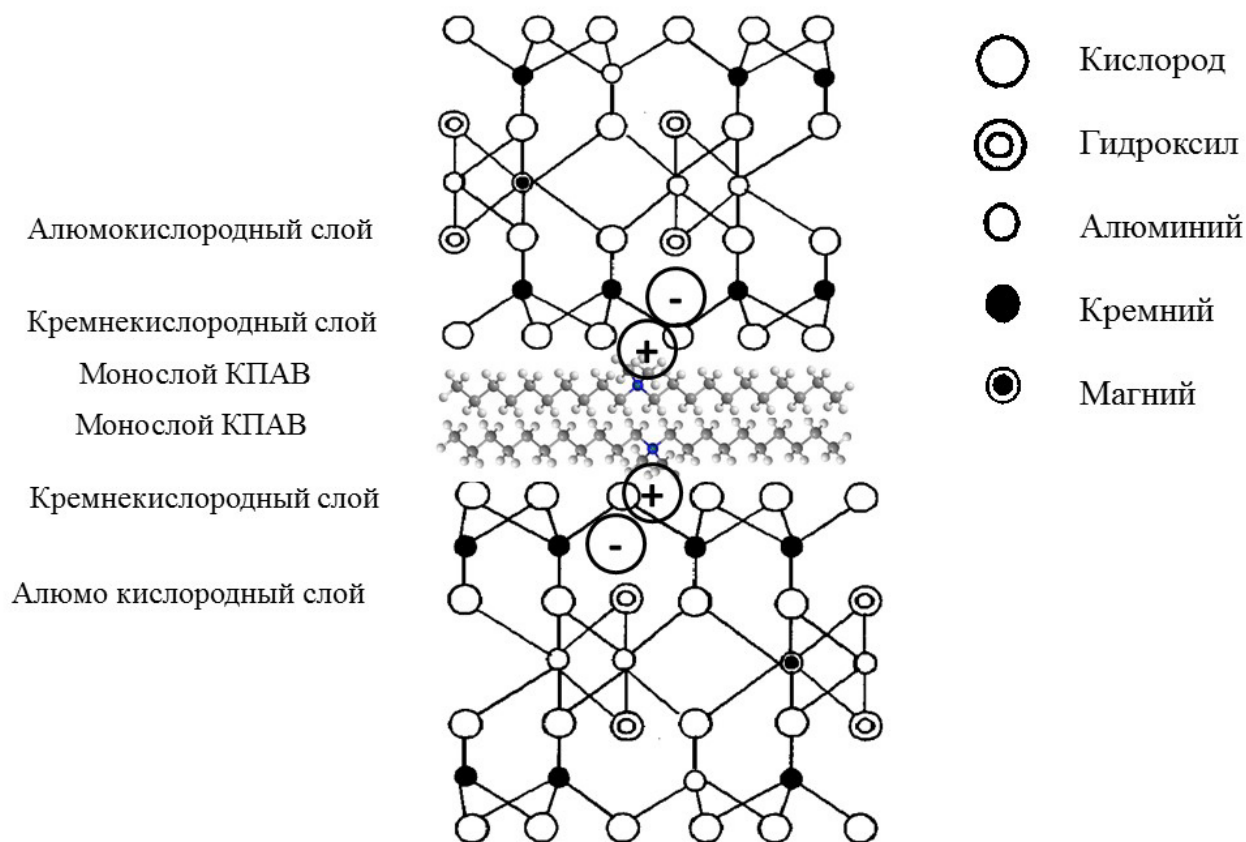


Рисунок 2.3 – Схема модификации поверхности ММ хлоридом дидецилдиметиламмония при формировании мономолекулярного адсорбционного слоя

Последующее увеличение концентрации КПАВ приводит к перезарядке поверхности сорбента и формированию второго адсорбционного слоя (рис. 2.4). Возможность его возникновения связана с гидрофобными взаимодействиями разветвленных углеводородных радикалов КПАВ первого и второго адсорбционных слоев.

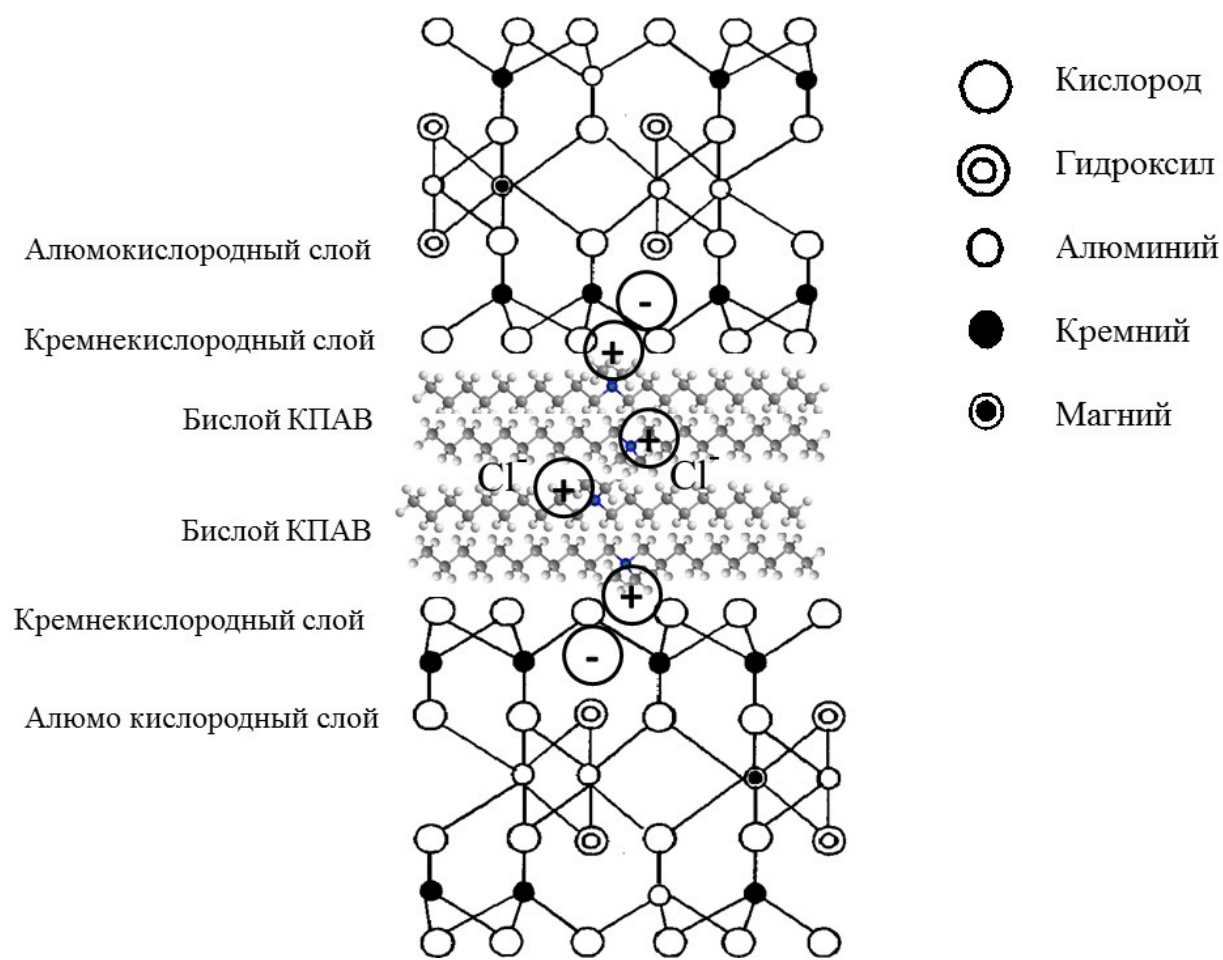


Рисунок 2.4– Схема модификации поверхности ММ хлоридом дидецилдиметиламмония при формировании бимолекулярного адсорбционного слоя

В результате модификации ММ получен адсорбент с положительным зарядом поверхностных слоев, способный избирательно извлекать анионы металлов. При этом наблюдается изменение его физико-химических свойств.

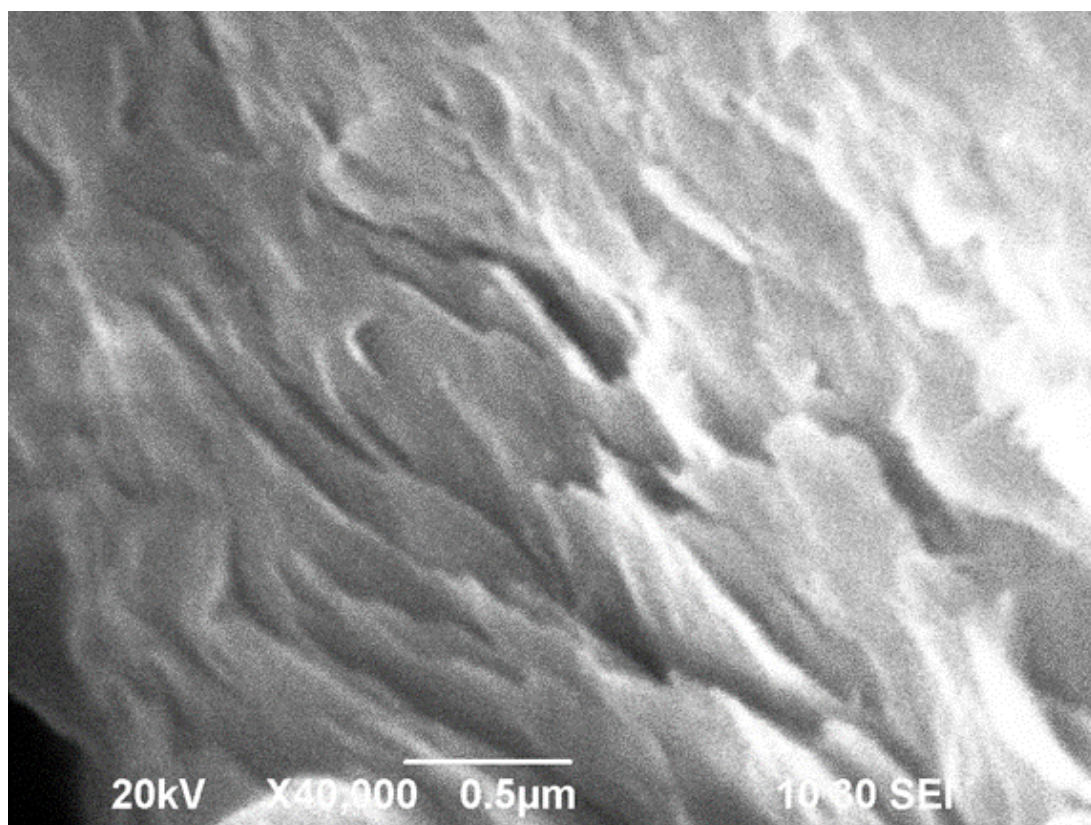
2.2 Физико-химические свойства модифицированного ММ

Различия между модифицированным и природным ММ представлены на микрофотографиях (рис. 2.5), полученных с помощью метода электронной микроскопии. Электронная микроскопия – совокупность электронно-зондовых методов исследования микроструктуры твердых тел, их локального состава и микрополей (электрических, магнитных и др.) с помощью электронных

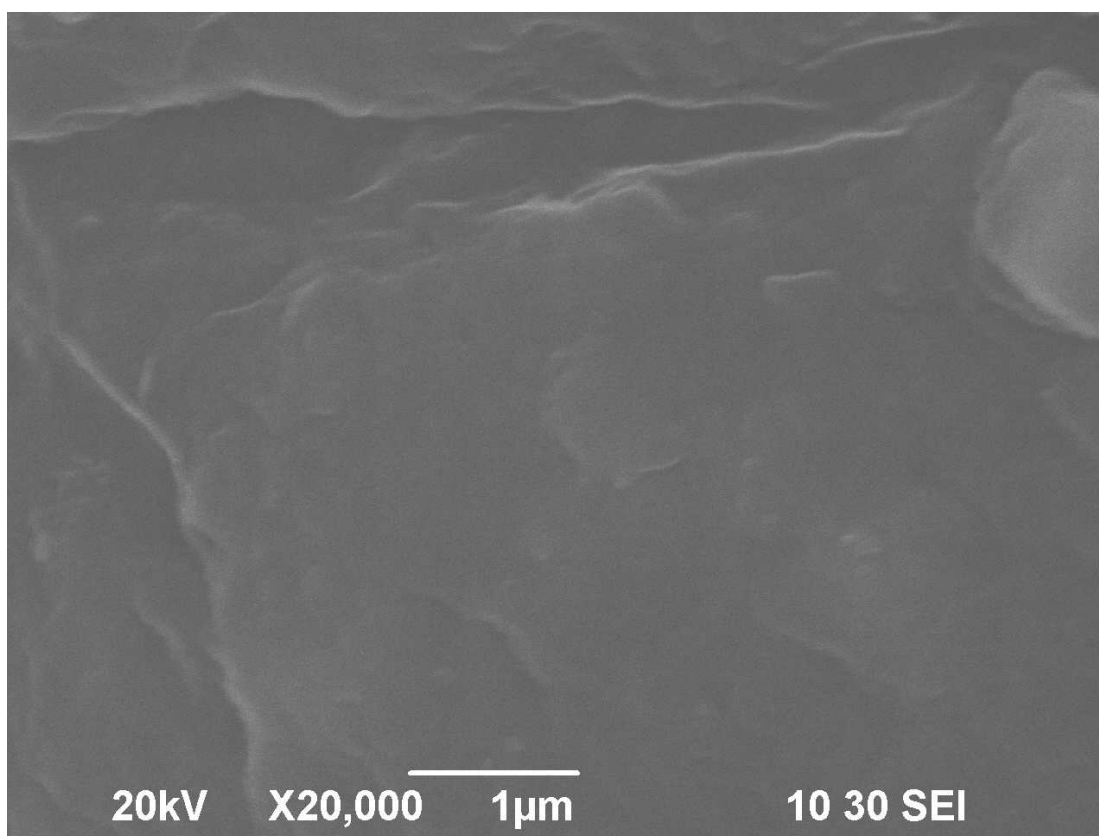
микроскопов (ЭМ) – приборов, в которых для получения увеличенных изображений используют электронный пучок[91]. Различают два главных направления электронной микроскопии: трансмиссионную (просвечивающую) и растровую (сканирующую), основанных на использовании соответствующих типов ЭМ. Они дают качественно различную информацию об объекте исследования и часто применяются совместно. Известны также отражательная, эмиссионная, оже-электронная, лоренцова и иные виды электронной микроскопии, реализуемые, как правило, с помощью приставок к трансмиссионным и растровым ЭМ.

В растровых электронных микроскопах (РЭМ) электронный луч, сжатый магнитными линзами в тонкий (1-10 нм) зонд, сканирует поверхность образца, формируя на ней растр из нескольких тысяч параллельных линий. Возникающее при электронной бомбардировке поверхности вторичные излучения (вторичная эмиссия электронов, оже-электронная эмиссия и др.) регистрируются различными детекторами и преобразуются в видеосигналы, модулирующие электронный луч в ЭЛТ.

Микрофотографии поверхности природного ММ и ММ после модификации (рис.2.5) получены на растровом (электронном) сканирующем микроскопе JEOL JSM-6390 LA (SEM). Они показывают, что ММ до модификации (рис. 2.5.а) представляет собой компактный материал, содержащий частицы разной формы и размеров. ММ после модификации (рис. 2.5.б) приобретает важное свойство – самопроизвольно диспергируется до отдельных пакетов с образованием частиц менее 100 нм. Из микрофотографий также видно, что такие частицы агрегативно устойчивы, то есть не подвержены самопроизвольной коагуляции. Кроме того, видно, что частицы ММ обладают неправильной формой (удлиненных пакетов), что в свою очередь связано с особенностями агрегативной устойчивости и коагуляции. Дальнейшие исследования позволили установить склонность таких частиц к обратимой коагуляции (пептизации).



а



б

Рисунок 2.5 – Микрофотографии ММ, полученные на сканирующем микроскопе JEOL JSM–6390 LA; а –исходный ММ, б – ММ после модификации

Анализ поведения ММ при набухании в воде проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000, Cu-K α , графитовый монохроматор. Чтобы учесть вклад воды в дифракционную картину, снимали дифрактограмму дистиллированной воды и сухого ММ (рис. 2.6, 2.7). Этот метод использует дифракцию характеристического рентгеновского излучения. Для получения такого излучения используют рентгеновские трубки разного типа, в которых разогнанные до энергии порядка 40кэВ электроны бомбардируют мишени(аноды) из различных металлов(наиболее распространенные аноды из Cu, Co, Fe, Cr и Mo), приводят к появлению спектров[91].

Рентгенодифракционный эксперимент можно проводить, как с прохождением излучения через образец, так и с его отражением с использованием детекторов дифрагированного излучения разного типа (фотопленка, различные счетчики импульсов – газоразрядные, сцинтилляционные и пр.).

Положение дифракционных линий характеризует геометрию элементарной ячейки, а их интенсивность – расположение в ней атомов, совокупность этих данных можно рассматривать как «рентгенографический паспорт» кристаллической фазы. Анализ наличия в образце тех или иных фаз может быть сведен к сравнению экспериментальных дифрактограмм с эталонными дифрактограммами, представленными в базе данных. Наиболее полной и регулярно пополняемой является база дифракционных стандартов PDF2 ICDD, содержащая информацию о почти сотне тысяч неорганических и органических кристаллических фаз. Основные недостатки: Система не должна подвергаться фотохимическому разложению при облучении ее рентгеновским облучением в течении дня. Чувствительность данного метода составляет 2 %, что отсекает возможность анализа микропримесей. С помощью РФА возможно определять элементы стоящие после Mg (порядковый номер 12). Пики от элементов с меньшим порядковым номером сложно идентифицировать[92].

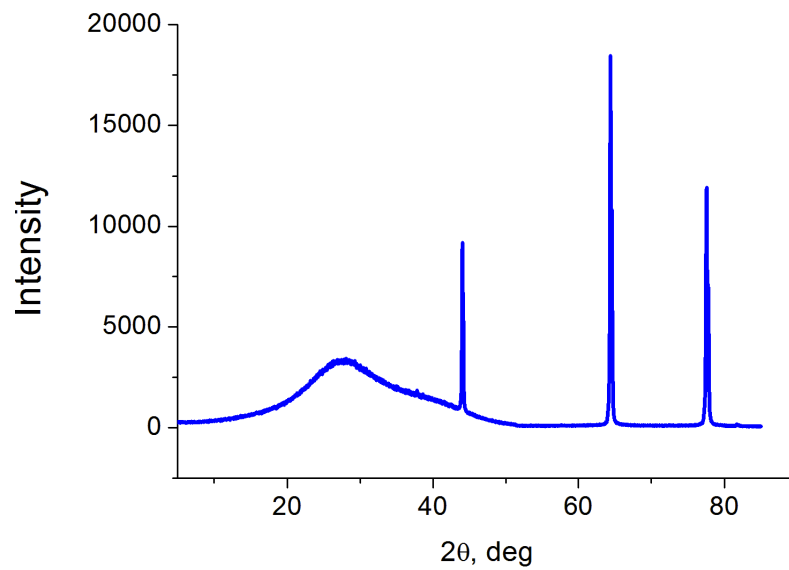


Рисунок 2.6 – Дифракционная картина дистиллированной воды. Пики принадлежат подложке из алюминия

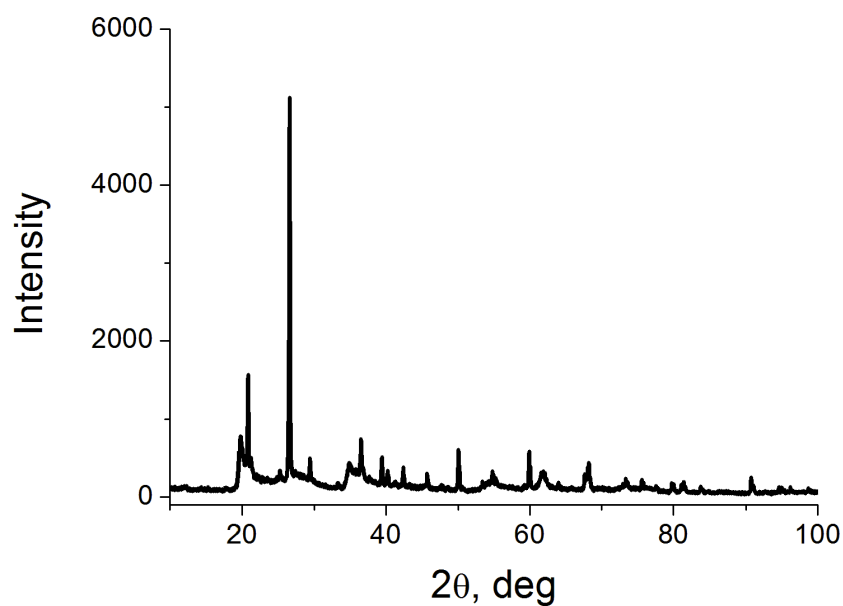


Рисунок 2.7 – Дифракционная картина сухого ММ.

Рентгенограммы на рис. 2.6, 2.7 необходимы в качестве опорных линий относительно которых будет проанализирован золь ММ.

Рентгенографические исследования золя ММ показали, что в диапазоне его концентраций ММ в водном растворе 5 - 10 мас. % укрупнения частиц не происходит, о чем свидетельствует отсутствие уширения пиков на дифрактограмме (рис.2.8). Рентгенограммы описывают интенсивность дифракционного сигнала воды, исходного ММ, модифицированного ММ 5 мас. % и 10 мас.%. При диспергировании ММ в воде уменьшается относительная интенсивность пиков ММ (линия 3 и линия 2) и не происходит их уширения. Это связано с диспергированием большей части ММ в водном растворе с образованием частиц, не дающих брэгговских рефлексов, т.е. обладающих аморфной структурой. Поскольку уширения линий пиков не происходит, можно считать, что диспергирование и модификация ММ в водном растворе приводит к образованию высокодисперсных частиц(менее 100 нм.) и к увеличению межслоевого пространства от 0.8...1.5 нм. до 5 нм.

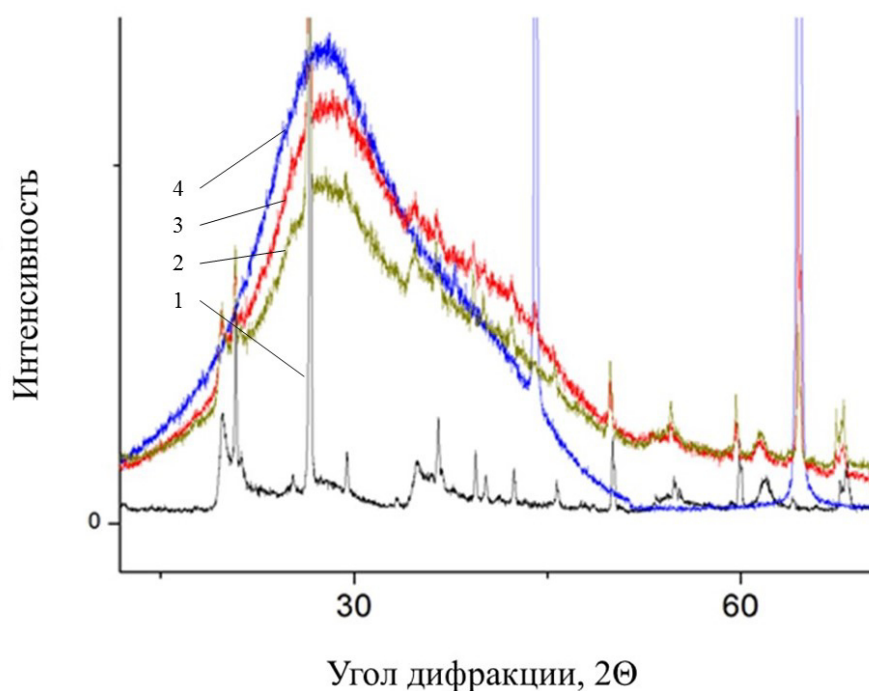


Рисунок 2.8 – Дифрактограммы ММ. 1 - исходного ММ; 2 –ММ 10 мас. %; 3 –ММ 5 мас. %; 4 - Дифрактограмма дистиллированной воды

Полученные результаты хорошо согласуются с результатами реологических исследований. Это выражается в снижении напряжения сдвига для

модифицированного ММ по сравнению с исходным вследствие увеличения межслоевого пространства.

Дополнительная информация, позволяющая объяснить агрегативную устойчивость модифицированных частиц ММ, была получена из микроэлектрофоретических исследований. Электрофоретическая подвижность частиц дисперсной фазы определяется величиной ζ -потенциала, который был рассчитан по уравнению Гельмгольца – Смолуховского[42]:

$$\zeta = \frac{\eta U_0}{I \epsilon \epsilon_0}$$

где η – вязкость среды, сСт; U_0 -линейная скорость движения частиц дисперсной фазы см·с⁻¹; E – напряжение электрического поля, мВ; I – сила тока, мА; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость среды; ϵ_0 – электрическая постоянная

Для определения ζ -потенциала находили скорость перемещения заряженных частиц дисперсной фазы в электрическом поле с помощью микроскопа.

Исследованиями было установлено, что агрегативная устойчивость частиц ММ определяется величиной и знаком ζ -потенциала.

Из рис. 2.9 следует, что введение в структуру ММ все возрастающих количеств КПАВ приводит не только к снижению отрицательного заряда межслоевого пространства, обусловленного кремнекислородными группировками, но и к перезарядке поверхности. В ходе модификации изменяется как знак, так и величина электрокинетического потенциала от -91 мВ до +196 мВ, для хлорида дидецилдиметиламмония и до +54 мВ для хлорида октадециламина (рис 2.9).

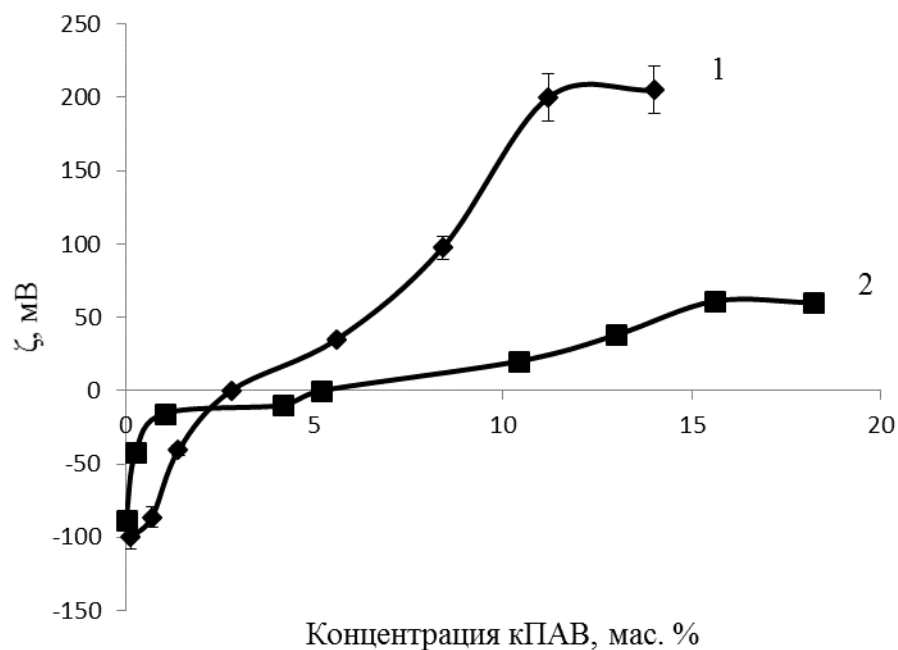


Рисунок 2.9 – Зависимость электрокинетического (ζ -потенциала) ММ от концентрации КПАВ: 1 – хлорида дидецилдиметиламмония, 2 – хлорида октадециламина;

На рис. 2.10 показано, что при наличии в системе с модифицированным ММ оксоанионов ванадия происходит снижение положительного электрокинетического потенциала поверхностных слоев ММ в результате процесса адсорбции. При этом оксоанионы ванадия выступают в качестве противоионов и обмениваются на хлорид-ионы.

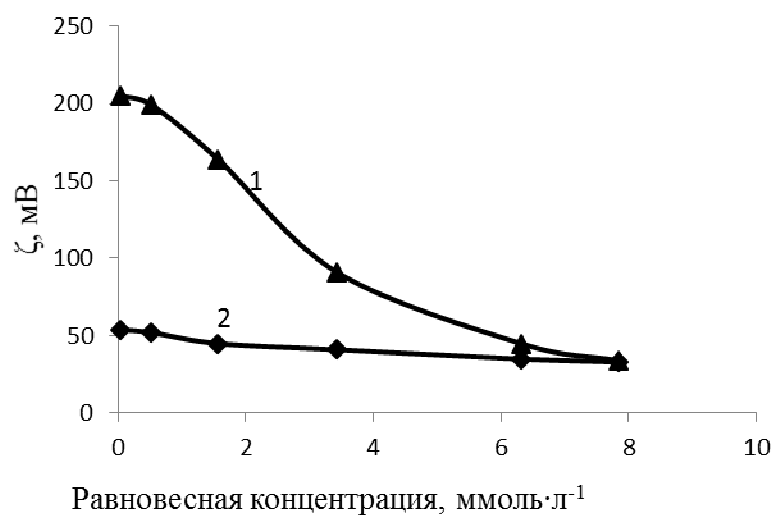


Рисунок 2.10 – Зависимость ζ -потенциала ММ от концентрации ванадия в растворе. 1 – модификатор - хлорид дидецилдиметиламмония; 2 – модификатор - хлорид октадециламина

Адсорбционную активность модифицированной поверхности ММ по отношению к оксоанионам ванадия, как наиболее интересующее нас свойство, изучали более подробно.

Глава 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИИ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ

3.1 Адсорбция полиоксосоединений V, Mo и W на модифицированном ММ

Используемые реактивы: 5% раствор ММ, серная кислота (хч., ГОСТ 4204-77), серная кислота (хч., ГОСТ 4204-77), аммиак водный (хч., ГОСТ 3760-79), пятиокись ванадия (ТУ 1761-465-05785388-2006), вольфрамат аммония(хч., ТУ 6-09-2983-66), аммоний молибденовокислый(чда., ГОСТ 3765-78).

Адсорбцию ванадия, молибдена и вольфрама, изучали на модельных растворах, с концентрацией от 0,03 до 16 ммоль·л⁻¹. В качестве исходных компонентов для получения модельных растворов использовали, додекавольфрамат аммония ((NH₄)₁₀W₁₂O₄₁·2H₂O), парамолибдат аммония ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) и пентоксид ванадия. Водородный показатель всех модельных растворов корректировали в диапазоне рН от 1 до 7,5 для установления зависимости величины сорбции от рН. Изотермы адсорбции снимали при рН 3,4 в гликолевом буферном растворе по ГОСТ 4919.2-77. Концентрацию молибдена и вольфрама до и после сорбции измеряли на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 4300 DV фирмы «Perkin Elmer», концентрацию ванадия контролировали при помощи фотокалориметра КФК-2. Сорбент добавляли при интенсивном перемешивании 200-300 об·мин⁻¹ на магнитной мешалке ПЭ 6110, после этого выдерживали в течение 30 минут для установления полного сорбционного равновесия. Раствор от осадка отделяли центрифугированием на центрифуге ОПН-8, при скорости 8000 об·мин⁻¹.

Как было установлено ранее, адсорбция оксоанионов металлов обусловлена их электростатическим взаимодействием с положительно заряженными функциональными группами модифицированного ММ. Адсорбционное равновесие устанавливалось за 15 минут для V(V), за 30 минут для Mo(VI), за 32 минуты для W (VI). (см.рис. 3.1).

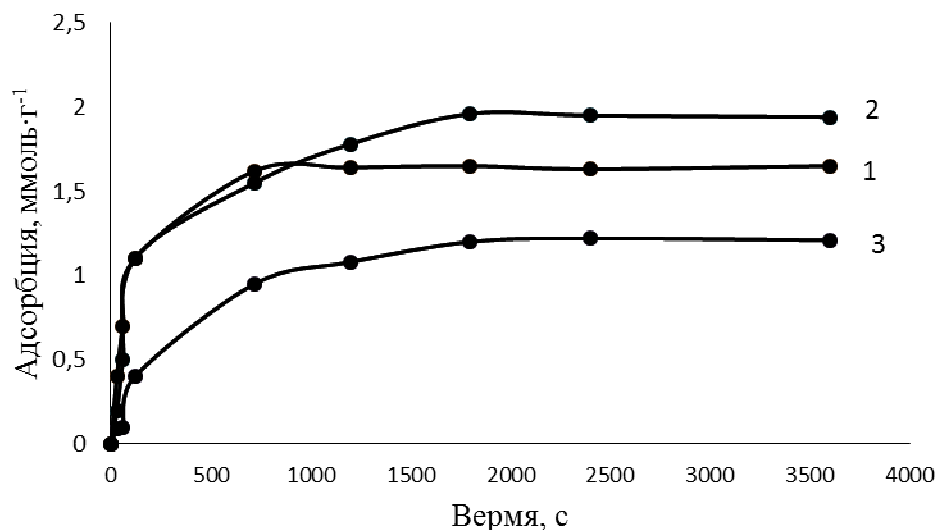


Рисунок 3.1 – Адсорбция для 1 – V(V), 2 – Mo(VI), 3 – W (VI) в зависимости от времени

Небольшое время установления равновесия свидетельствует о том, что процесс происходит без значительных энергетических затруднений. Очевидно, что лимитирующей стадией при этом является диффузионный перенос оксоанионов к поверхности адсорбента.

На рис. 3.2 представлены результаты адсорбции ванадия, молибдена и вольфрама на модифицированном ММ в зависимости от рН среды.

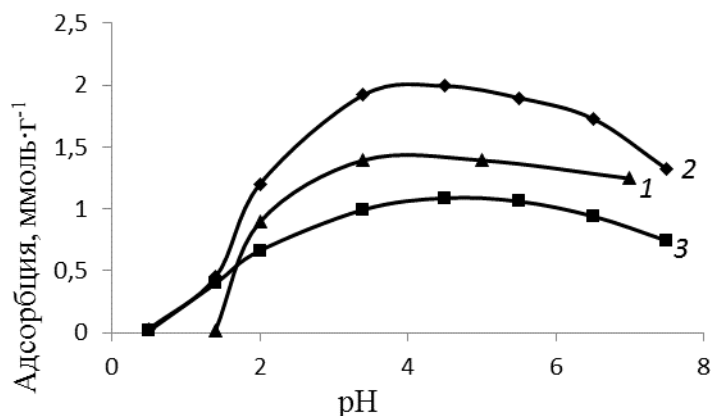


Рисунок 3.2 – Адсорбция 1-ванадия, 2- молибдена, 3-вольфрама, в зависимости от рН среды

Полученные зависимости адсорбции объясняются образованием различных моно- и полисоединений при изменении величины рН среды. В диапазоне рН от 2,5 до 4 (при концентрации выше 10^{-4} моль·л⁻¹) ванадий существует преимущественно в форме поливанадат-ионов $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$, $HV_{10}O_{28}^{5-}$. Молибден, (при концентрации выше 10^{-4} моль·л⁻¹), в основном существует в форме полиоксоанионов $Mo_8O_{26}^{4-}$, $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$, $Mo_6O_{20}^{4-}$. Вольфрам, при концентрации выше 10^{-5} моль·л⁻¹, находится в форме полиоксоаниона $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$, $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$, $H_3W_6O_{21}^{3-}$. В диапазоне рН от 6 до 8, преобладают анионы $V_3O_9^{3-}$, VO_3^- , $Mo_4O_{14}^{4-}$, $Mo_2O_7^{2-}$, $HMoO_4^-$, $W_6O_{20}^{4-}$. Диапазон значений рН от 4 до 6 является переходным и содержит смеси, указанных соединений. Из рис. 3.2 следует, что наиболее полное извлечение ванадия происходит при значении рН 3,4, для молибдена - 4,0, для вольфрама - 4,5.

Для того, чтобы можно было провести сравнение предельной адсорбции ванадия, молибдена и вольфрама на модифицированном ММ, изотермы адсорбции снимали при рН среды 3,4 и температуре 298 К (см.рис.3.3).

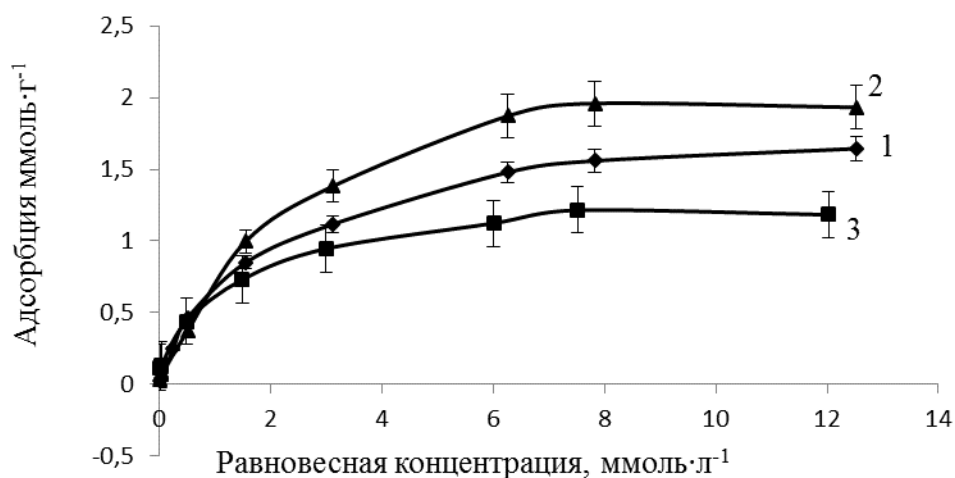


Рисунок 3.3 – Изотермы адсорбции 1-ванадия, 2 – молибдена, 3 – вольфрама на модифицированном ММ.

Исходя из формы изотерм адсорбции ванадия, молибдена и вольфрама можно предположить, что заполнение поверхности модифицированного ММ во всех случаях протекает по типу мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

Наиболее высокие показатели адсорбции обнаружены для молибдена, что может быть связано с его способностью при определенных условиях образовывать наиболее длинноцепочечные полианионы, например, $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}$. В табл. 2.6, приведены сравнительные характеристики параметров адсорбции ванадия молибдена и вольфрама.

Таблица 3.1 – Сводная таблица предельных значений адсорбции
модифицированного ММ

Наименование	Предельная адсорбция при pH=3,4, ммоль·г ⁻¹	Показатель pH оптимальный для извлечения	Концентрация образования полиоксоаниона, ммоль·л ⁻¹	Форма сорбируемого иона при оптимальном pH
V	1,65	3,4	10 ⁻⁴	$\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$
Mo	1,96	3,9	10 ⁻⁴	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$
W	1,21	4,1	10 ⁻⁵	$\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$ $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ $\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}^{3-}$

Показатели адсорбции V, Mo, W очень близки, что может свидетельствовать о схожем характере поведения их полиоксоанионов в водных растворах и на поверхности адсорбента.

Нами были проведены сорбента термодинамические исследования адсорбции ванадия на поверхности ММ, для чего дополнительно изучали влияние температуры на этот процесс (рис. 3.4). Из экспериментально полученных зависимостей рассчитывали термодинамические параметры ΔG , ΔH , ΔS .

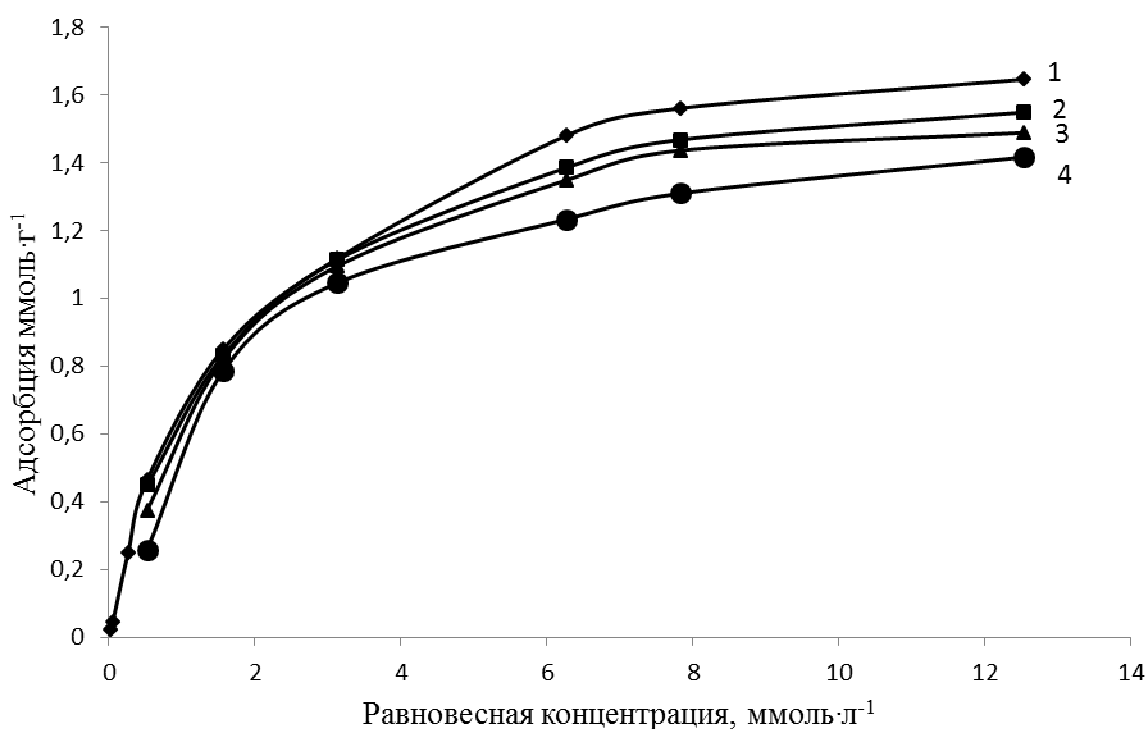


Рисунок 3.4 – Зависимость адсорбция ванадии на модифицированном ММ от температуры. 1 – 294К; 2 – 313К; 3 – 333К; 4 – 343К.

Было установлено, что изотермы адсорбции поливанадат-ионов при pH 3.4 описывается уравнением Ленгмюра (3.1).

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (3.1)$$

где K - равновесная константа адсорбции, Γ - адсорбция моль·г⁻¹, Γ_{∞} - предельная адсорбция моль·г⁻¹, C – равновесная концентрация адсорбата моль·л⁻¹

Величину предельной адсорбции Γ_{∞} и константу адсорбционного равновесия K определяли графически из уравнения Ленгмюра в линейном виде (3.2)(рис. 3.5):

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}K} \quad (3.2)$$

где K - константа равновесия, C – равновесная концентрация ммоль·л⁻¹

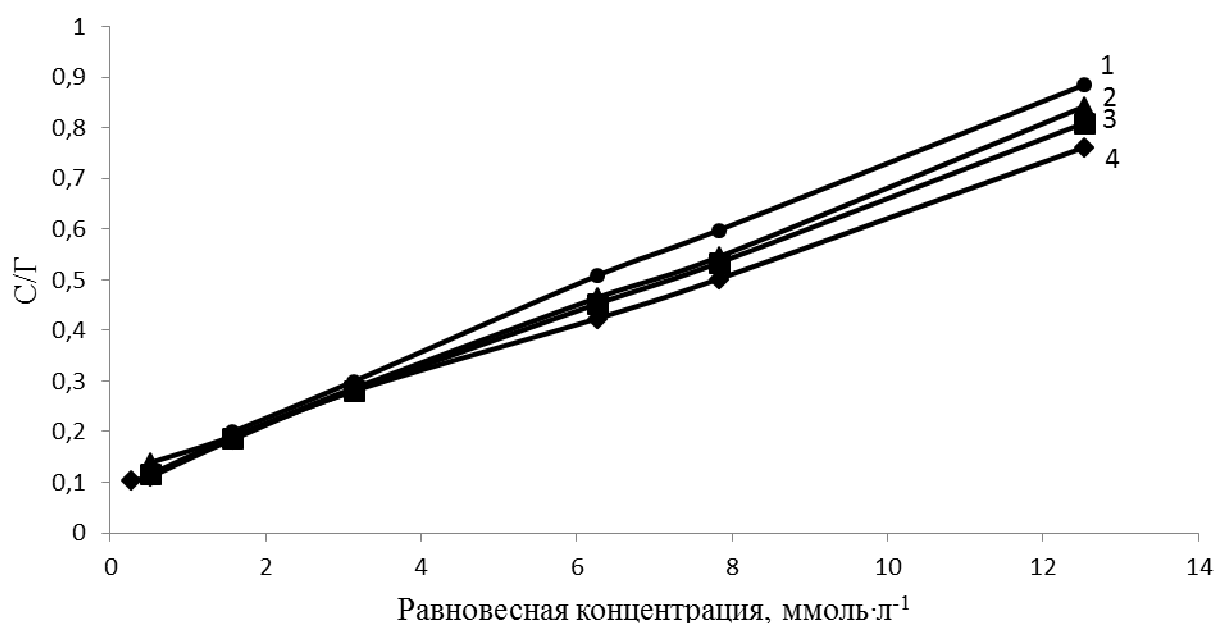


Рисунок 3.5 – Линейная зависимость отношения концентрации к адсорбции от равновесной концентрации ванадия в растворе. 1 – 294К; 2 – 313К; 3 – 333К; 4 – 343К.

Расчеты термодинамических параметров проводили в соответствии с фундаментальным уравнением термодинамики (3.3)

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (3.3)$$

Энергию Гиббса рассчитывали из уравнения (3.4)

$$\Delta G = - RT \ln K \quad (3.4)$$

Энтальпию процесса определяли с помощью уравнения изобары Вант-Гоффа (3.5):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3.5)$$

в предположении, что ΔH в узком температурном интервале (294-343 К) не зависит от температуры. Уравнение (3.5) можно представить в интегральном виде (3.6) и определить тепловой эффект сорбции графически из уравнения прямой линии в координатах « $\ln K - 1/T$ »:

$$\ln K = \frac{\Delta H}{RT} + \text{const.} \quad (3.6)$$

Энтропию адсорбционного процесса ΔS вычисляли из уравнения (3.3) по ранее определенным значениям ΔG и ΔH .

Термодинамические параметры процесса приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2 – Термодинамические параметры сорбционного процесса

Термодинамический параметр	Адсорбция ванадия на модифицированном ММ			
Температура, К	294	313	333	343
Предельная адсорбция, ммоль·г ⁻¹	1.65	1.54	1.48	1.42
Константа адсорбции	198	185	168	150
ΔG , кДж·моль ⁻¹	-22,7	-24,0	-25,3	-25,7
ΔH , кДж·моль ⁻¹	-4.44			
ΔS , Дж·моль ⁻¹ ·К	18,26	19,56	20,86	21,26

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы. Адсорбция поливанадат-ионов на поверхности ММ протекает самопроизвольно ($\Delta G < 0$). Знак теплового эффекта адсорбции ($\Delta H < 0$) указывает на протекание экзотермического процесса, а величина теплового эффекта соответствует физической адсорбции (не превышает $30 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Этот вывод хорошо согласуется с данными ИК-спектроскопии, приведенными ниже. На протекание физической адсорбции также указывает слабое взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью адсорбента, что проявляется при регенерации адсорбента солевым раствором.

Кроме того, анализ полученных термодинамических параметров позволил установить некоторые особенности процесса. Дело в том, что обычно процесс адсорбции на жестких (недеформируемых) сорбентах сопровождается уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$), что объясняют [93,94], упорядочением частиц сорбтива на поверхности сорбента. В рассмотренной нами системе величина $\Delta S > 0$, что может быть объяснено перестройкой структуры, контактирующих наноразмерных поверхностных слоев и, как следствие, разупорядочением молекул растворителя. Структурная составляющая $T\Delta S$ практически в четыре раза превосходит по своей величине энергетическую составляющую ΔH и, следовательно, определяет эффективность процесса адсорбции. Такой характер изменения структурной составляющей в адсорбционных процессах встречается крайне редко (преимущественно в биохимических процессах при ферментативном катализе [95]).

Характер взаимодействия оксоанионов ванадия с модифицированным ММ также исследовали методами ИК-спектроскопии.

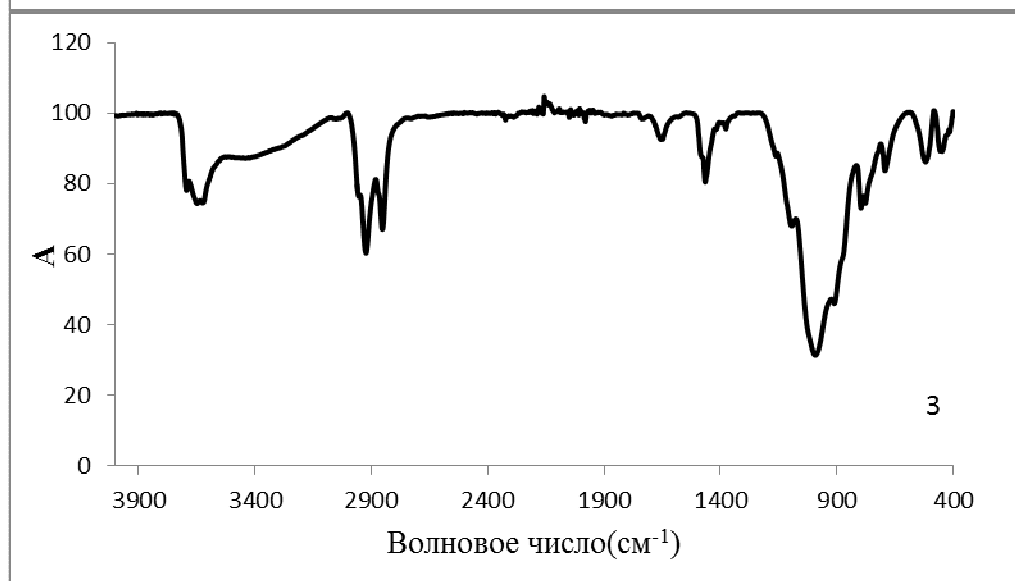
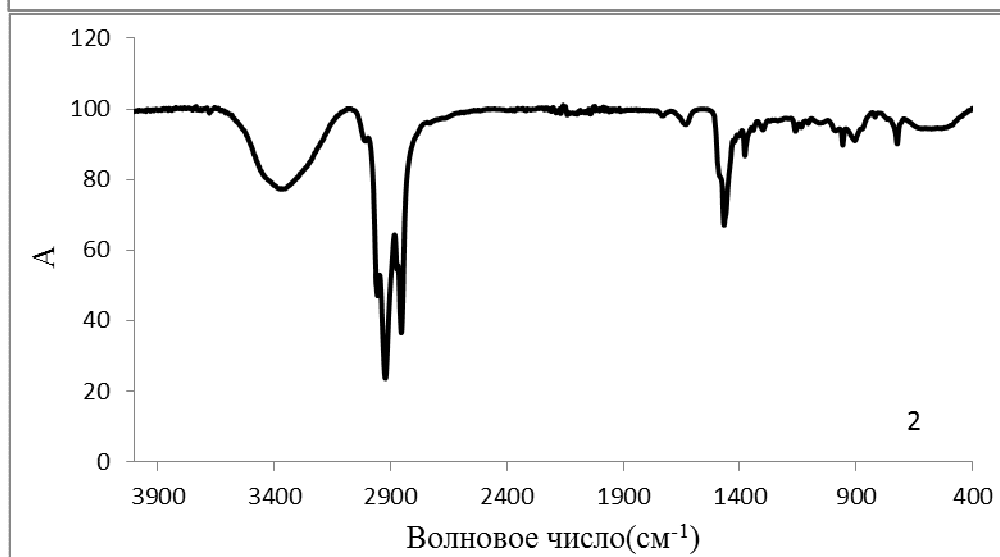
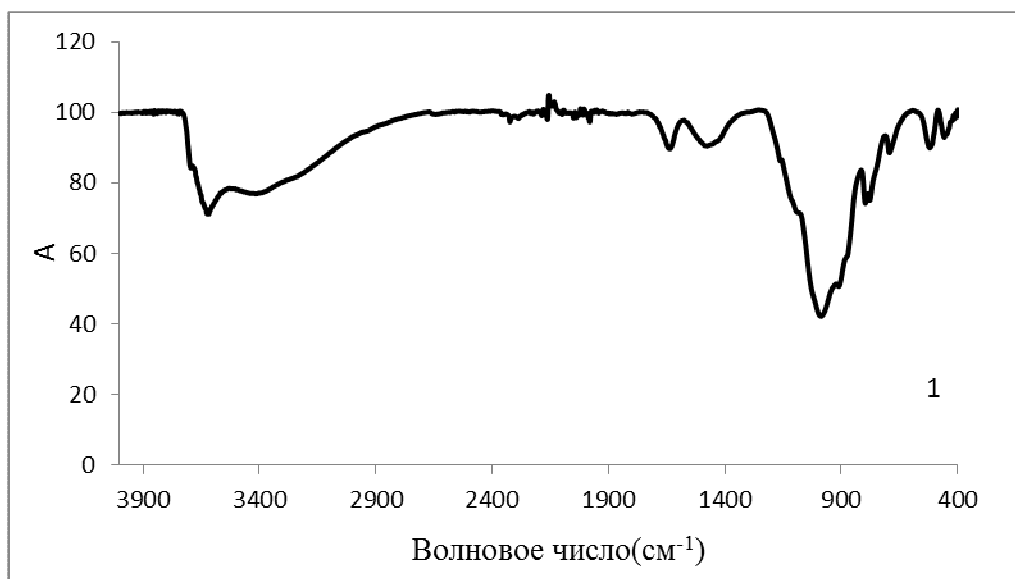
Измерения инфракрасной области охватывают диапазон от 5000 до 250 см^{-1} , причем регулирующим фактором оказывается решетка инструмента. Решетка выделяет из полихроматического – монохроматическое излучение. Отсюда можно измерить величину поглощения с изменением длины волны. Результирующий

спектр представляет собой график зависимости оптической плотности образца или процента пропускания от длины волны [96].

Твердые образцы часто изучают в виде суспензий, либо в нуюйле (парафиновое масло), либо в гексахлорбутадиене. При анализе получаемой пасты качество анализа сильно зависит от способа приготовления суспензии. В спектре суспензии появляются полосы, обусловленные поглощением суспендирующего агента, которые могут закрывать полосы образца. Поэтому твердые образцы иногда исследуют в виде таблеток с KBr. Исследуемое вещество и KBr тщательно перемешивают, измельчают и прессуют в правильный диск, который можно укрепить в приборе и просвечивать. Необходимо учитывать, что при измельчении или прессовании таблеток возможны реакции анионного обмена с бромид-ионами или другие реакции. Спектры отражения твердых веществ регистрируют с помощью промышленных приборов.

ИК-спектры модифицированного ММ, КПАВ, чистого ММ и модифицированного ММ после адсорбции ванадия получены на приборе Nicolet 6700 методом НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения)(рис.3.6). Все спектры нормированы на единицу, то есть проведена их автокорреляция, что позволяет сравнивать спектры друг относительно друга.

Данные ИК-спектроскопии позволяют сделать предположение об образовании связи типа «ионных ассоциатов». Подобный вывод можно сделать, поскольку на спектре нет дополнительных линий, которые бы соответствовали образованию связи полиоксоаниона и КПАВ.



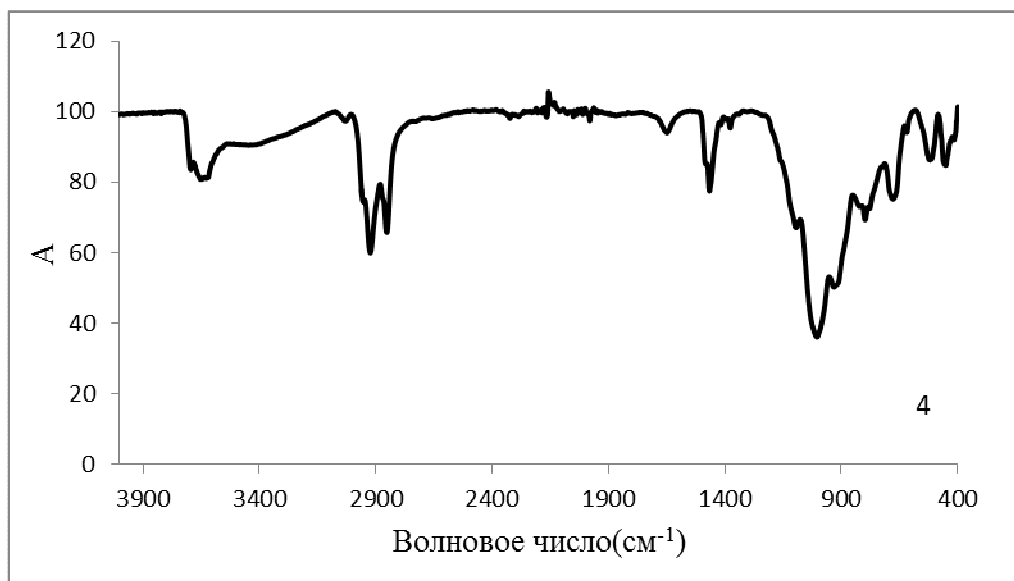


Рисунок 3.6 – 1 – ИК-спектр чистого ММ, 2 – ИК-спектр чистого катионного ПАВ, 3 – ИК-спектр модифицированного монтмориллонита, 4 – ИК-спектр модифицированного монтмориллонита после сорбции ванадия

На ИК-спектре ММ наблюдаются пики в области 3629,3, 3425.7 и 1036.6 см^{-1} , (рис.3.6-1). Эти пики характерны для колебаний ОН-группы в кристаллической структуре, ОН-гидратной группы и для колебаний соединений кремния соответственно. На ИК-спектре КПАВ (рис. 3.6 -2) присутствуют два расщепленных пика на 2851.1 и 2917.0 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям алифатической С-Н группы. На ИК-спектре модифицированного ММ (рис.3.6-3) присутствуют оба характеристических пика, соответствующих кПАВ и ММ.

На спектре (рис 3.6-4) видно, что по сравнению с спектром(рис 3.6-3) нет новых пиков, следовательно, не образовалось новых химических связей. Кроме того, из спектра (рис. 3.6-4) ММ с адсорбированным ванадием следует, что пик с интенсивностью 985 см^{-1} , принадлежащий соединениям кремния, смещается в более длинноволновую область с интенсивностью при 1006 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям (V=O) [97]. Также наблюдается увеличение интенсивности пика при 531 см^{-1} , что вероятнее всего соответствует деформационными колебаниями (V-O-V).

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают предположение об образовании связи типа «ионных ассоциатов», характеризующихся ненаправленной электровалентной связью между длинноцепочечными катионами и полианионами ванадия.

3.2 Адсорбции соединений ванадия на модифицированном углеродсодержащем сорбенте

Представляло интерес сравнить адсорбцию соединений ванадия на «деформируемом» сорбенте (модифицированный ММ) с адсорбцией на «жестком» недеформируемом сорбенте (модифицированный углеродсодержащий сорбенте).

Используемые реактивы: БАУ-А (ГОСТ 6217-74), серная кислота (хч., ГОСТ 4204-77), дидецилдиметиламмоний хлорид (50%., CAS 7173-51-5).

В качестве исходного материала для сорбции использовали березовый активированный уголь марки БАУ-А. Первая стадия подготовки сорбента состояла в измельчении угля на шаровой мельнице до размеров частиц от 5 до 10 мкм. Далее проводили обработку угля 10% водным раствором модификатора КПАВ (хлоридом дидецилдиметиламмония) при pH 2,5- 3,5. Уголь выдерживали в растворе КПАВ при постоянном перемешивании в течение 2 часов. Полученный сорбент (БАУ-М) промывали, отфильтровывали и сушили при комнатной температуре.

Полученный сорбент обладал следующими характеристиками: Размер частиц 5-10 мкм, величина удельной поглощающей поверхности $600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, ζ -потенциал поверхности составлял + 55 мВ.

Сорбцию ванадия проводили в диапазоне температур от 295 К до 328 К, при pH раствора от 1 до 10 и при исходной концентрации ионов ванадия от 0,2 до 27 ммоль·л⁻¹. Перемешивание суспензии проводили верхнеприводной мешалкой ПЭ-0309 со скоростью вращения 150 об·мин⁻¹ в течение 30 минут. Постоянство температуры регулировали жидкостным термостатом УТ 4302. Осадок отделяли от раствора центрифугированием на центрифуге ОПН-8 при скорости 8000 об/мин.

Концентрацию ванадия до и после сорбции измеряли фотоколориметрически на приборе КФК-2 с длиной волны 440 нм при длине поглощающего слоя 5 см. В методе прямой фотоколориметрии использовали свойство ванадия образовывать окрашенные комплексы с перекисью водорода в кислой среде.

Модификатор - КПАВ прививали на поверхность активированного угля марки БАУ-А с целью увеличения количества положительно заряженных сорбционных центров, в результате чего получали модифицированный активированный уголь (БАУ-М). Закрепление КПАВ на поверхности угля происходило за счет гидрофобного взаимодействия углеводородного радикала ПАВ с неполярными участками поверхности сорбента и наружной ориентацией полярных групп. Модификатор закреплялся на поверхности угля в количестве не более 1 мас. %; большие количества модификатора вымывались с поверхности сорбента при промывке дистиллированной водой. Модификация угля схематично показана на рис. 3.7

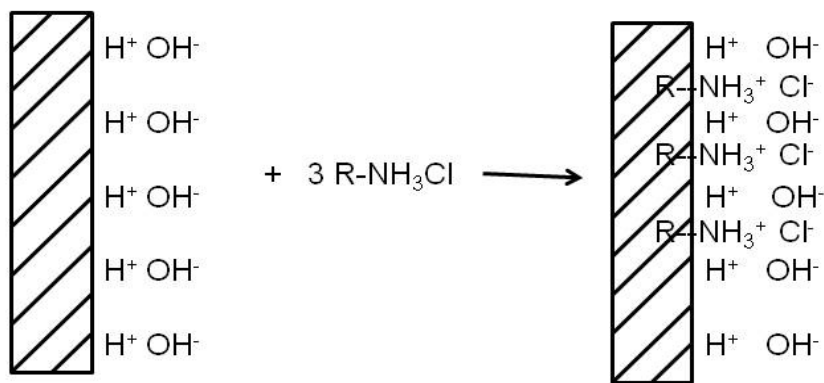
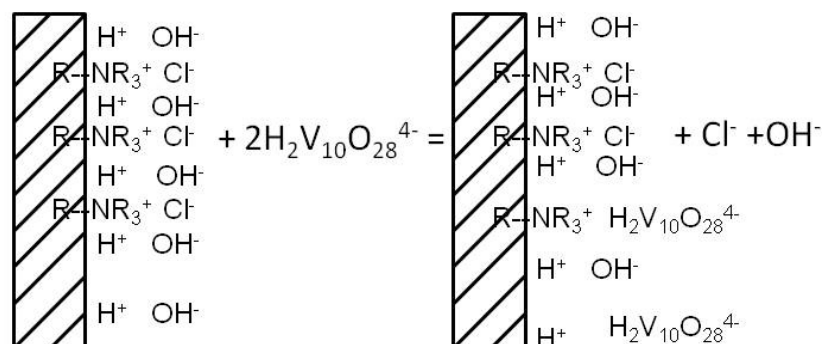


Рисунок 3.7 – Схема модификации поверхности угля КПАВ

Исходя из приведенной схемы, сорбционный процесс должен сводиться к обмену Cl^- и OH^- на оксоанионы ванадия.

Процесс адсорбции ванадия на углеродсодержащем сорбенте схематично может быть представлен, как взаимодействие различных сорбционных центров



сорбента с оскоанионами ванадия (рис. 3.8)

Рисунок 3.8 – Схема адсорбции полиоксоанионов ванадия на поверхности сорбента БАУ-М

На процесс адсорбции оказывает сильное влияние выбор реагента для корректировки pH среды. На рис. 3.9 приведены изотермы сорбции ванадия на углеродсодержащем сорбенте в зависимости от применяемого подщелачивающего реагента.

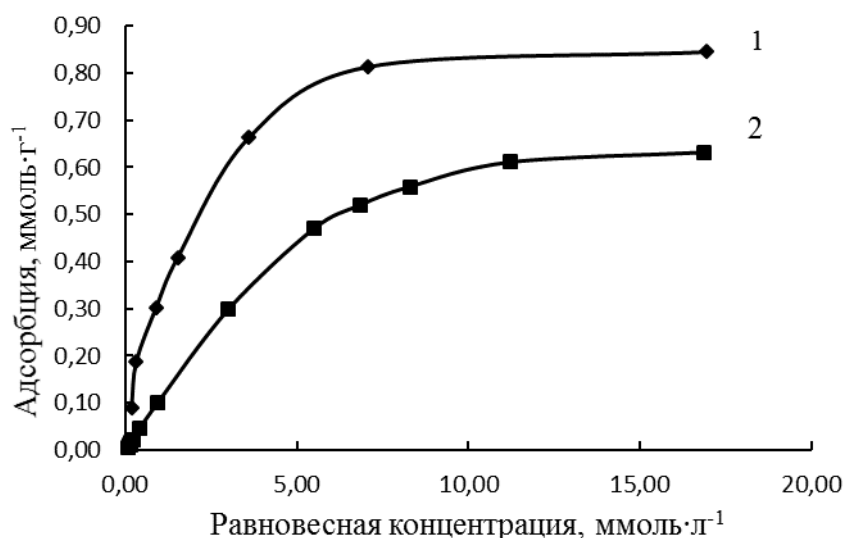


Рисунок 3.9 – 1-изотерма адсорбции ванадия при корректировке pH среды гидроксидом калия. 2-изотерма адсорбции ванадия при корректировке pH среды раствором аммиака.

На рис. 3.10 приведены изотермы адсорбции ванадия на сорбенте БАУ-М в зависимости от количества введенного модификатора. Лучшие показатели сорбции наблюдали при количестве модификатора 1 мас. %.

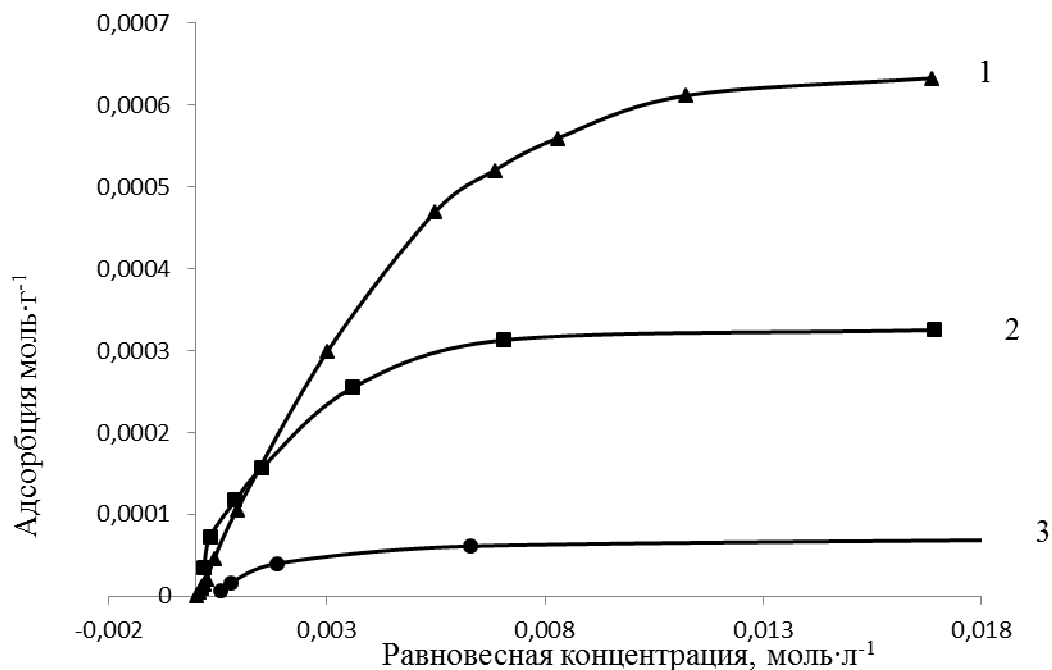


Рисунок 3.10 – Изотермы адсорбции ванадия при разных концентрациях модификатора. 1- 1% от массы сорбента; 2 –0,5% от массы сорбента; 3 – сорбент без модификатора

На рис. 3.11, приведена зависимость адсорбции ванадия на угле (БАУ-М) от рН среды (при исходной концентрации ванадия 5 ммоль·л⁻¹).

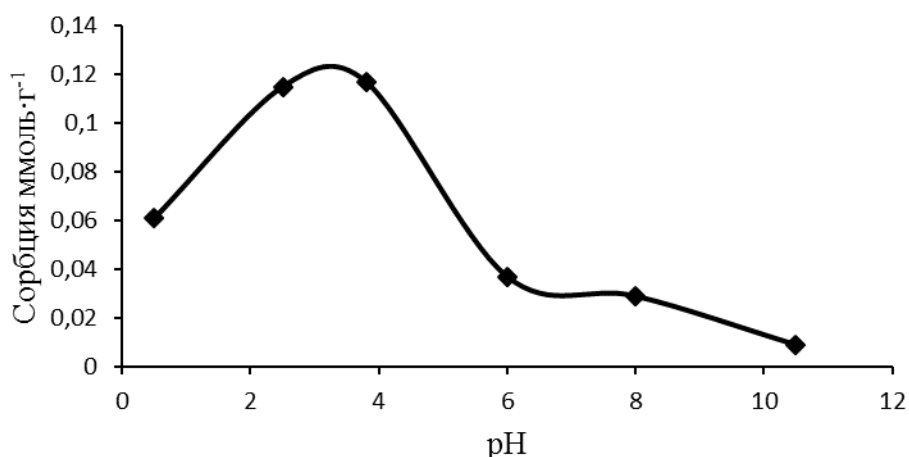


Рисунок 3.11 – Зависимость сорбции ванадия на сорбенте БАУ-М, в зависимости от pH среды

Из рисунка следует, что адсорбция ванадия протекает наиболее полно в диапазоне pH от 2,5 до 4. В этой области значений pH ванадий существует в форме полианионов, преимущественно $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$, $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$.

При повышении pH адсорбция ванадия в интервале 6 – 8 снижается в связи с преобладанием в растворе анионов $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$, VO_3^- . С дальнейшим повышением значения $\text{pH} > 6$, сорбция продолжает падать, поскольку возрастает концентрация OH^- ионов, конкурирующих с ванадат-ионами на активных участках поверхности.

На рис. 3.12 приведены изотермы сорбции ванадия на модифицированном угле при различных значениях pH среды.

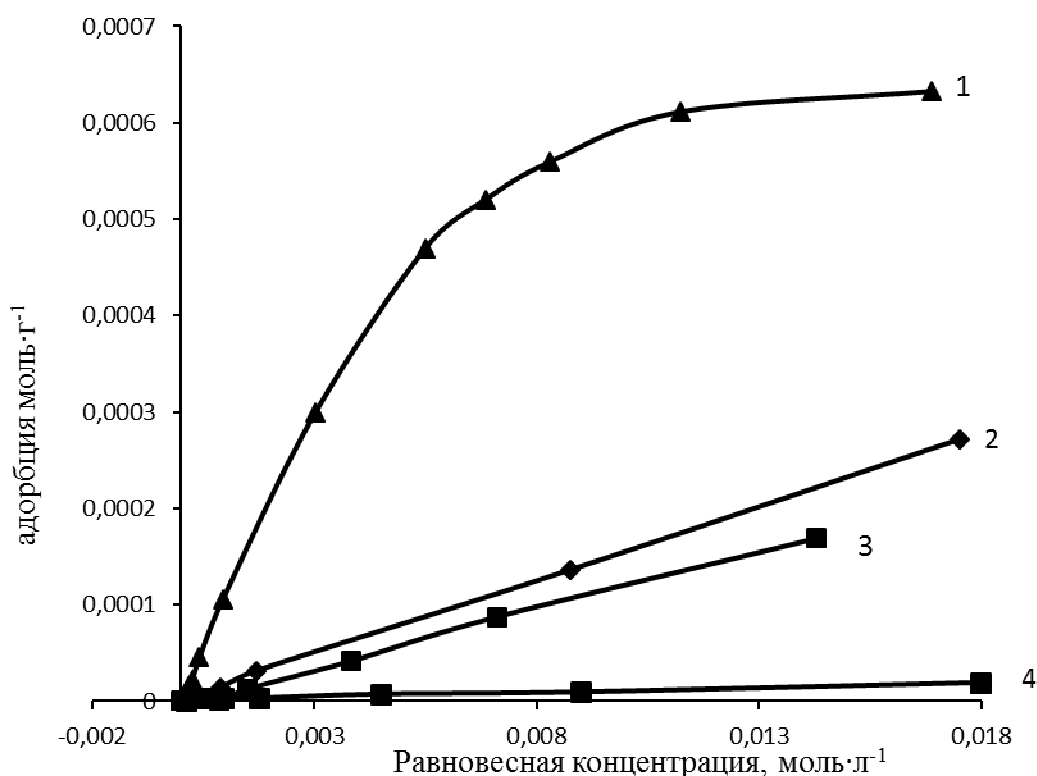


Рисунок 3.12 – Изотермы адсорбции ванадия на модифицированном угольном сорбенте. 1- адсорбция иона $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$, 2- адсорбция иона VO_2^+ , 3- адсорбции иона $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$, 4 - адсорбция иона HVO_4^{2-}

Таким образом, основной особенностью сорбента можно считать его высокую активность в отношении поливанадат ионов при pH 3,4 и концентрации ванадия выше $4 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$. При концентрации ванадия ниже $4 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$ величина адсорбции резко уменьшается из-за того, что полиоксоанионы $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ и $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ переходят в метаванадат ионы VO_3^- .

Изотерма сорбции поливанадат-ионов описываются уравнением Лэнгмюра, поэтому можем провести расчеты термодинамических параметров. Участки изотерм адсорбции, соответствующие уравнению Лэнгмюра приведены на рис. 3.13.

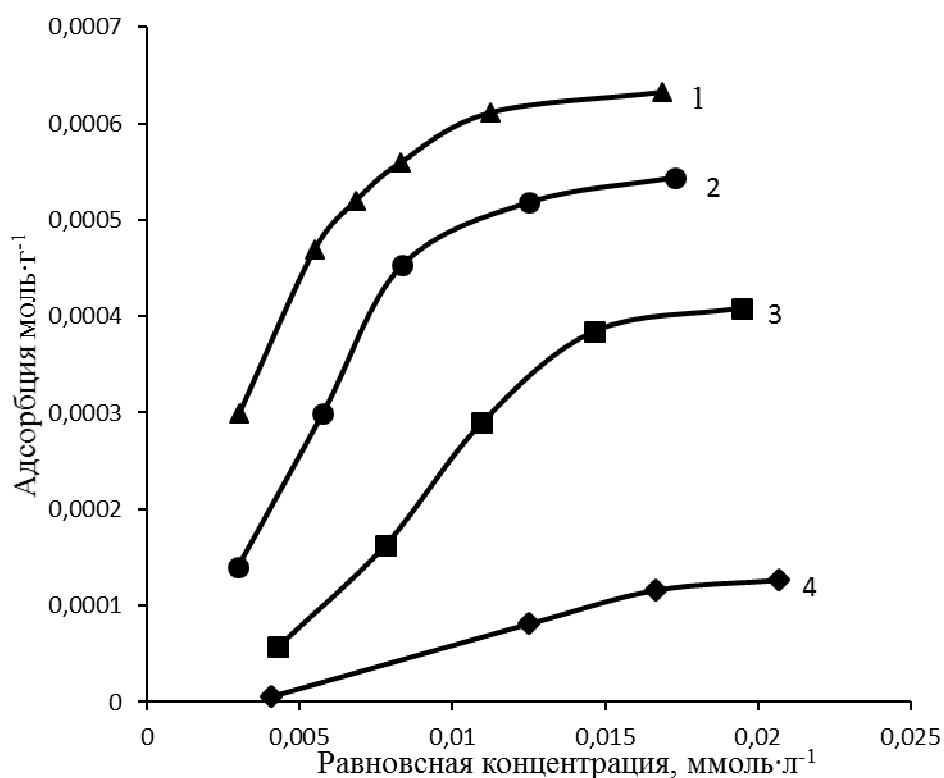


Рисунок 3.13 – Изотермы сорбция ванадия на угольном сорбенте при различных температурах. 1-296 К; 2-303 К; 3-318 К; 4 - 328 К

Расчеты термодинамических параметров проводили по методике описанной выше для адсорбции ванадия на модифицированном ММ. Результаты расчетов (табл. 3.3).

Таблица 3.3 – Термодинамические параметры сорбционного процесса

Термодинамический параметр	Угольный сорбент БАУ-М			
Температура, К	296	303	318	328
Предельная адсорбция, ммоль·г ⁻¹	0,6	0,5	0,4	0,1
Константа адсорбции	1,64	1,43	1,09	1,01
ΔG , кДж·моль ⁻¹	-1,223	-0,895	-0,220	-0,023
ΔH , кДж·моль ⁻¹	-12,6			
ΔS , Дж·моль ⁻¹ ·К	-38,5±0,5			

Результаты исследований, приведенные в табл. 3.3, показывают, что взаимодействие ванадат-ионов с поверхностью адсорбента соответствует физической адсорбции, поскольку для нее характерны тепловые эффекты не превышающие 30 кДж/моль и соответствующие экзотермическому процессу ($\Delta H < 0$). Константа адсорбции с увеличением температуры уменьшается, как и ΔG , что свидетельствует о наличии экзотермического процесса. В отличие от адсорбции ванадия на самопроизвольно деформируемой поверхности модифицированного ММ, где $\Delta S > 0$, структурная составляющая адсорбции ванадат-ионов на поверхности адсорбента с «жесткой» структурой $T\Delta S < 0$. При этом основную роль в оценке адсорбции ванадат ионов на сорбенте БАУ-М играет энергетическая составляющая ΔH .

Сравнение результатов адсорбции ванадат-ионов на сорбентах с различной структурой (с примерно одинаковой удельной поверхностью – $600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) показывает, что эффективность адсорбции на поверхности ММ значительно выше чем на поверхности БАУ-М. Термодинамический анализ показал, что дополнительные положительные эффекты адсорбции на самопроизвольно деформируемой поверхности ММ связаны со структурными изменениями наноразмерных поверхностных слоев и разупорядочением молекул растворителя.

Глава 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНАДИЯ

4.1 Извлечение соединений ванадия из концентрированных растворов методом микрофлотации с высокодисперсным носителем (ММ)

4.1.1 Диаграммы состояния соединений ванадия и КПАВ-собиранителя в водных растворах

В практическом отношении наиболее интересны микрофлотационные методы, основанные на химическом взаимодействии коллигенда с собирателями или регуляторами флотации. Достоинствами этих методов по сравнению с пенной сепарацией (адсорбционным концентрированием компонентов растворов на подвижной границе раздела раствор – газ) являются значительно меньший расход собирателей, более высокие коэффициенты извлечения и концентрирования извлекаемых веществ, возможность создания условий для более избирательного извлечения.

При химическом взаимодействии собирателя и коллигенда в объеме раствора образуется малорастворимое соединение (сублат). Процесс выделения частиц твердой фазы происходит в режиме пеночной (или пленочной) флотации и характеризуется высокими значениями коэффициента концентрирования[33].

Целью наших исследований явилось изучение возможности выделения оксосоединений ванадия из металлургических растворов методом микрофлотации.

Объектом исследования служил раствор после кислотного выщелачивания шихты, полученной из шлака ОАО «НТМК», с концентрацией ванадия $15 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. В качестве собирателя использовали КПАВ - хлорид дидецилдиметиламмония.

Для установления концентрационных областей микрофлотации оксосоединений ванадия использовали диаграммы состояния собирателя и коллигенда, теоретическое обоснование которых дано в работах проф. Свиридова В.В. [33, 98, 99]

Для построения диаграмм состояния использовали модельный раствор, содержащий ванадий ($1 - 5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$), КПАВ – собиратель дидецилдиметиламмоний хлорид(ДДАХ) ($0,002 - 2 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$). Величина pH растворов регулировалась с помощью растворов гидроксида калия (1 М) и раствора аммиака(3 М). Контролировали pH раствора с помощью прибора АНИОН 4100 с хлорсеребряным электродом и датчиком термокомпенсации. Постоянство ионной силы($0,1 \text{ н}$) раствора создавалась хлоридом калия. Построение концентрационных диаграмм основывалось на экспериментальном определении содержания ванадия и собирателя. Для достижения условий равновесия раствор перемешивали в течении 30 мин. при постоянной температуре 298 К. Ванадий в виде малорастворимых форм отделяли от истинного раствора на центрифуге ОПН-8 при $8000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$. При этом размер частиц сублата в условиях эксперимента колебался в пределах 60-90 нм, характерных для гидрозолей. После выделения малорастворимых форм сублата из раствора измеряли равновесную концентрацию ванадия фотоколориметрически на приборе КФК-2 при длине волны 440 нм, длина оптического пути 50 мм.

Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), определяли фотоколориметрически на приборе КФК-, по методике описанной в [98].

Рассмотрение диаграмм состояния(рис.4.1-4.3) позволяет судить о химическом составе и границах сосуществования фаз в гетерогенных системах. Кривые 1 на диаграммах характеризуют зависимость критической концентрации мицеллообразования (ККМ) КПАВ от концентрации ванадия в растворе. Они отделяют истинный раствор КПАВ и извлекаемого иона(концентрации ниже кривой 1) от мицеллярно-коллоидного раствора КПАВ (выше кривой 1). Присутствующие в растворе ионы ванадия выполняют роль противоионов, регулирующих толщину диффузной части двойного электрического слоя(ДЭС) мицелл КПАВ. Кривая 2 отделяет мицеллярно-коллоидную фазу от фазы гидрофобного малорастворимого соединения, существующие выше кривой 2.

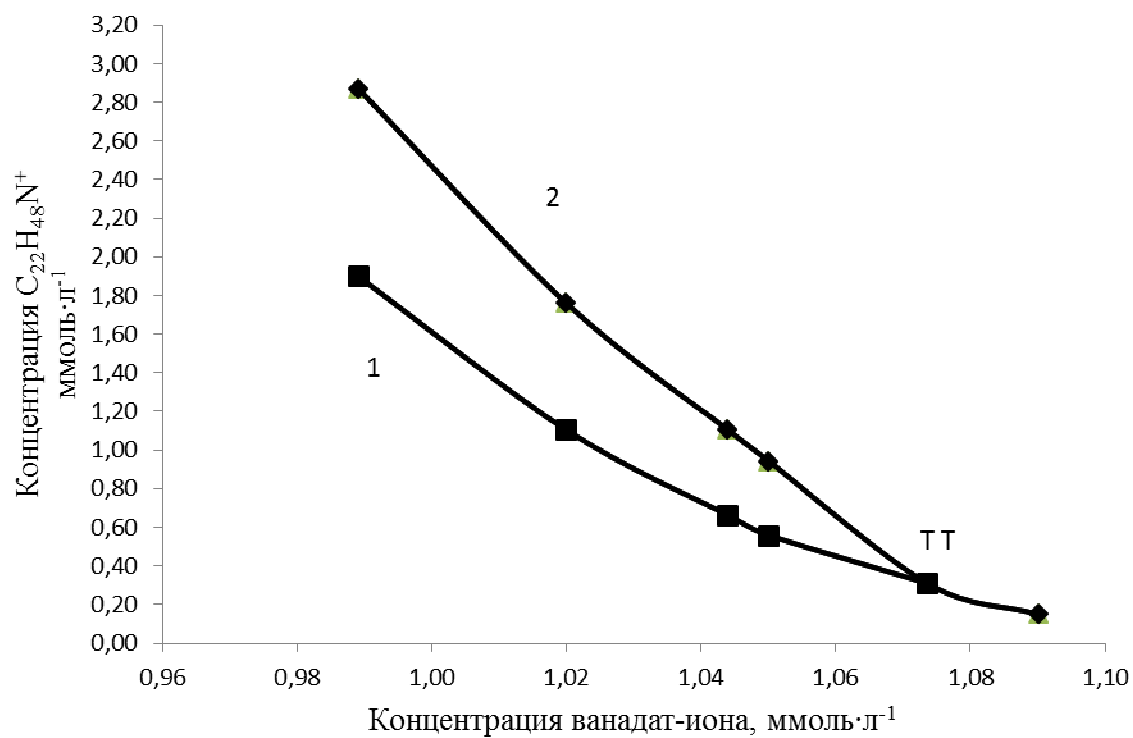


Рисунок 4.1 – Диаграмма состояния водных растворов дидецилдиметиламмоний хлорида и ванадия при pH=3,4

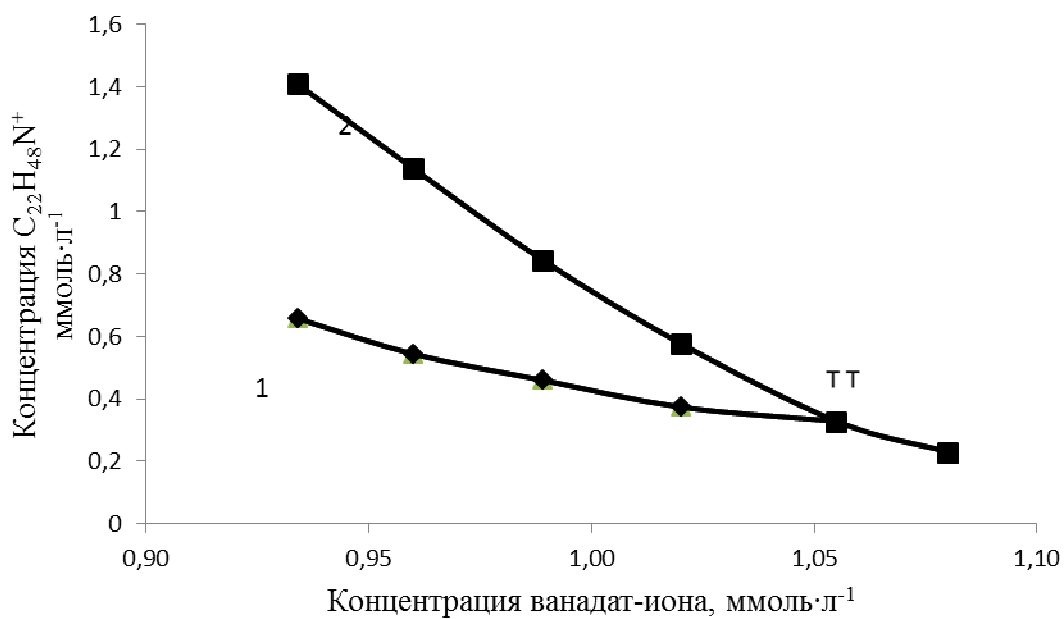


Рисунок 4.2 – Диаграмма состояния водных растворов дидецилдиметиламмоний хлорида и ванадия при pH=4,5

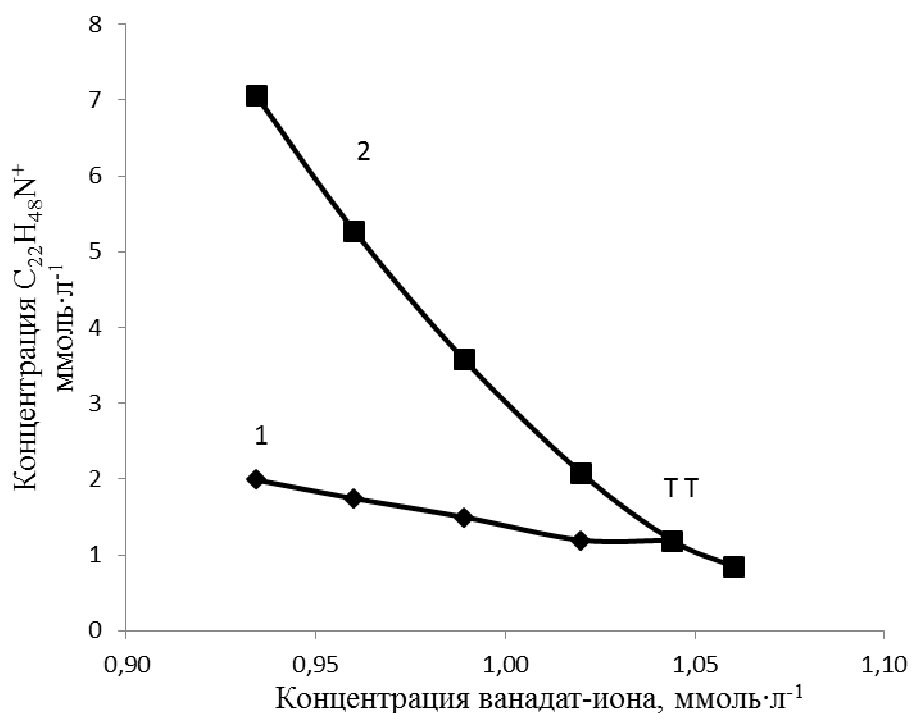


Рисунок 4.3 – Диаграмма состояния водных растворов дидецилдиметиламмоний хлорида и ванадия при рН=7,5

Тройная точка(ТТ) диаграммы, в которой сходятся обе кривые, характеризует сосуществование трех фаз и оптимальное соотношение концентраций КПАВ и извлекаемого иона, при которых ионы КПАВ максимально связываются с извлекаемыми ионами в малорастворимые соединения. Таким образом, в точке ТТ соблюдается стехиометрическое соотношение молекулярно-растворимых КПАВ и оксоанионов ванадия при образовании малорастворимого соединения.

Сравнение диаграмм состояния при различных значениях рН позволяет сделать следующие выводы. Самая низкая равновесная концентрация собирателя в растворе, необходимая для образования малорастворимого соединения с ванадат-ионами, наблюдается в кислой среде при рН 2,5-3,5. Кроме того, в кислой среде область между существованием мицеллярных растворов и малорастворимых соединений значительно сужается (на диаграмме рис.4.1) по сравнению с аналогичными областями при рН 4,5 и 7,5 (рис. 4.2, 4.3). Это

свидетельствует об уменьшении количества мицеллярной фазы собирателя в кислой среде.

Отмеченные различия объясняются тем, что в зависимости от pH среды ванадий образует соединения разного состава, как было указано выше.

Исходя из диаграмм состояния определяли величины произведения растворимости (ПР) соединений ванадат-ионов с КПАВ в тройной точке.

Величина ПР связана с изобарно-изотермическим потенциалом реакции уравнением изотермы (4.1):

$$\Delta G_{OBR} = -RT \ln PP \quad 4.1$$

Результаты расчетов приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.1 – ПР и ΔG_{OBR} ионных ассоциатов при различных значениях pH среды

Тип осаждаемого иона	pH	ПР	ΔG_{OBR}
$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$	3,4	$1,03 \cdot 10^{-10}$	-22,74 кДж/моль
$HV_{10}O_{28}^{5-}$	4,5	$1,14 \cdot 10^{-10}$	-22,48 кДж/моль
VO_3^-	7,5	$1,48 \cdot 10^{-9}$	-16,12 кДж/моль

Из таблицы 4.1 следует, что наиболее прочные ионные ассоциаты образуют ионы $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ и $HV_{10}O_{28}^{5-}$ в кислой среде, в диапазоне pH = 3,4 - 4,5.

На рис. 4.4, приведены ИК-спектры сублатов, полученных при взаимодействии КПАВ с полианионами ванадия.

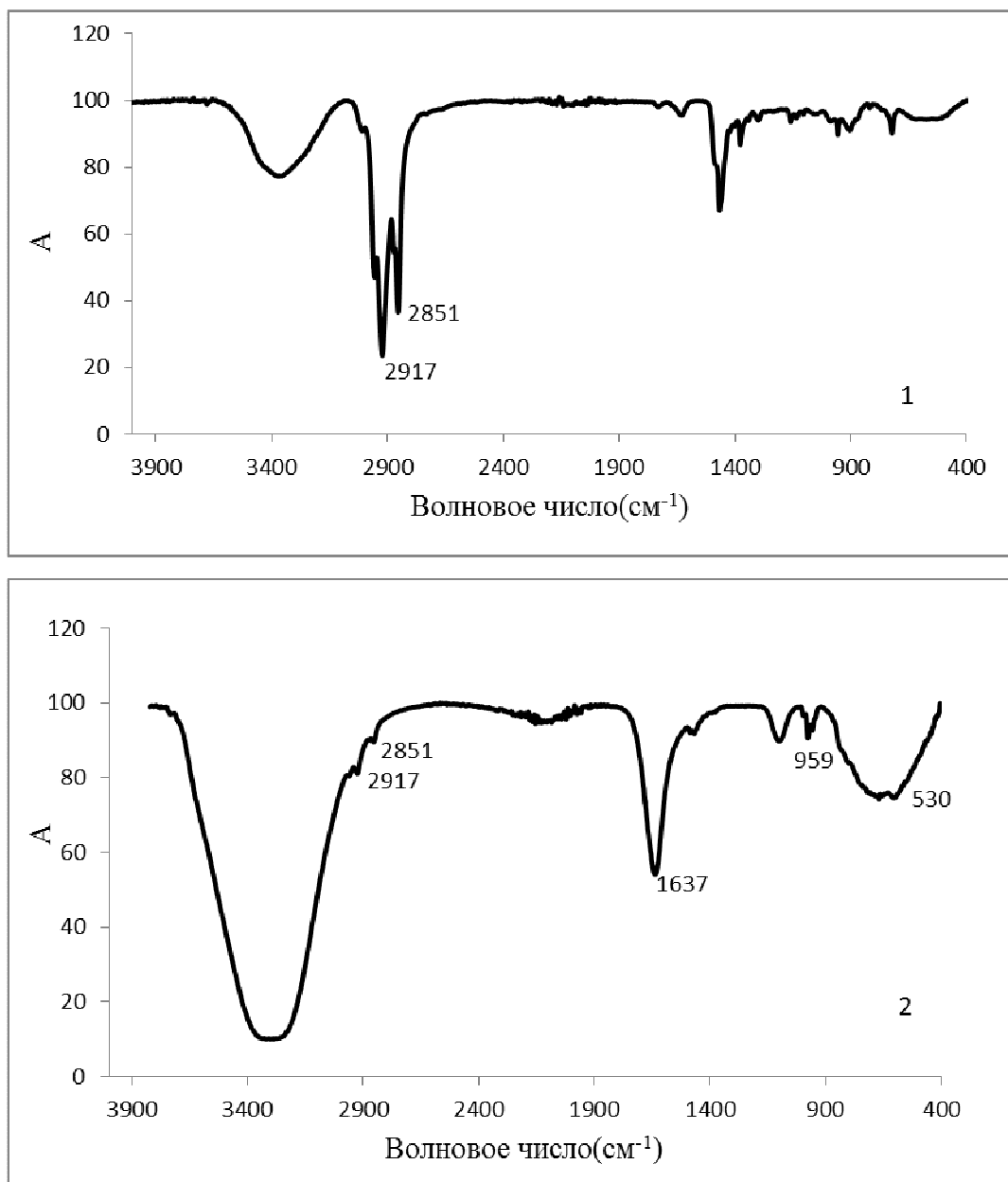


Рисунок 4.4 – ИК-спектр 1 – хлорида дидецилдиметиламмония, 2 – хлорида дидецилдиметиламмония после взаимодействия с полиоксоанионами ванадия.

На ИК-спектре КПАВ (рис. 4.4 – 1) присутствуют два расщепленных пика на 2851 и 2917см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям алифатической С-Н группы [50,100]. На ИК-спектре сублата (рис. 4.4 – 2) наблюдаются интенсивные области поглощения характерные для валентных колебаний воды $2800 - 3600\text{ см}^{-1}$, и менее интенсивные области поглощения $1610-1640\text{см}^{-1}$, характерные для деформационных колебаний воды [101]. При этом остаются, в менее выраженной форме пики 2851 и 2917 см^{-1} принадлежащие алифатическому амину. Эти

изменения вызваны тем обстоятельством, что в отличие от алифатических аминов сублат подвергался анализу во влажном виде. Очевидно, что основная часть гидратной воды характеризуется водородными связями с различными величинами энергии. Для ванадия характерны интенсивные полосы поглощения в коротковолновой области. Согласно [101-103] в спектре соединений ванадия должны наблюдаться полосы поглощения при 760 и 530 см^{-1} , что соответствует деформационным колебаниям ($\text{V} - \text{O} \cdots \text{H}$) и деформационным колебаниям ($\text{V} - \text{O} - \text{V}$). Исходя из этого, полосы поглощения на спектре (рис. 3.4 – 2) при 816 см^{-1} и 959 см^{-1} соответствуют вибрационным колебаниям ($\text{V}-\text{O}$). Таким образом, анализ спектров показывает, что соединения ванадия при взаимодействии с КПАВ выделяются в виде малорастворимых ионных ассоциатов. Установлено, что характер взаимодействия оксоанионов ванадия с хлоридом дидецилдиметиламмония в водных растворах аналогичен взаимодействию оксоанионов ванадия с поверхностью адсорбента ММ, модифицированного хлоридом дидецилдиметиламмония.

Из этого следует, что процесс микрофлотации можно проводить как с КПАВ-собирателем, так и с модифицированным ММ. Очевидно, что предпочтение следует отдать процессу микрофлотации ванадат-ионов с использованием модифицированного ММ. В этом случае КПАВ выполняет роль не только модификатора ММ, но и роль собирателя. При этом расход собирателя значительно снижается, как за счет участия в процессе развитой поверхности адсорбента ММ, так и за счет возможности многократного использования адсорбента.

Вместе с тем встает вопрос об интенсивности коагуляции коллоидных частиц ММ друг с другом и их гетерокоагуляции на поверхности раздела жидкость-газ в ходе процесса микрофлотации. Это связано с обнаруженной нами ранее (Глава 2) высокой агрегативной устойчивости дисперсных систем.

4.1.2 Закономерности коагуляции частиц дисперсной фазы ММ в присутствии соединений ванадия

В растворы с рН 3,4 вводили электролит – метаванадат калия, содержащий при указанном рН в растворе анионы $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$. Для проведения эксперимента использовали золь ММ с содержанием основного вещества 0,05 мас. %. Смешение раствора электролита с дисперсной фазой осуществляли при быстром перемешивании в течение 5 минут. Коагуляцию частиц дисперсной фазы далее наблюдали при медленном перемешивании (30-60 об·мин⁻¹).

Начальное количество частиц дисперсной фазы ν_0 рассчитывали по формуле:

$$\nu_0 = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho} \quad 4.2$$

где m – масса дисперсной фазы, кг; ρ – плотность дисперсной фазы, кг·м⁻³; r – радиус частицы, м.

Далее строили градировочный график зависимости оптической плотности от концентрации ММ в растворе. По уравнению 4.2 рассчитывали количество частиц при различных концентрациях и перестраивали градировочный график в координатах: количество частиц – оптическая плотность (рис. 4.5).

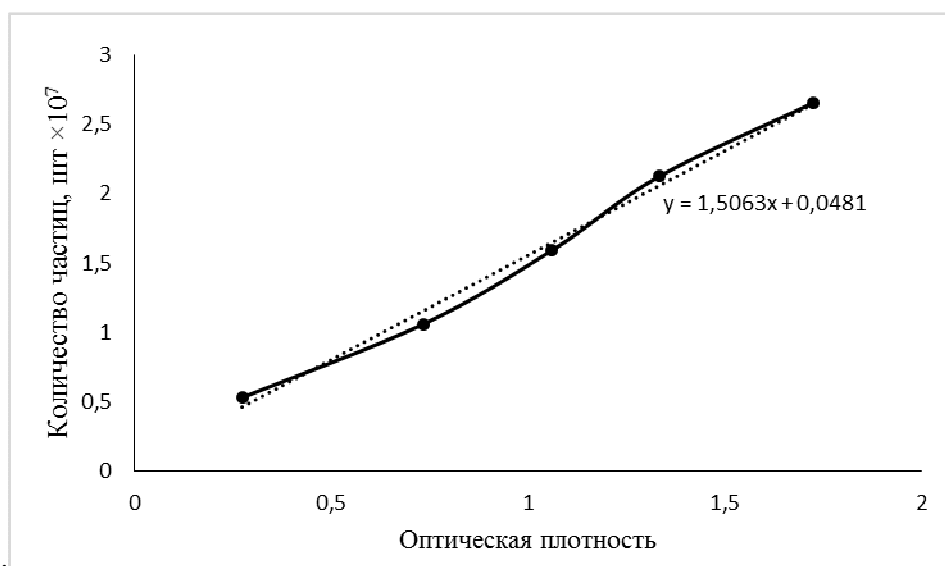


Рисунок 4.5 – Градировочный график зависимости оптической плотности от количества частиц ММ

Порог коагуляции определяли по резкому изменению оптической плотности дисперсии ММ при повышении концентрации электролита - метаванадата калия.

Количество частиц в процессе коагуляции определяли турбидиметрически по градуировочному графику. Дисперсию ММ отбирали из верхней части раствора, фиксируя количество частиц, не подвергшихся в данный период времени коагуляции. Измерения проводили на фотокалориметре КФК-2 в кювете с длиной оптического пути 30 мм и длиной волны 490 нм и определяли оптическую плотность (сначала каждые 15 с. потом каждые 60 с.).

В ходе исследования было установлено, что агрегативная устойчивость дисперсии ММ чрезвычайно чувствительна к наличию коагулирующих ванадат-ионов, поскольку ее нарушение происходит при очень малых концентрациях электролита. Порог коагуляции определяли для концентрации электролита, при которой происходила агрегация всех частиц ММ, сопровождающаяся резким изменением оптической плотности. При этом порог коагуляции соответствовал концентрации метаванадата калия $0,016 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$

Кинетика коагуляции частиц ММ представлена на рис. 4.6.

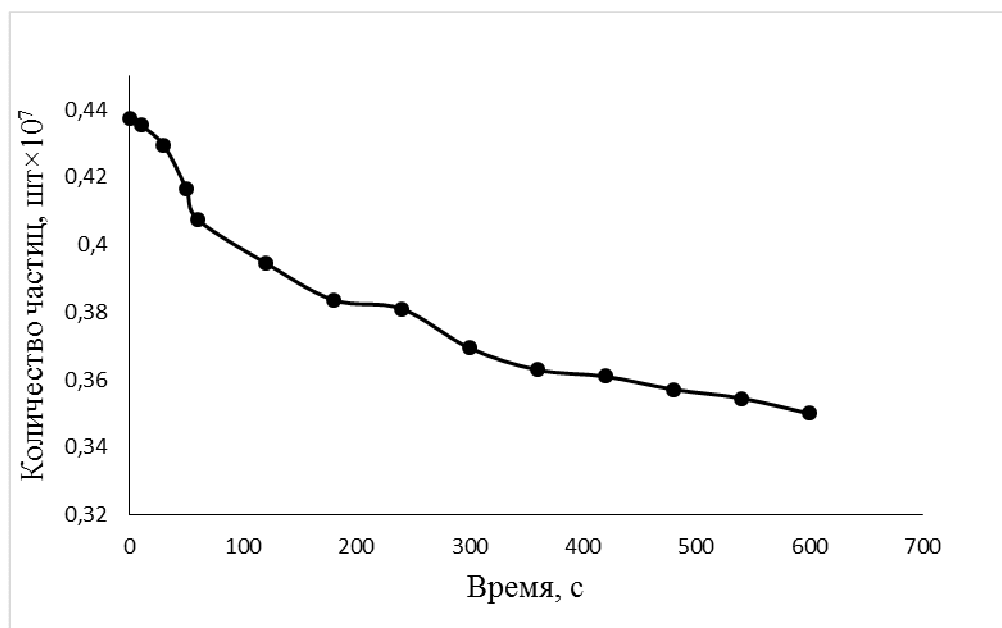


Рисунок 4.6 – Зависимость количества частиц ММ от времени в процессе коагуляции

Для определения константы скорости коагуляции строили зависимость в координатах $\frac{V_0}{V_\tau} - \tau$ (рис. 4.7) где V_τ - количество частиц в данный момент времени. Из полученной линейной зависимости определяли время половинной коагуляции $-\Theta = \text{ctg} \alpha$, (α – угол наклона прямой) и экспериментальную константу скорости коагуляции по уравнению 4.3.

$$K^{\text{эксп}} = \frac{1}{V_0 \Theta} \quad 4.3$$

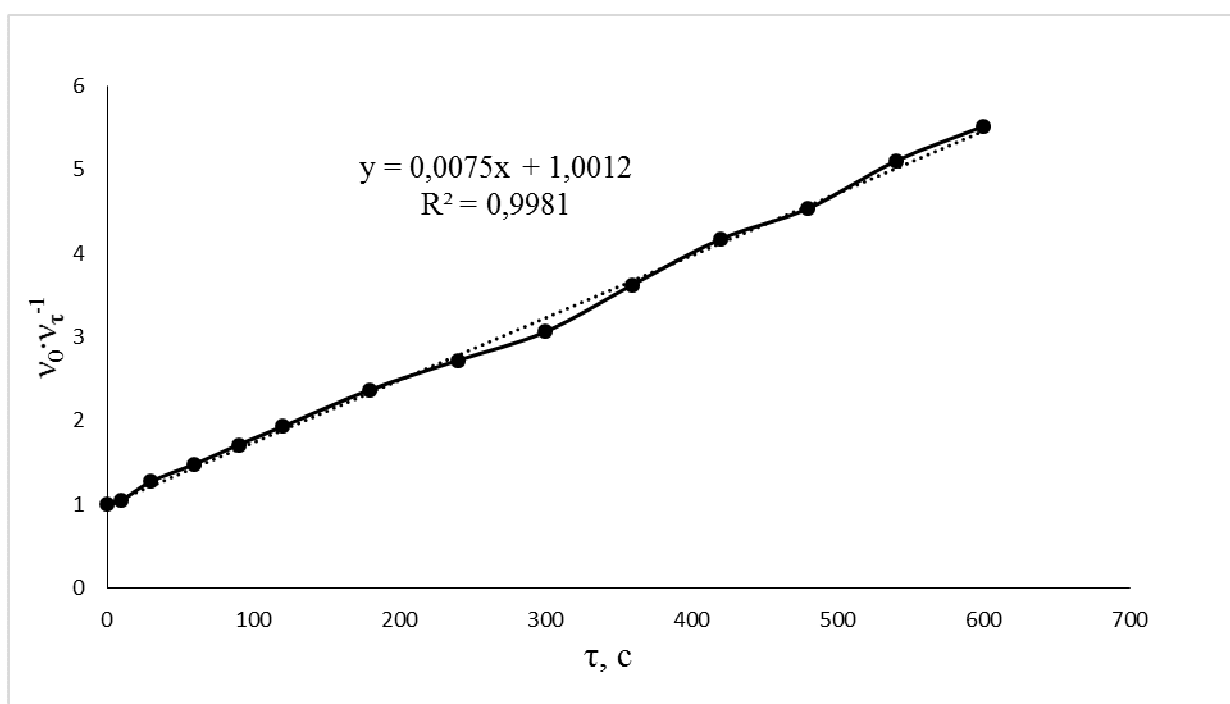


Рисунок 4.7 – Кинетика коагуляции модифицированного ММ в присутствии коагулирующего иона $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$

Результаты исследований приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.2 – Параметры коагуляции модифицированного ММ в присутствии метаванадата калия

Коагулирование модифицированного ММ в присутствии $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$	
Θ , с	133
$K_{\text{эксп}} \times 10^{18}$, $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	2,96
Порог коагуляции, $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$	0,016
Фактор замедления	0,55

Экспериментальную константу скорости коагуляции сопоставляли с теоретической константой быстрой коагуляции ($K_{\text{б}}^{\text{теор}}$) по Смолуховскому:

$$K_{\text{б}}^{\text{теор}} = \frac{4kT}{3\eta} = \frac{4 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{3 \cdot 10^{-3}} = 5,39 \cdot 10^{-18}, \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1} \quad 4.4$$

где η – вязкость среды, k – константа Больцмана, T – температура, К.

Сравнение экспериментальной константы скорости коагуляции с теоретической константой быстрой коагуляции позволило определить фактор замедления коагуляции:

$$W = \frac{K_{\text{эксп}}}{K_{\text{теор}}} \quad (4.5)$$

где $K_{\text{теор}}$ – теоретическая константа быстрой коагуляции, $K_{\text{эксп}}$ – константа коагуляции, полученная экспериментально [104].

Рассчитанный фактор замедления составил 0,55, что свидетельствует о близости экспериментальной и теоретической констант коагуляции и о наличии небольшого энергетического барьера при агрегации частиц.

Для полиоксоаниона $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ характерен наиболее низкий порог коагуляции в сравнении с анионами меньшей зарядности, что соответствует представлениям Шульце-Гарди [105, 106].

4.1.3 Кинетика микрофлотации

Флотационное извлечение ванадия проводили методом пневматической флотации в однокамерной установке. Принципиальная схема работы флотационной установки в периодическом режиме приведена на рис. 4.8.

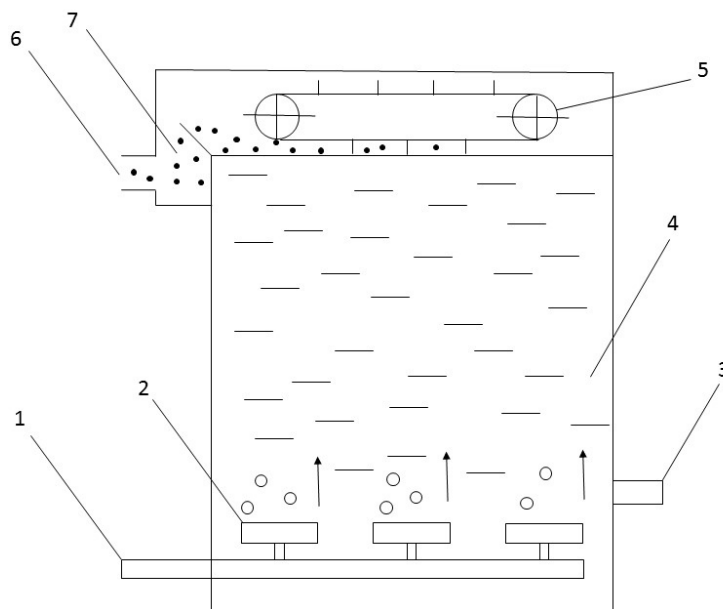


Рисунок 4.8 – 1 – подвод воздуха, 2 – пористый материал, 3 – пробоотборник, 4 – флотационная камера, 5 – скребковый механизм для удаления пены, 6 – флотопродукт 7 – приемная камера

Ванадийсодержащий раствор после его смешения с КПАВ – собирателем или модифицированным ММ заливали во флотационную камеру 4. Подача воздуха 1 осуществлялась компрессором МКМ-7; его диспергирование происходило при прохождении через пористый материал 2 (фильтры Шотта №4). Средний размер пузырьков воздуха составлял 450-500 мкм. Пузырьки воздуха вместе с захваченными частицами сублата всплывали и концентрировались в верхней части аппарата в виде малоустойчивой пены или гидрофобных пленок («пенки»). Отбор раствора для его анализа на содержание ванадия осуществляли через определенные промежутки времени с помощью пробоотборника 3. Флотопродукт 6 удалялся скребковым механизмом 5 в приемную камеру 7.

Зависимость степени извлечения от времени (рис. 4.9) показывает, что микрофлотационное извлечение соединений ванадия происходит эффективнее с коллоидным носителем ММ по сравнению с ионно-осадительной флотацией (без носителя). Это обусловлено большим размером флотируемых частиц при извлечении с модифицированным ММ, чем с КПАВ-собирателем (рис.4.10).

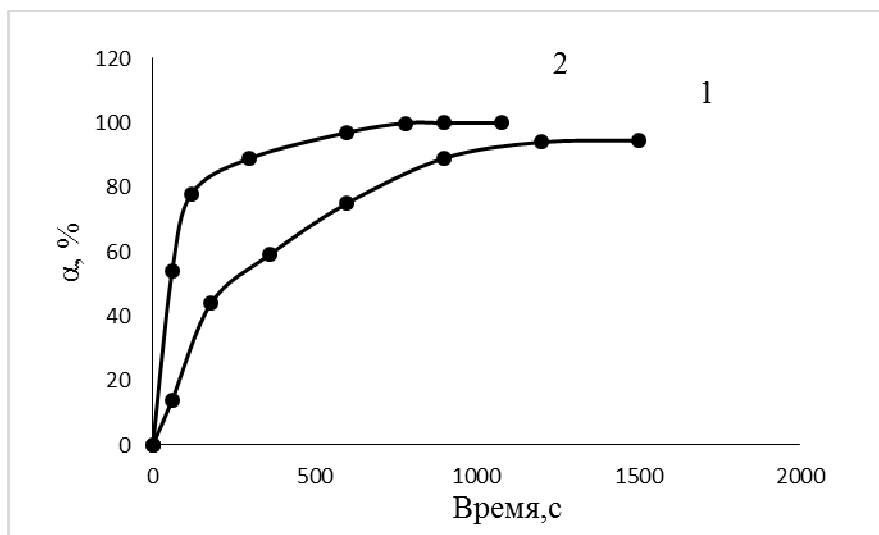


Рисунок.4.9. - Зависимость степени извлечения от времени 1 – для флотации соединений ванадия с КПАВ, 2 – для флотации соединений ванадия с модифицированным ММ;

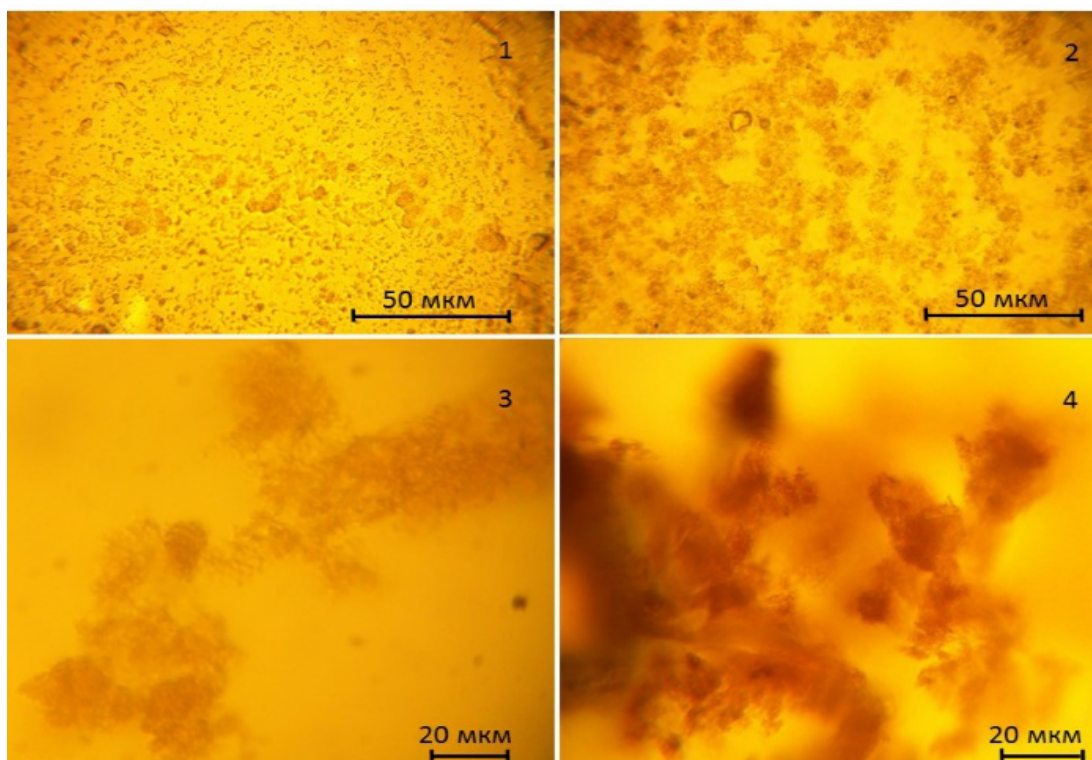


Рисунок 4.10 - Микрофотографии осадков при ионно-осадительной флотации: 1 – КПАВ с декаванадат ионами; 2 – модифицированного ММ с декаванадат ионами; 3 – КПАВ с декаванадат ионами при большем разрешении; 4 – модифицированного ММ с декаванадат ионами при большем разрешении

Кинетика флотации описывается уравнением, аналогичным уравнению первого порядка химической реакции: $\alpha = 1 - e^{-Kt}$; где α – степень извлечения; K – константа скорости флотации коллоидных частиц. Рассчитанная по уравнению константа скорости флотации с модифицированным ММ составляет $9,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, значительно превышающая константу скорости для микрофлотации с КПАВ - $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

При микрофлотационном извлечения ванадия с модифицированным ММ после его первичной флокуляции размеры частиц составляли 5 мкм. Для сравнения, размеры частиц, образующихся при взаимодействии соединений ванадия с КПАВ в отсутствие коллоидного носителя составляли 0,4-1 мкм (рис. 4.10).

На рис. 4.11 приведена зависимость степени микрофлотационного выделения ванадия с КПАВ от величины pH раствора. Максимум извлечения, как и при адсорбции ванадат-ион на модифицированном ММ, наблюдается при pH 3,4.

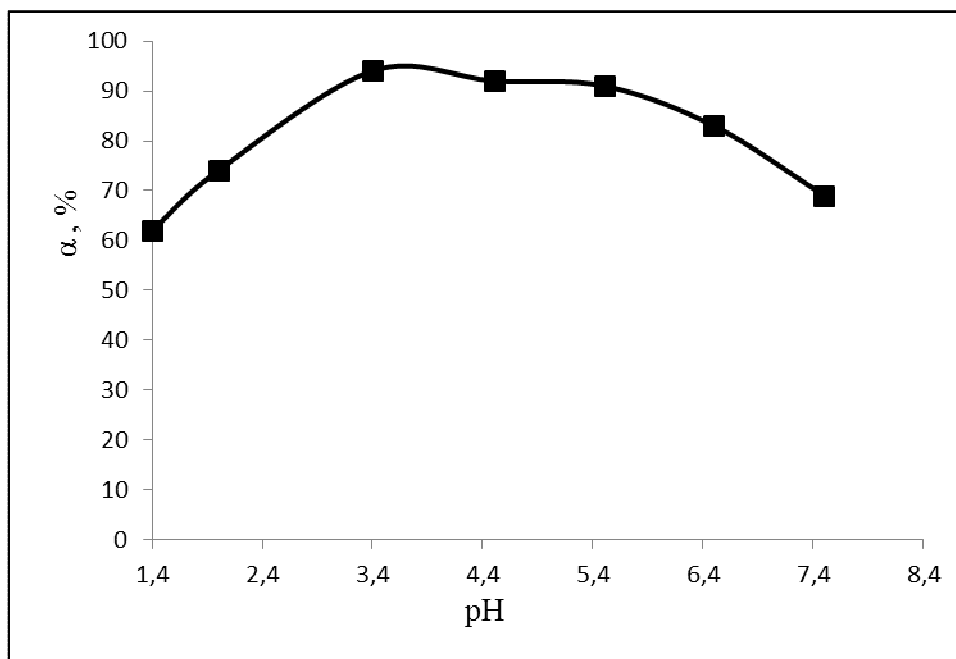


Рисунок 4.11 – Зависимость степени микрофлотационного извлечения ванадия КПАВ от pH раствора.

Кроме того, в этой области значений pH наблюдается наиболее высокая степень выделения вещества – α , меньшая степень перехода раствора в пену – β , и наибольшие коэффициенты концентрирования – γ . Эти параметры используют для оценки эффективности процесса микрофлотации. Наиболее значимым параметром флотационного процесса является степень выделения вещества из раствора,

$$\alpha = ((c^0 - c) / c^0) * 100\%,$$

где c^0 и c – соответственно (молярные или весовые) концентрации вещества в растворе до и после процесса. Кроме того, оценивают степень перехода раствора во флотопродукт β

$$\beta = ((V^0 - V) / V) * 100\%,$$

где V^0 и V соответственно объемы растворов в разделительном аппарате до и после окончания процесса.

И коэффициент концентрирования γ

$$\gamma = C_n / C_p$$

где C_n – концентрация вещества во флотопродукте, C_p – концентрация вещества в растворе.

Технологические параметры микрофлотационного извлечения соединений ванадия с КПАВ и с модифицированным ММ (табл. 4.3) показывают, что извлечение с коллоидным сорбентом идет более полно и эффективно.

Таблица 4.3 – Технологические параметры микрофлотационного извлечения ванадия в зависимости от pH среды

Тип осаждаемого иона	Величина pH	α , %		β , %		γ	
		КПАВ	КПАВ + ММ	КПАВ	КПАВ + ММ	КПАВ	КПАВ + ММ
$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$	3,4	94	96	4	4	60	80
$HV_{10}O_{28}^{5-}$	4,5	91	95	5	4	50	72
VO_3^-	7,5	72	88	8	5	10	15

При микрофлотационном извлечении ванадия с коллоидным носителем ММ, флотопродукт после отделения от раствора промывали раствором хлорида аммония с концентрацией $100 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Было замечено, что с увеличением циклов флотации/регенерации снижается степень извлечения ванадия из раствора, что связано с частичным вымыванием КПАВ с поверхности ММ (рис. 4.12). Поэтому носитель (ММ) после промывки дополнительно стабилизировали КПАВ и направляли на повторное извлечение соединений ванадия. При пептизации носителя при помощи раствора хлорида аммония и КПАВ степень микрофлотационного извлечения восстанавливается до первоначальных значений.

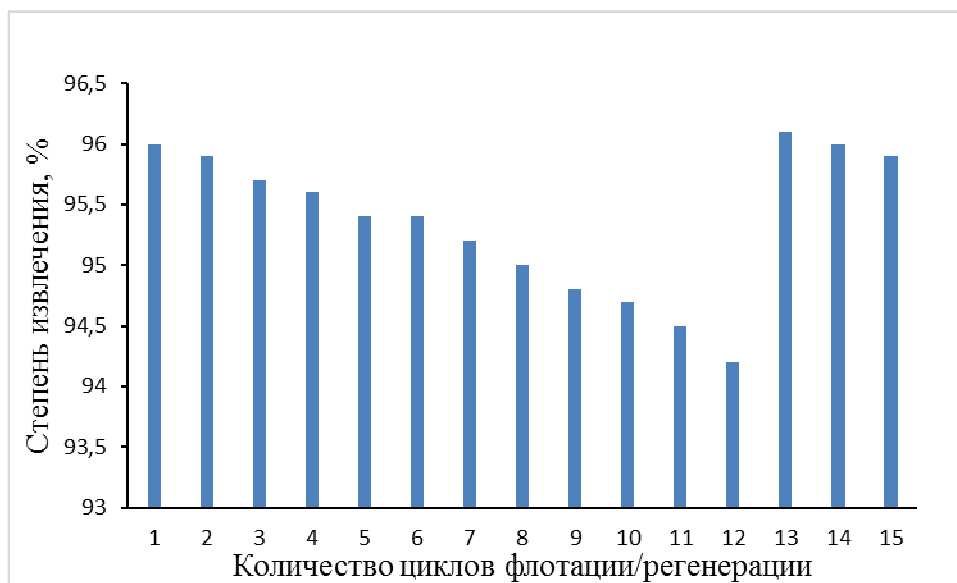


Рисунок 4.12 – Зависимость степени извлечения ванадия при микрофлотации с коллоидным носителем от количества циклов флотации / регенерации, с «подзарядкой» носителя(ММ) на 13-ом цикле

Таким образом, установлена возможность многократного использования коллоидного носителя ММ при микрофлотационном извлечении ванадат-ионов

4.2 Извлечение соединений ванадия из разбавленных растворов на пористой загрузке с высокодисперсным носителем (ММ)

Исследования проводили в адсорбционном аппарате, представляющем собой вертикальный цилиндр, заполненный инертной загрузкой с коллоидным носителем – модифицированным ММ.

Чтобы избежать вымывания сорбента из объема аппарата, предприняли ряд мер. Сначала вертикальный цилиндр заполняли кварцевым песком 0,1 – 0,3 кг, со средним размером частиц 1-2 мм. В раствор модифицированного ММ, объемом 300 мл, добавляли 0,75 мл раствора высокомолекулярного соединения с фирменным названием «Праестол 2500» с концентрацией 0,5 г·л⁻¹. После этого пропускали через колонку 200 мл дистиллированной воды, чтобы удалить частицы сорбента, которые не закрепились в объеме колонки. Во втором варианте в

качестве загрузки использовали суспензию целлюлозы 1 мас.%, после чего смешивали ее с суспензией модифицированного ММ. В пересчете на сухой ММ и сухую целлюлозу массовое соотношение было 1:5. Чтобы предотвратить вымывание и выдавливание волокон целлюлозы из колонки, сверху и снизу ее уплотняли кварцевым песком фракцией 1-3 мм.

Через адсорбционный аппарат пропускали 2 литра раствора ванадия с концентрацией $30 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. В течение всего процесса отбирали пробы объемом 50 мл для контроля концентрации ванадия после прохождения через колонку. Десорбцию ванадия из колонки с насыщенным сорбентом проводили раствором хлорида аммония с концентрацией $20 - 100 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$.

По экспериментальным данным строили выходные кривые адсорбции (рис.4.13) с помощью которых определяли основные характеристики сорбента для работы в динамическом режиме.

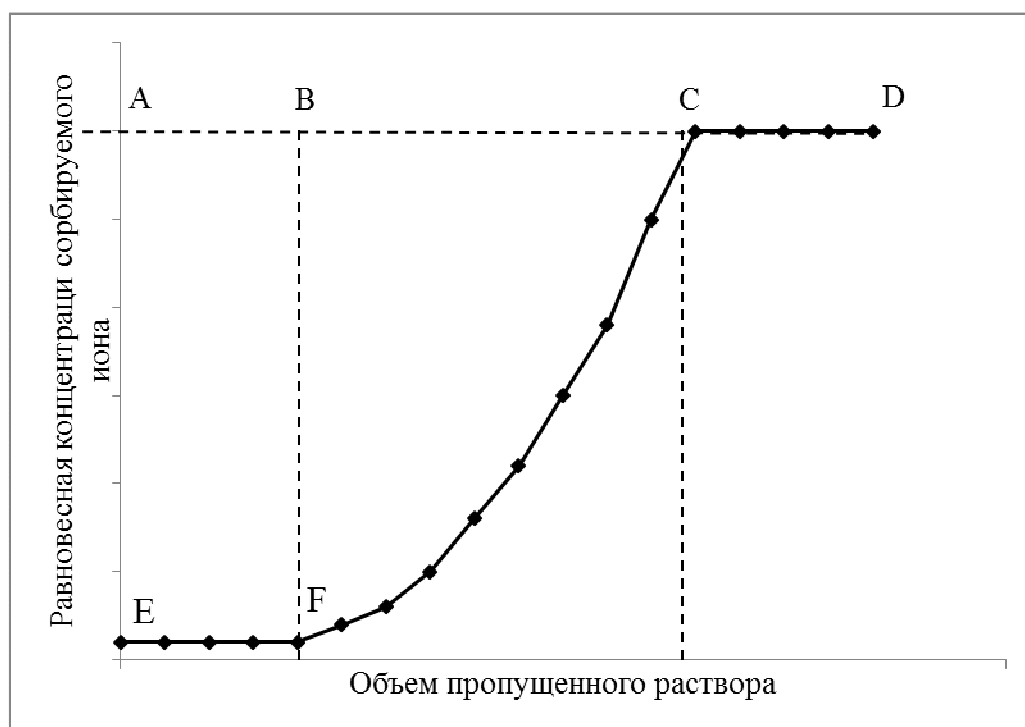


Рисунок 4.13 – Общий вид выходной кривой адсорбции в динамическом режиме

Участок кривой АВ, соответствует статической обменной емкости(СОЕ) (до проскока). СОЕ вычисляли как площадь фигуры АBEF. Участок кривой ВС соответствует динамической обменной емкости (ДОЕ). ДОЕ вычисляли как

площадь фигуры BCF. Полную обменную емкость (ПОЕ) вычисляли как сумму ДОЕ и СОЕ. ПОЕ соответствует площади фигуры ABCEF. Участок кривой CD, соответствует полному насыщению поверхности сорбента.

Принципиальная схема работы адсорбционного аппарата при адсорбции ванадия на загрузке с коллоидным носителем приведена на рис. 4.14.

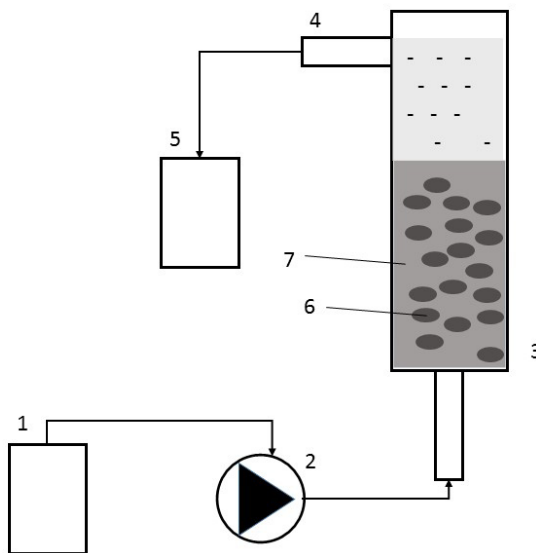


Рисунок 4.14 – Принципиальная схема адсорбционного аппарата 1-емкость с исходным раствором, 2- перистальтический насос, 3- аппарат для адсорбции, 4- сливное отверстие, 5 –емкость для раствора после адсорбции, 6-инертная загрузка, 7 – модифицированный ММ.

Раствор из емкости 1 при помощи перестальтического насоса 2 подавали в адсорбционный аппарат 3. Очищенный от ванадия раствор выходил через сливное отверстие 4 в пробоотборник 5. Измеряя концентрацию до и после адсорбции, строили зависимость концентрации ванадия от суммарного объема раствора, прошедшего через колонку (рис. 4.15).

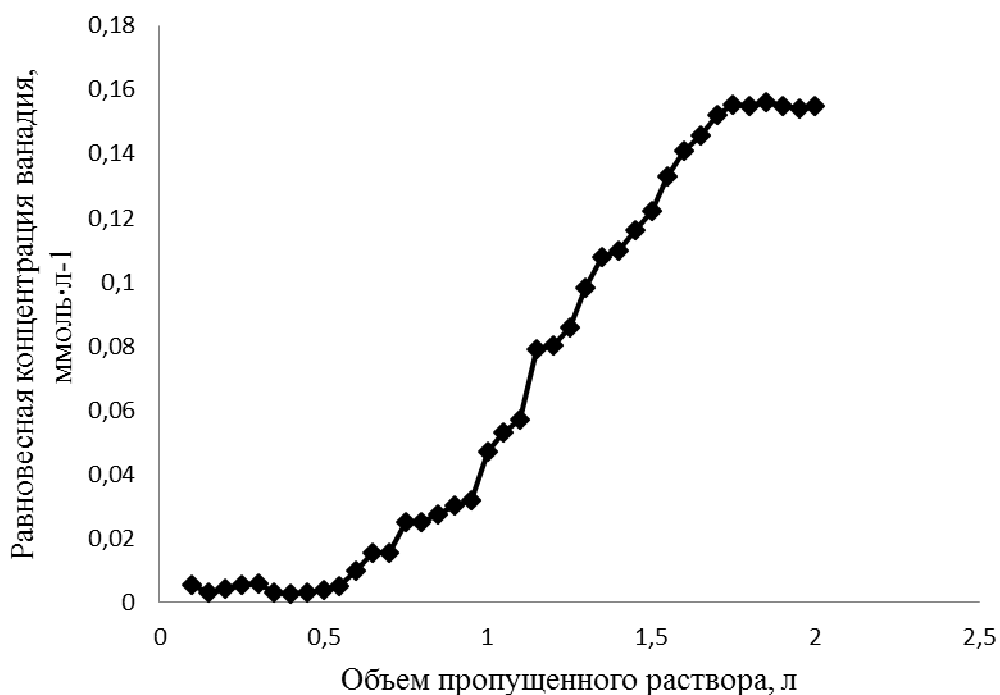


Рисунок 4.15– Зависимость концентрации ванадия в растворе от объема раствора прошедшего через загрузку из кварцевого песка с коллоидным носителем-модифицированным ММ

Используя зависимость (рис. 4.15), рассчитывали полную обменную емкость (ПОЕ), динамическую обменную емкость (ДОЕ), статическую(равновесную) обменную емкость (СОЕ).

Наиболее важным показателем при описании процесса адсорбции на загрузке с коллоидным носителем является ДОЕ, поскольку в процессе эксплуатации колонки емкость адсорбента используется не полностью. Таким образом ДОЕ характеризует работу адсорбента при постоянных циклах адсорбции-регенерации и показывает эффективность работы в реальных условиях. Данный параметр напрямую зависит от рН среды, концентрации регенерирующего агента, конструкции колонки и времени контакта сорбента с раствором. ПОЕ, для каждого сорбента, является постоянной величиной, которая показывает количество активных сорбционных центров (функциональных групп), отнесенное к массе сухого материала. СОЕ является технологическим параметром, который

характеризует соотношение объема раствора и массы сорбента, зависит от концентрации ионов и pH среды, служит при расчетах параметров реального процесса.

Взаимодействие модифицированного ММ и полианионов ванадия, протекает по типу «ионных ассоциатов», поэтому замена одного аниона на другой происходит без каких-либо затруднений. В данном случае сорбент действовал как ионообменный материал. После насыщения всего объема адсорбента, проводили десорбцию ванадия раствором хлорида аммония с концентрацией $100 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. В этом случае анионы ванадия заменялись на хлорид-ионы. Одно из преимуществ данного способа состоит в том, что концентрация ванадия в промывном растворе в 3 раза выше по сравнению с исходной. Выходная кривая десорбции (рис. 4.16) отражает изменение концентрации ванадия в растворе при промывке загрузки раствором хлорида аммония.

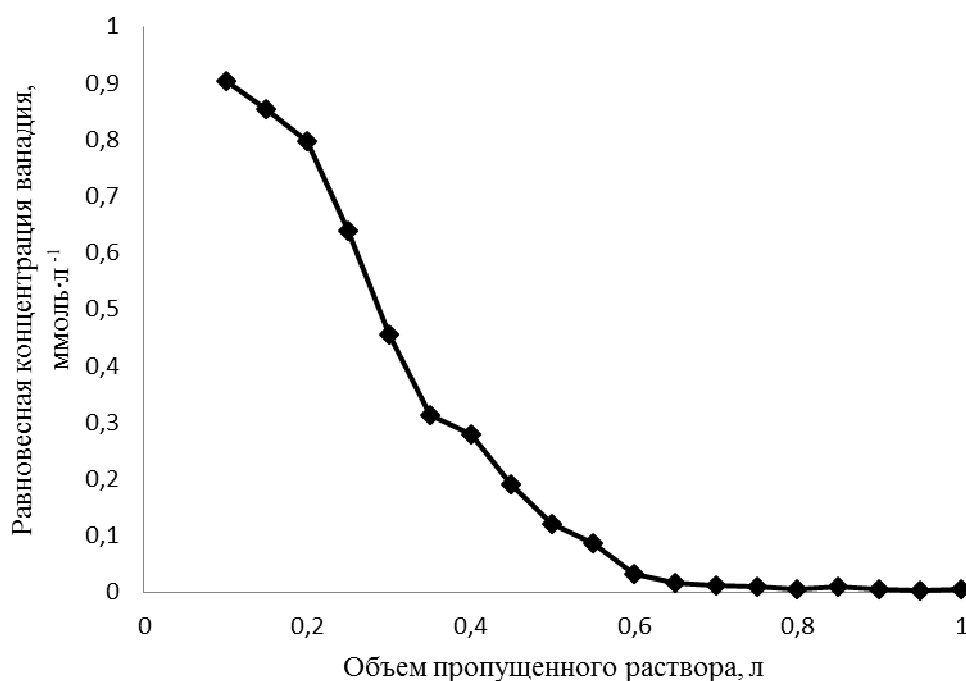


Рисунок 4.16 – Зависимость объема раствора хлорида аммония от концентрации ванадия на колонке с кварцевым носителем.

Кроме того, в качестве инертного носителя наряду с кварцевым песком использовалась сульфатная целлюлоза. При этом ПОЕ ММ увеличилась более

чем в 2 раза по сравнению с загрузкой в виде кварцевого песка (рис. 4.17). Десорбцию ванадия с поверхности адсорбента проводили также раствором хлорида аммония (рис. 4.18).

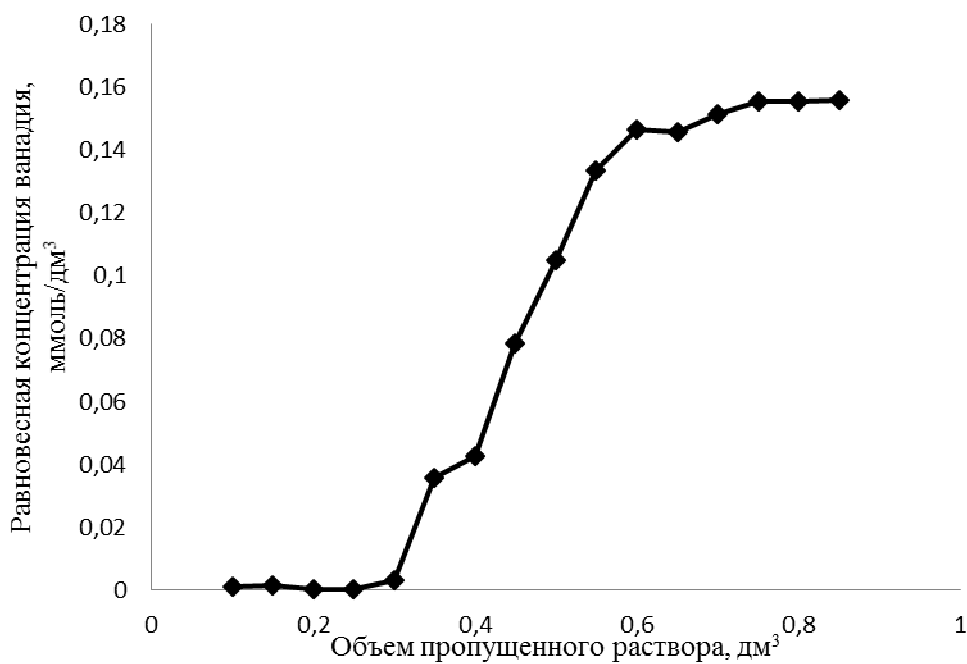


Рисунок 4.17 - Зависимость концентрации ванадия в растворе от объема раствора прошедшего через колонку, заполненную модифицированным ММ с сульфатной целлюлозой

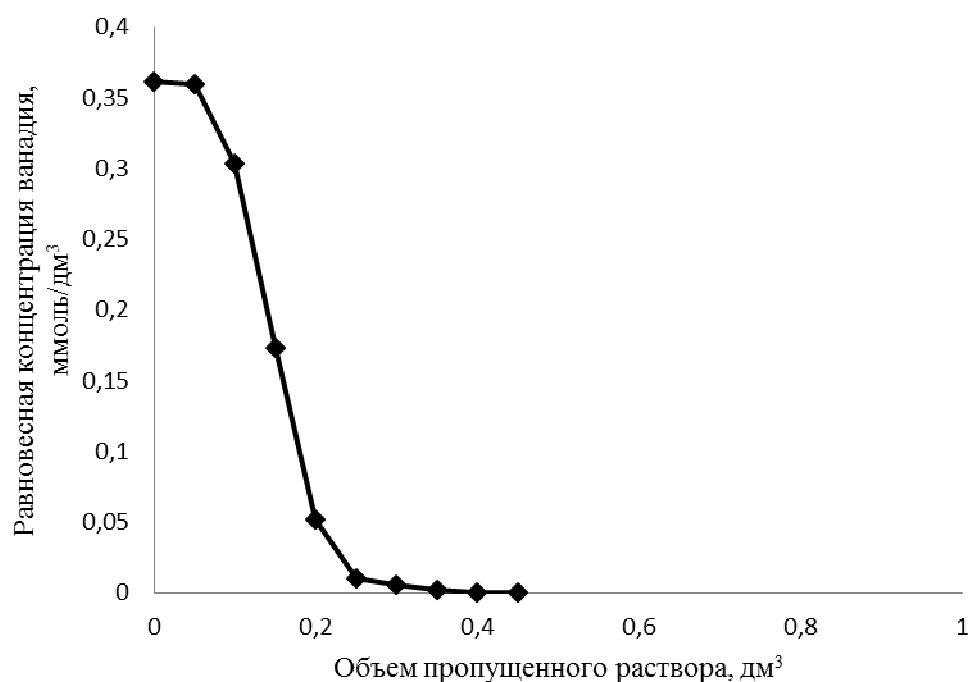


Рисунок 4.18 - Зависимость объема раствора хлорида аммония от концентрации ванадия на колонке с целлюлозным носителем.

Емкостные характеристики модифицированного ММ на разных загрузках отличаются значительно (табл. 4.4). Несмотря на это, при решении различных технологических задач к качеству материала загрузки могут быть удобны как карцевый песок так и сульфатная целлюлоза или их комбинации.

Таблица 4.4 – Адсорбционные характеристики модифицированного ММ на различных загрузках

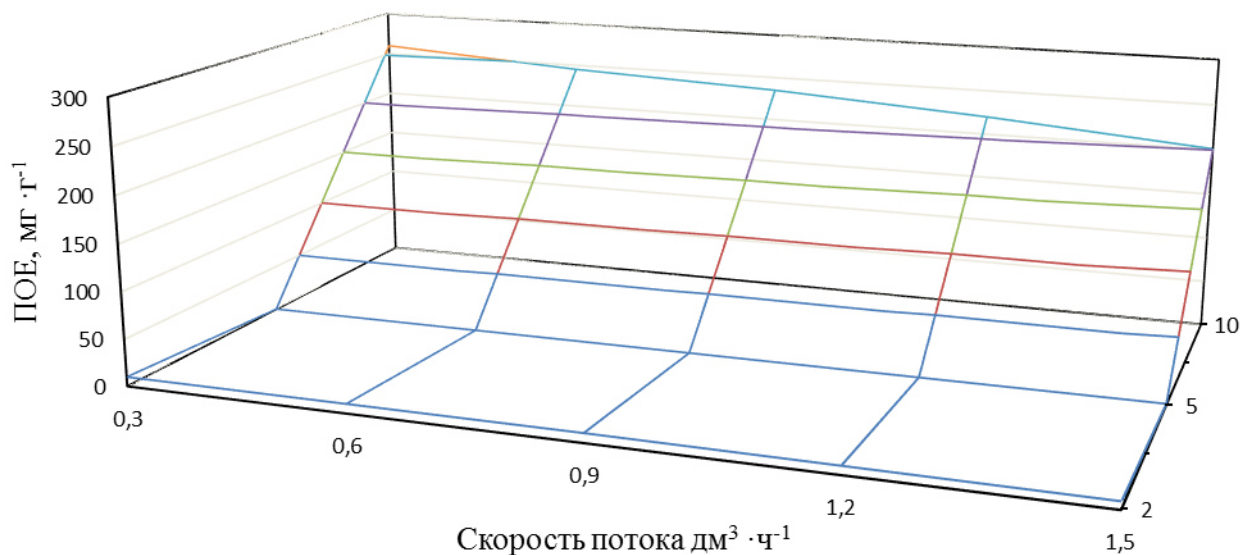
	Кварц	Сульфатная целлюлоза
Наименование показателя	Величина, мг·г ⁻¹	Величина, мг·г ⁻¹
ПОЕ	116,92	235,69
ДОЕ	69,92	119,28
СОЕ	47,0	116,41

Основными преимуществами адсорбции на загрузке с коллоидным носителем по сравнению с известными анионитами, являются: возможность увеличения линейной скорости потока через загрузку до 10 м·ч⁻¹ (5 м·ч⁻¹ для

анионитов). Кроме того, достигается увеличение сорбционной емкости более чем 2 раза по сравнению с известными анионитами и повышение концентрации ванадия в промывном растворе более чем в 3 раза по сравнению с исходным. При этом в промывной раствор практически не переходят другие металлы.

Остаточная концентрация ванадия в растворе после адсорбции на загрузке с коллоидным носителем составляла не более $0,05 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, что ниже установленных норм по сбросу в открытые водоемы. (ПДК = $0,1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$). Этот показатель значительно ниже, по сравнению с адсорбцией на анионообменных смолах определяемый из ПОЕ. (для анионообменной смолы АК-22 ПОЕ = $100 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$) для модифицированного ММ ПОЕ = $245 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$.

Оптимальные режимы адсорбции определяли из триангулярных диаграмм зависимости концентрации модификатора от линейной скорости потока через загрузку и от ПОЕ для загрузки из сульфатной целлюлозы при других постоянных параметрах (рис.4.19.).



. Рисунок 4.19 – Триангулярная диаграмма, отображающая зависимость ПОЕ от концентрации КПАВ-модификатора и скорости потока для варианта адсорбции на загрузке из сульфатной целлюлозы с модифицированным ММ;

Уравнение плоскости (4.6), отображает зависимость ПОЕ от концентрации модификатора и скорости потока через загрузку с инертным носителем, для концентрации КПАВ-модификатора более 5 мас. % :

$$Y = 146,3 + 12,5X_1 - 40,3X_2 \quad (4.6)$$

Где Y – ПОЕ, $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$, X_1 – концентрация модификатора – КПАВ, масс %, X_2 – скорость потока $\text{дм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$

Из диаграммы следует, что чем ниже скорость потока через загрузку, и выше концентрация модификатора, закрепленного на сорбенте, тем выше ПОЕ адсорбента.

Было установлено, что ПОЕ адсорбента снижается со временем по мере увеличения числа циклов адсорбции - регенерации (8-10% от исходного). Экспериментальные исследования показали, что восстановление обменной емкости может быть осуществлено за счет периодической подпитки адсорбционной загрузки разбавленным раствором КПАВ при его прокачке через загрузку в течение 30-120 минут. (рис.4.20). Как было показано ранее, к таким же результатам приводит подпитка коллоидного носителя при осуществлении процесса микрофлотации. Такой прием позволяет использовать коллоидный носитель длительное время (ориентировочно в течение года) без его замены.

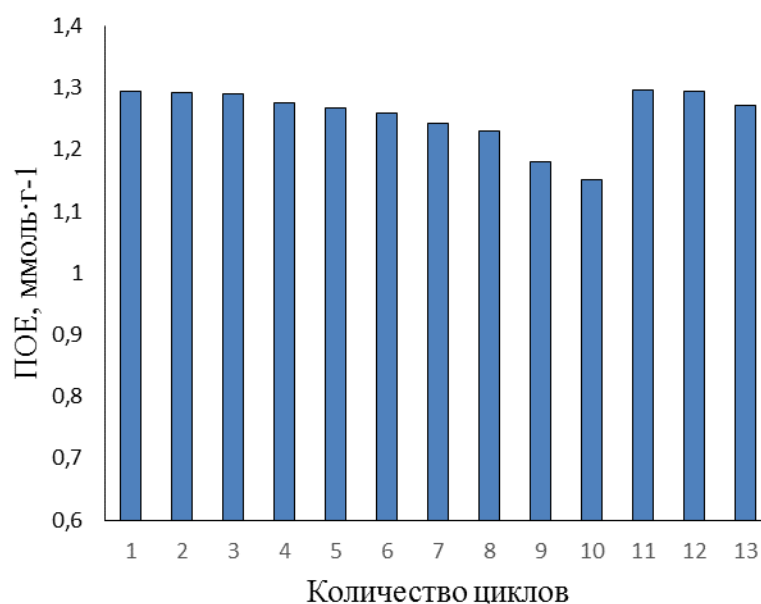


Рисунок 4.20 – зависимость ПОЕ коллоидного носителя от числа циклов адсорбции – регенерации при подпитке модификатором

Регенерацию адсорбента после адсорбции ванадия проводили раствором хлорида аммония с концентрацией 100 г·л⁻¹. При регенерации ММ снова диспергируется и восстанавливает исходные адсорбционные свойства. Концентрированный раствор ванадия после регенерации, подвергали гидролитическому осаждению и отделяли ванадий в виде малорастворимых поликислот.

Глава 5. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ. ХАКРАКТЕРИСТИКИ КОНЕЧНОГО ПРОДУКТА

5.1 Технологическая схема и последовательность технологических операций

Принципиальная технологическая схема получения пентоксида ванадия V_2O_5 включала в себя методы использования модифицированного ММ, описанные в предыдущих главах, представлена на рис. 5.1.

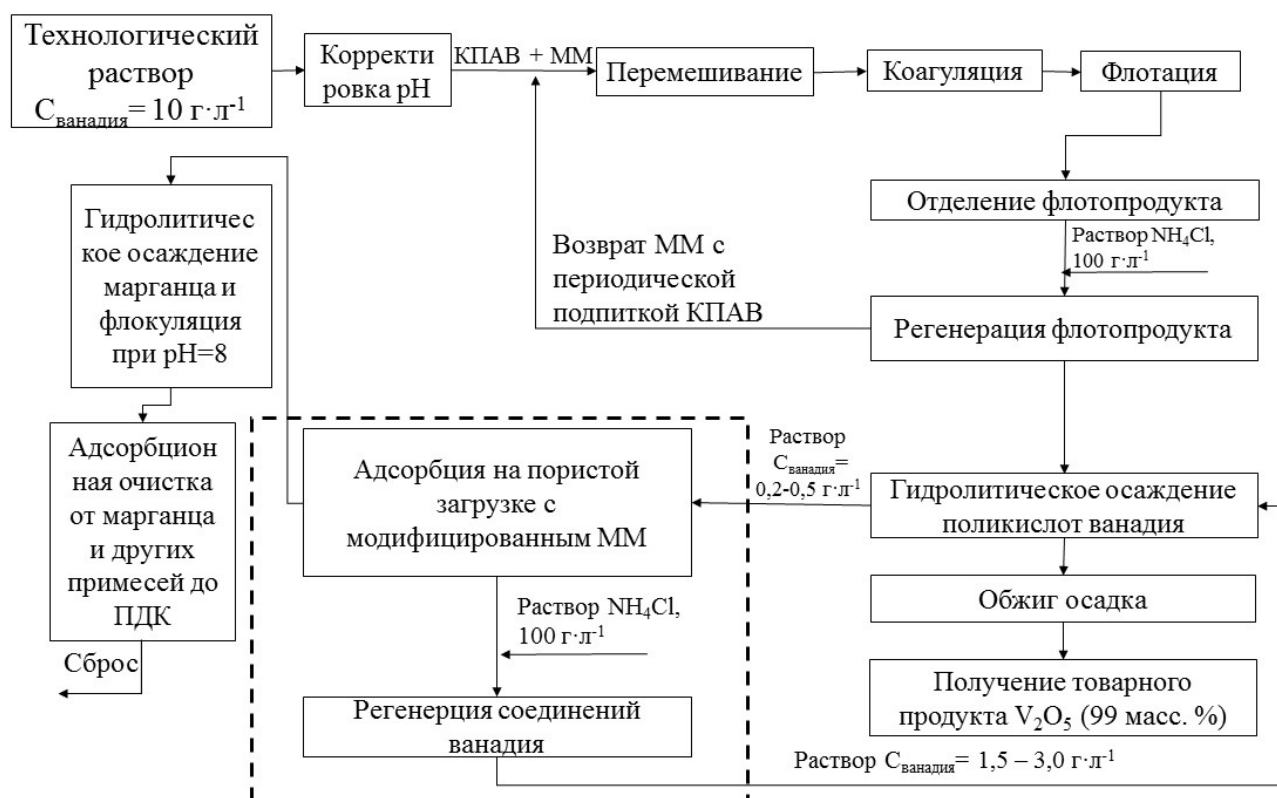


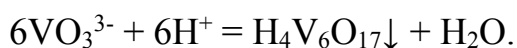
Рисунок 5.1 – Принципиальная схема извлечения соединений ванадия из растворов с различной концентрацией

Согласно представленной схеме, последовательность операций следующая. Раствор с концентрацией ванадия $\geq 10 \text{ г·л}^{-1}$ доводят до $\text{pH}=3,4$ раствором аммиака и направляют на микрофлотационное извлечение с коллоидным носителем (ММ). Степень извлечения ванадия на этой стадии процесса составляет 96-98%. На первой стадии в поступающий ванадийсодержащий раствор вводят дисперсию модифицированного ММ (концентрация 50 г·л^{-1}) при интенсивном

перемешивании. Перемешивание осуществляют в ершовом смесителе в турбулентном режиме (критерий Рейнольдса > 1000). Далее раствор поступает в камеру коагуляции, в которой осуществляется перемешивание и коагуляция в ламинарном режиме со скоростью 30-50 об·мин⁻¹. Активированная дисперсия далее поступает во флотационную камеру, где осуществляется гетерокоагуляционное взаимодействие частиц с пузырьками воздуха (размер пузырьков воздуха 200 – 500 мкм) и отделение флотопродукта от маточного раствора.

После этого осуществляют процесс регенерации модифицированного ММ, в ходе которого происходит промывка флотопродукта раствором хлорида аммония (концентрация 50-100 г·л⁻¹) при турбулентном перемешивании (скорость вращения мешалки 200-300 об·мин⁻¹). Далее регенерированный осадок отделяют от раствора ванадия фильтрованием или центрифугированием. Коллоидный носитель ММ стабилизируют небольшим количеством КПАВ (не более 1 мас.% от массы ММ) и возвращают в технологический цикл на стадии микрофлотации. Этот прием (дополнительная стабилизация с КПАВ) позволяет использовать коллоидный носитель ММ многократно (ориентировочно в течение 6 – 12 мес.) без его замены.

Далее раствор, содержащий ванадий, направляют на гидролитическое осаждение при $\text{pH}=1,6 - 1,9$ в присутствие минеральных кислот (предпочтительно азотной кислоты). Процесс гидролитического осаждения в общем виде может быть описан следующим уравнением[2]:

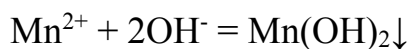


Гидролитическое осаждение проводят при температуре 80-95°C в режиме ламинарного перемешивания, в результате чего образуется плотный осадок ванадиевых кислот. Такая технология позволяет снизить затраты на извлечение ванадия по сравнению с традиционной технологией, сократить потери ванадия за счет исключения многократной перекристаллизации образующегося осадка

ванадиевых кислот, получить в одну стадию конечный продукт более высокой чистоты.

После гидролитического осаждения поливанадиевых кислот образуется хвостовой раствор с концентрацией ванадия $0,2 - 0,5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, который направляют в аппарат для адсорбции на загрузке с коллоидным носителем. Адсорбцию ванадия в динамическом режиме производят при линейной скорости потока $5-10 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Процесс на загрузке ведут до проскока при максимальном использовании статической обменной емкости адсорбента. Далее проводят промывку коллоидного носителя ММ раствором хлорида аммония (концентрация $20-100 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$). Концентрация ванадия в промывном растворе выше в три раза чем в хвостовом растворе и составляет $0,6 - 1,5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Концентрированный раствор, содержащий ванадий, направляют на гидролитическое осаждение. Раствор после адсорбции ванадия на загрузке с коллоидным носителем содержит ванадий в количестве менее $0,05 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, что ниже установленных норм по сбросу в открытые водоемы. (ПДК = $0,1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$).

После извлечения ванадия в хвостовом растворе остается значительное количество марганца ($3-4 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$). Осаждение марганца проводят [107-109] при pH хвостового раствора 7–8, величина которого регулируется гидроксидом калия. Для повышения полноты осаждения марганца используют неионогенный флокулянт – полиакриламид. Уравнение реакции, лежащее в основе осаждения, может быть записано в следующем виде:



В результате получается осадок гидроксида марганца(II). Этот осадок при перемешивании окисляется кислородом воздуха до гидроксида марганца (IV) т.е. происходит его аутооксидация с изменением состава и цвета осадка:



Остаточное содержание марганца в растворе составляет $0,12 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, степень извлечения марганца – 96-98 %.

Одновременно с выделением из раствора гидроксида марганца при указанном значении рН происходит осаждение железа (III) в виде его гидроксида.

Остаточные количества марганца и других металлов может быть удалено по одной из известных технологий на адсорбционных фильтрах [110-113].

В результате реализации описанной технологической схемы, помимо получения легирующих соединений ванадия и марганца, решается экологическая задача по снижению загрязнения природных водоемов за счет достижения ПДК по наиболее токсичным компонентам и возможности создания оборотных циклов металлургического производства.

5.2 Получение конечного продукта - пентоксида ванадия

На стадии гидролитического осаждения поливанадиевая кислота, при нагревании до 573-673 К на воздухе, разлагается на пентоксид ванадия и воду. Таким образом может быть получен чистый пентоксид ванадия. ИК-спектр осадка поливанадиевых кислот, полученного после промывки сорбента, концентрирования и осаждения, приведен на рис. 5.2.

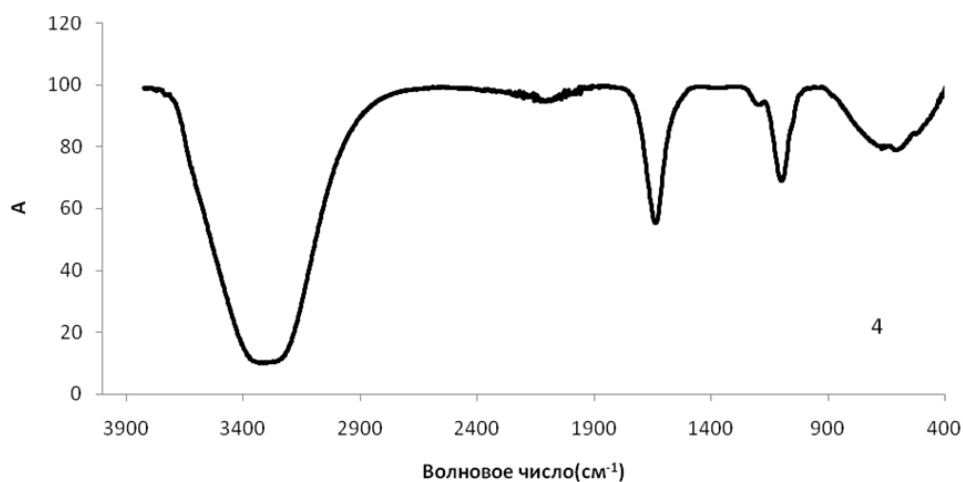


Рисунок 5.2 – ИК-спектр осадка, полученного осаждением ванадия из кислого раствора

Анализируя спектр на рис. 5.2, можно сделать вывод, что основная часть гидратной воды – молекулярная вода с водородными связями. Поэтому на спектре присутствуют интенсивные области поглощения $2800-3600\text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний и менее интенсивные области поглощения $1610-1640\text{ см}^{-1}$, характерные для деформационных колебаний [114]. Для ванадия характерны интенсивные полосы поглощения в коротковолновой области. Согласно [114,115] в спектре соединений ванадия должны наблюдаться полосы поглощения при 760 и 530 см^{-1} , что соответствует деформационным колебаниям ($\text{V}-\text{O}\cdots\text{H}$) и деформационным колебаниям ($\text{V}-\text{O}-\text{V}$). Спектр в коротковолновой области сложно анализировать, поскольку он не разделен на отдельные пики, что скорее всего связано с совместным осаждением целого ряда различных ванадиевых поликислот: $3\text{V}_2\text{O}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_4\text{V}_6\text{O}_{17}$), $\text{V}_2\text{O}_5\cdot \text{H}_2\text{O}$ (HVO_3), $\text{V}_2\text{O}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$), $\text{V}_2\text{O}_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (H_3VO_4), $\text{V}_2\text{O}_5\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$), $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$. Исходя из спектра, можно предположить что происходит осаждение разнообразных соединений, предположительно ванадиевых кислот. Данные соединения имеют в структуре большое количество гидратной воды, которое, как было сказано ранее, можно легко удалить при нагреве до $573-673\text{ К}$.

Продукт гидролитического осаждения просушивали при температуре 363 К в течение 2-х часов и обжигали при температуре $573-673\text{ К}$, в течение 1 часа. Элементный анализ конечного продукта проводили на приборе Optima 4300, (табл. 5.1)

Таблица 5.1 – Элементный анализ полученного пентоксида ванадия

№ пп	Определяемый параметр	Результат анализа, мг/кг.
1	Ag	<0,003
2	Al	9,798
3	As	1,179
4	B	8,357
5	Ba	0,15338

Продолжение таблицы 5.1

6	Be	0,00074
8	Ca	15,2500
9	Cd	0,4118
10	Co	0,0121
11	Cr	0,1281
12	Cu	0,033
13	Fe	2,641
15	K	104,521
16	Li	0,0115
17	Mg	19,5430
18	Mn	5437,563
19	Mo	0,018
20	Na	1830,100
21	Ni	0,0608
22	P	0,395
23	Pb	1,2297
25	S	1,040
28	Si	0,0400
30	Sr	0,0990
31	Ti	0,5275
32	V	991257,0000
34	Zn	0,1844
35	Zr	0,2925

Процесс термического разложения (при температуре 623 – 673 К) поливанадиевых кислот в общем виде может быть записан в виде уравнения:



Конечный продукт разложения содержал 99,16% V_2O_5 . В качестве примесей в основном обнаружен Mn (0,54 мас. %).

После стадий флотации и гидролитического осаждения в растворе остается (по литературным и экспериментальным данным ОАО «ЧусМЗ») от 0,2 до 0,5 г·л⁻¹

ванадия. При извлечении ванадия из растворов ОАО «ЧусМЗ» был получен товарный продукт - пентоксид ванадия. Фазовый состав пентоксида ванадия определяли на приборе Bruker AXS Advance, Cu-K α (рис.5.3). Результаты анализа показали, что сопутствующие примеси меди, никеля, магния, цинка, железа, кальция и пр. не переходят в состав конечного продукта вследствие высокой избирательности процессов извлечения. Единственным сопутствующим компонентом, переходящим в небольшом количестве (до 1 мас. %) в продукт, является марганец. Таким образом, продукт обжига содержал фазы V₂O₅(95%) и MnV₂O₆(5%), а чистота конечного продукта в пересчете на пентоксид ванадия составила 99,01%.

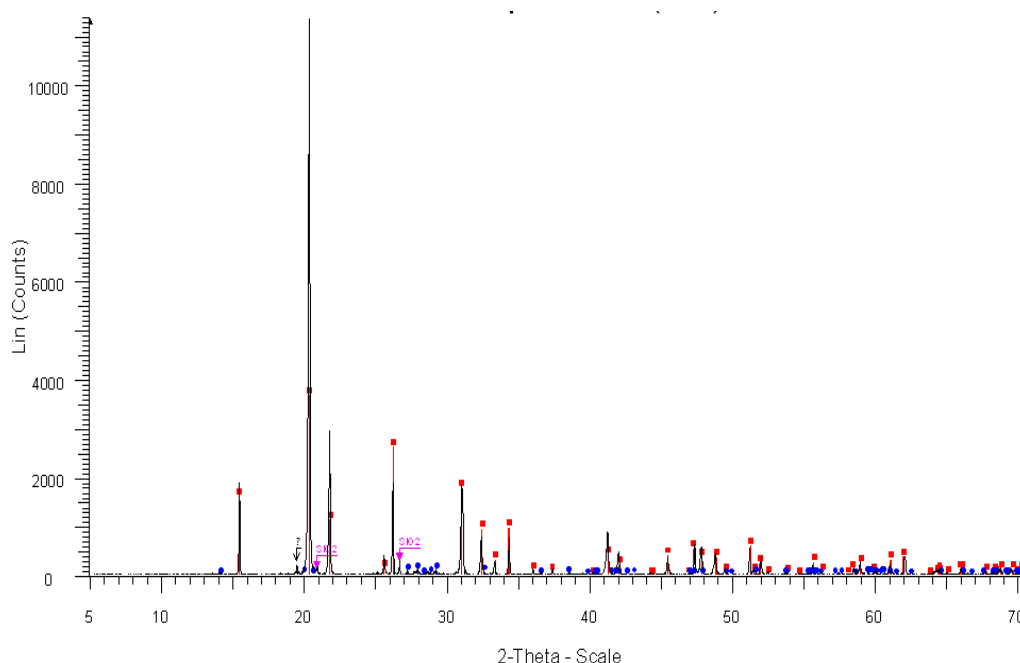


Рисунок 5.3 – Рентгенограмма пентоксида ванадия, полученного из жидкого полупродукта ОАО «ЧусМЗ»;

При микрофлотационном извлечении ванадия исходный раствор ОАО «ЧусМЗ» имел pH = 1,2. Для увеличения выхода продукта значение pH повышали раствором аммиака до значения 3,4. Установлено, что при корректировке pH раствора гидроксидом калия конечный продукт содержал в составе фазы KV₆O₁₅(92%) и MnV₂O₆(8%) (рис 5.4)

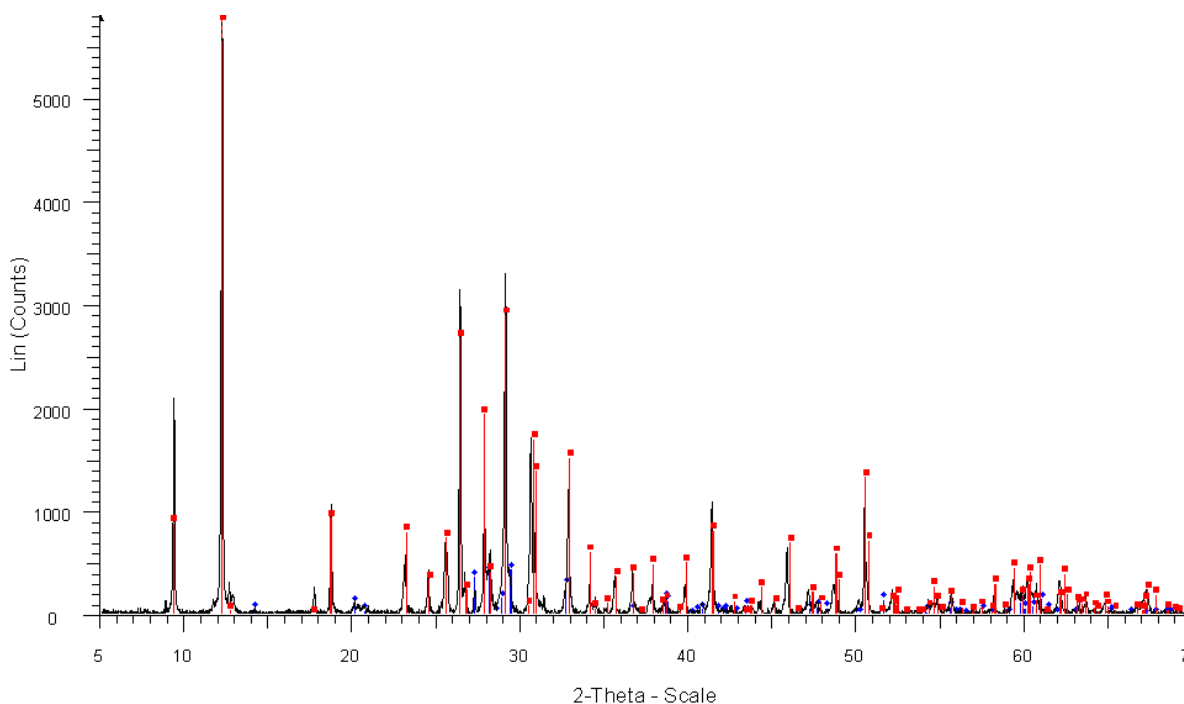


Рисунок 5.4 – Рентгенограмма пятиоксида ванадия, извлеченного из хвостового раствора ОАО «ЧусМЗ», после обжига, при условии корректировки pH гидроксидом калия

После обжига пентоксид ванадия представлял собой мелкодисперсный порошок с размером частиц 5-15 мкм, что подтверждается микрофотографией поверхности, полученной на электронном сканирующем микроскопе JEOL JSM–6390 LA (рис. 5.5).

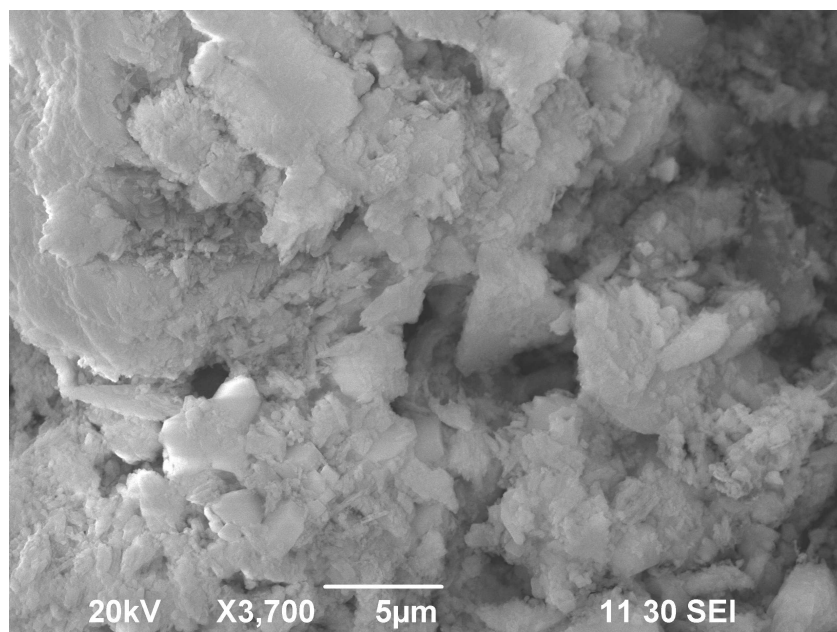


Рисунок 5.5 – Микрофотография поверхности пентоксида ванадия, полученного из хвостового раствора ОАО «ЧусМЗ»

Рентгенофазовый анализ, также проводили для того чтобы убедиться, что при обжиге не будет происходить побочных восстановительных процессов. При взаимодействии с углеродом ванадий может восстанавливаться до металлического ванадия или карбида ванадия [116] .

При извлечении ванадия из раствора после двухстадийного кислотного выщелачивания из содовой шихты, полученной из шлака ОАО «НТМК», конечный продукт - пентоксид ванадия содержал также в основном примесь марганца. По этой причине дополнительно исследовали влияние марганца на извлечение ванадия из модельных растворов и состав конечного продукта. Составы конечных продуктов, полученных из шлака ОАО «НТМК», из модельных растворов и хвостовых растворов ОАО «ЧусМЗ» приведены в табл. 5.2. Модельные растворы готовили по следующей методики: в раствор после двухстадийного кислотного выщелачивания ванадия из содовой шихты с содержанием ванадия $15 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ вводили дополнительное количество сульфата марганца (от 4 до $10 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$). Концентрация ванадия и других компонентов раствора оставалась неизменными.

Установлено, что увеличение концентрации марганца с 4 до 10 г·л⁻¹, практически не влияет на полноту извлечения ванадия и чистоту конечного продукта.

Таблица 5.2 – Состав пентоксида ванадия полученный из различных растворов с использованием различных методов выделения.

Метод извлечения	Ионно-осадительная флотация с модифицированным ММ	Ионно-осадительная флотация с модифицированным ММ				Адсорбция на инертной загрузке с модифицированным ММ
Ванадийсодержащий объект	Раствор после кислотного выщелачивания из содовой шихты	Модельный раствор,				Хвостовой раствор ОАО «ЧусМЗ»
		1	2	3	4	
Элемент	мас., %	мас., %				мас., %
V	99,16	99,28	99,20	99,22	99,15	99,01
Mn	0,54	0,63	0,72	0,71	0,62	0,98
Ca	0,015	0,009	0,01	0,012	0,01	-
Mg	0,019	0,015	0,02	0,01	0,009	-
Na	0,18	0,1	0,11	0,19	0,15	-
K	0,010	0,018	0,014	0,01	0,008	-
Fe	0,0026	-	0,003	-	0,004	-

5.3 Техничко-экономические расчеты рентабельности извлечения ванадия на примере хвостовых растворов ОАО «ЧусМЗ»

Проведены предварительные расчеты затрат на получение пентоксида ванадия предложенными методами в сравнении с известными технологиями. Технология получения пентоксида ванадия с модифицированным ММ высокой чистоты (более 99 мас.%) позволяет увеличить рентабельность производства на 38,5 % за счет снижения затрат на многократную перекристаллизацию, связанную с достижением той же степени чистоты по существующей технологии. В расчете

рентабельности производства не учитывали возможность получения прибыли при выделении марганца.

Для блока, выделенного пунктиром на рис. 5.1, проводили техникоэкономические расчеты по извлечению ванадия. В качестве объектов для проведения технико-экономических расчетов были выбраны хвостовые растворы ОАО «ЧусМЗ» после гидролитического осаждения ванадия.

За основную технологию для извлечения ванадия из промывной воды выбрана технология извлечения на загрузке, состоящей из модифицированного ММ и сульфатной целлюлозы. Для того чтобы обеспечить бесперебойное извлечение ванадия предложена схема с двумя параллельно подключенными сорбционными аппаратами. То есть, при проведении стадии регенерации одной из колонок, поток ванадийсодержащего раствора направляется через другую колонку. Таким образом, удастся добиться непрерывного извлечения.

При расчете основных параметров установки брали средний расход ванадийсодержащего раствора $22 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$. Чтобы добиться линейной скорости потока $8 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$, необходимо создать колонну с загрузкой и инертным носителем площадью $S=2,2 \text{ м}^2$, с радиусом $R=1 \text{ м}$. Объем колонны рассчитывали, так, чтобы проводить десорбцию ванадия каждые 3 дня, а дополнительную модификацию («подпитку») сорбента, каждые 30 дней. В расчет брали только работу установки в условиях статической обменной емкости (до проскока). При линейной скорости потока $8 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$ $\text{COE}=235,7 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$. Плотность модифицированного ММ $3500 \text{ кг} \cdot \text{м}^3$, плотность сульфатной целлюлозы $1200 \text{ кг} \cdot \text{м}^3$, насыпная плотность сорбента вместе с целлюлозой составляет $1580 \text{ кг} \cdot \text{м}^3$. Таким образом, необходимый объем загрузки при заданных режимах работы составляет $20,7 \text{ м}^3$, следовательно, высота одной колонны должны быть не менее $9,42 \text{ м}$. Схема расположения основных узлов установки приведена на рис. 5.6.

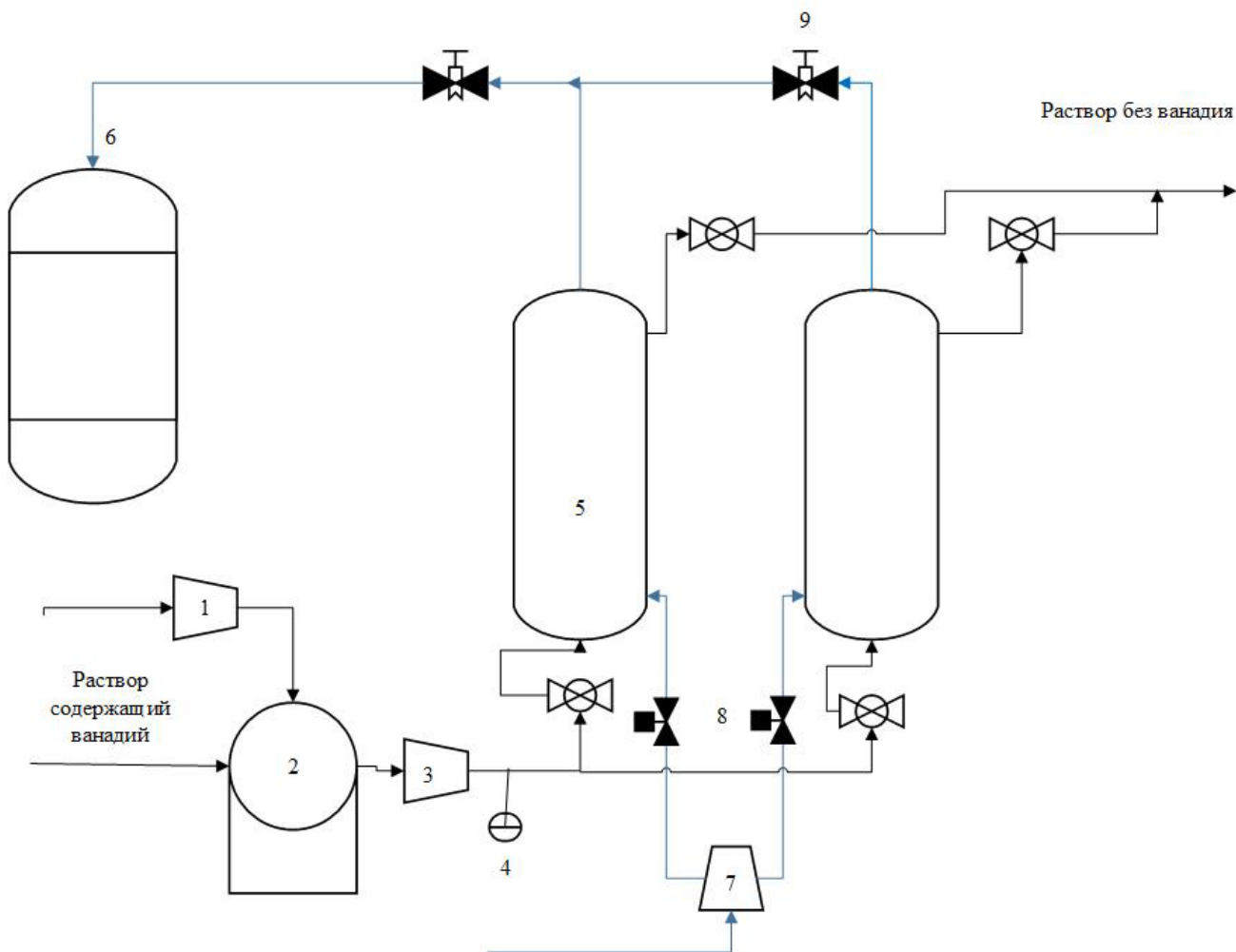


Рисунок 5.6 Принципиальная схема работы установки для извлечения ванадия. 1- насос для подачи раствора аммиака, 2 – резервуар для корректировки рН, 3 – плунжерный насос для подачи ванадийсодержащего раствора, 4 – проточный рН-метр, 5 - колонна с загрузкой модифицированного ММ и инертным носителем сульфатной целлюлозой, 6 – емкость для гидролитического осаждения, 7 – мембранный насос для подачи модификатора либо раствора хлорида аммония, 8 – плавающие электромагнитные клапаны, 9 – шаровые краны.

Установка работает в следующем режиме: Раствор, содержащий ванадий корректируется до рН от 2,5 до 4 в емкости 2, далее плунжерным насосом 1 подается в колонну 5, подача регулируется электромагнитным клапаном, после колонки 5 раствор без ванадия уходит на озонирование и известкование. После

72 часов работы проводят регенерацию колонки 5, для этого мембранным насосом 6 подается раствор хлорида аммония через колонку 2 (подача раствора регулируется плавающим электромагнитным клапаном 8). После колонны раствор подается в емкость 6 для гидролитического осаждения. После 30 дней работы производят дополнительную модификацию загрузки. Для этого насосом 7 через колонку 5 пропускают раствор модификатора, после чего колонку заполненную раствором оставляют на 8-10 часов, чтобы модификатор закрепился на поверхности сорбента.

- Предпроектные работы, включающие в себя проектирование всей производственной линии, оформление технической документации, утверждение проекта

- Подготовка площадки для установки и монтажа оборудования

- Покупка и сборка оборудования, заполнение колонок загрузкой. Проверка и холостой пуск дозирующего оборудования. Обучение персонала работе на установке по селективному извлечению ванадия.

Общие данные по сумме вложений в каждый этап реализации проекта приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3 – Расходы на запуск установки по извлечению ванадия из промывной воды ОАО «ЧусМЗ»

Наименование работы	Стоимость, млн. руб.
Пред проектные работы	2,4
Подготовка производственных площадей и строительно-монтажные работы	4,5
Покупка, монтаж оборудования и обучение персонала	10,5
Внедрение производственных, учетных и	5,0

Общая стоимость проекта составляет 22,4 млн. рублей. Далее рассчитаны показатели работы установки за 2 года, с учетом плановых режимов работы:

Расходы = 10546000,00 руб.

Амортизационные отчисления = 1680000,00 руб.

Прибыль = 25463845,40 руб.

Чистая прибыль = 20371076,32 руб.

Базовые инвестиционные показатели эффективности проекта.

Базовые инвестиционные показатели любого проекта – это общепринятые во всем мире показатели для оценки эффективности средств, затраченных на внедрение той или иной технологии[117]. Ключевыми показателями при оценке эффективности инвестиций в проект является внутренняя норма рентабельности (IRR), по своему смыслу этот показатель соответствует процентной ставке при чистом дисконтированном доходе (NPV) равном нулю. Наиболее привлекательным выглядит проект с наибольшим показателем IRR. NPV – это сумма значений денежных потоков с учетом ставки дисконтирования, вычисленные за определенный период времени. По своей сути NPV показывает сколько денежных средств получит инвестор за определенный период проекта после выхода на самоокупаемость, с учетом всех рисков и временной стоимости. Индекс рентабельности (PI) – является критерием, оценивающим эффективность вложений, т.к. является суммой всех денежных потоков, отнесенных к первоначальным вложениям. Самый удобным, но наименее информативным критерием является период окупаемости проекта – это срок за который денежные потоки полностью окупят начальные инвестиции. Этот критерий не учитывает временную стоимость денежных средств и размер прибыли, который может быть получен после периода окупаемости.

Инвестиционные показатели эффективности работы установки по выделению ванадия приведены в табл.5.4.

Таблица 5.4 – Инвестиционные показатели проекта

Сумма инвестиций	22400000,0 0
Годовая чистая прибыль	10185538,0 0
Ставка дисконтирования	11,5%
IRR	41%
PI(индекс рентабельности)	1,31
NPV (2 года)	29285234,00
Период окупаемости	16 месяцев
Точка безубыточности (за год), кг/мес. V ₂ O ₅ (99%)	1400

На рис.5.7 приведена зависимость денежных потоков от времени. Из зависимости видно, что проект выйдет на самоокупаемость через 16 месяцев, при плановой работе установки по выделению ванадия.

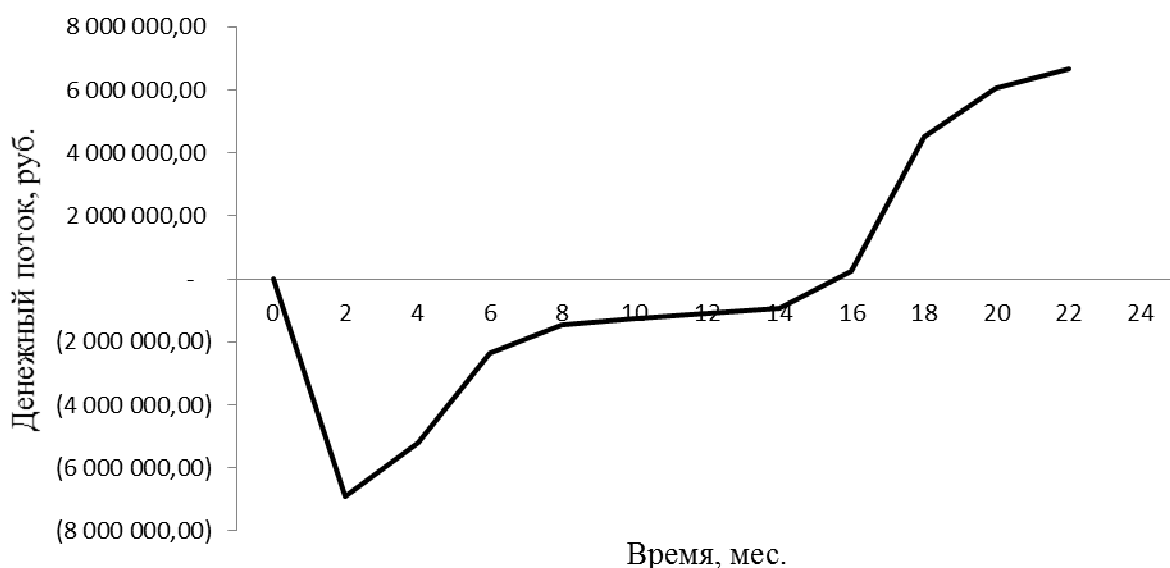


Рисунок 5.7 – График окупаемости проекта

При расчете денежного потока бралась среднерыночная цена на технический пентоксид ванадия за 2016 год на уровне 11 \$·кг⁻¹. Среднегодовой курс ЦБ РФ в 2016 году составляет 67,36 руб. за 1 \$ США. Таким образом, среднерыночная цена 1 тонны V₂O₅ – 740960,00 руб.

При выходе на плановые показатели установка по извлечению ванадия из сточной воды ОАО «ЧусМЗ» может отделять до 36 тонн ванадия в год, что соответствует валовой прибыли около 27 млн. рублей. Кроме прямой прибыли от реализации пентоксида ванадия, предприятие снижает расходы на дезактивацию и очистку промышленных стоков, и снижает нагрузку на окружающую среду.

Выводы

1. Предложен метод получения сорбента с исходной матрицей из монтмориллонита, путем модификации его поверхности КПАВ. Закрепление и удержание модификатора на поверхности сорбентов происходит за счет гидрофобного взаимодействия.

2. Сорбционная емкость углеродсодержащего сорбента БАУ-М при сорбции ванадия из кислых растворов составила 0,6 ммоль·л⁻¹. Максимальный

показатель сорбции достигается при pH 3,4. Извлечению ванадия на сорбенте БАУ-М и на модифицированном ММ не мешают катионы K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} . Совместно с ванадием из раствора сорбируются оксоанионы вольфрама, молибдена, марганца.

3. Установлено, что при модификации ММ КПАВ, происходит изменение заряда его поверхности с -80 мВ на $+194$ мВ и сорбент приобретает свойство сорбировать полиоксоанионы металлов из растворов. Сорбционная емкость модифицированного ММ при $pH=3,4$ составила: для полиоксоанионов $V(V) - 1,65$ ммоль \cdot л $^{-1}$, для полиоксоанионов $Mo(VI) - 1,96$, для полиоксоанионов $W(VI) - 1,21$.

4. Методом адсорбции на загрузке с коллоидным носителем изучены ионообменные свойства модифицированного ММ. При адсорбции ванадия на загрузке с сульфатной целлюлозой при pH 3,4 ДООЕ составила 119 мг \cdot г $^{-1}$, СОЕ 116 мг \cdot г $^{-1}$, ПОЕ 235,5 мг \cdot г $^{-1}$.

5. Особенности взаимодействия полиоксоанионов ванадия с КПАВ определены с использованием концентрационных диаграмм состояния. Установлено, что при взаимодействии полиоксоаниона $V(V)$ с дидецилдиметиламмоний хлоридом образуются соединения типа «ионных ассоциатов», характеризующиеся энергией взаимодействия близкой к физической адсорбции

6. Техничко-экономические расчеты рентабельности проекта по извлечения ванадия из сточной воды ОАО «ЧусМЗ» показали, что проект выйдет на самоокупаемость через 16 месяцев при указанной норме выработки. Индекс рентабельности составляет 1,31.

Заключение

1. Изучены физико-химические свойства адсорбционного ионообменного материала на основе матрицы ММ и модификатора - хлорида дидецидиметиламмония.

2. Установлен характер взаимодействия модифицированного высокодисперсного ММ с оксоанионами ванадия в концентрированных и разбавленных растворах. Адсорбция оксоанионов ванадия сопровождается образованием ионных ассоциатов и носит физический характер.

3. Разработан новый метод ионно-осадительной флотации с коллоидным носителем – ММ, показавший высокую эффективность извлечения, концентрирования и избирательность адсорбции соединений ванадия из концентрированных растворов (растворов выщелачивания).

4. Разработан новый высокоэффективный метод адсорбции соединений ванадия на пористой инертной загрузке с коллоидным носителем – ММ из разбавленных растворов (хвостовых растворов).

5. На основании термодинамических и кинетических исследований установлены оптимальные условия адсорбционного извлечения ванадия с использованием разработанных методов.

6. Установлена возможность продления срока службы коллоидного носителя при осуществлении его периодической подпитки модификатором.

Разработана технологическая схема адсорбционного выделения ванадия из кислых растворов, реализация которой позволяет повысить выход пентоксида ванадия и достичь его предельно-допустимых концентраций (ПДК) при сбросе растворов в рыбохозяйственные водоемы. Получен товарный продукт - пентоксид ванадия высокой степени чистоты (99 мас. %).

7. Перспективы дальнейшей разработки темы исследования заключаются в изучении адсорбционных и флотационных процессов извлечения других оксоанионов металлов из растворов с использованием монтмориллонита, модифицированного прекурсорами органической и неорганической природы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Дуррер, Р.** Металлургия ферросплавов / Р. Дуррер, Г. Фолькерт. – М.: Металлургия. – 1976. – 478 с.
2. **Рабинович, Е.М.** Комплексная переработка ванадиевого сырья: Металлургия. / Е.М. Рабинович [и др.]. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2005. С. 249.
3. **Лякишев, Н.П.** Ванадий в черной металлургии. / Н.П. Ляпишев [и др.] // М.: Металлургия. – 1983. - 101 с.
4. **Ефимов, Ю. В.** Ванадий и его сплавы / Ю.В. Ефимов, В.В. Барон, Е.М. Савицкий. – Наука, 1969. – 254 с.
5. **Raja, B. V. R.** Vanadium market in the world / B. V. R Raja // Steelworld. – 2007. – Т. 13. – № 2. – С. 19-22.
6. **Hirao, T.** Vanadium in modern organic synthesis / T. Hirao // Chemical reviews. – 1997. – Т. 97. – № 8. – С. 2707-2724.
7. **Музгин, В.Н.** Аналитическая химия ванадия / В.Н. Музгин, Л.Б. Хамзина // М.: Наука. – 1981. – 216 с.
8. **Филиппенко, А.А.** Эффективные технологии легирования стали ванадием / А.А. Филиппенко, Ю.А. Дерябин, Л.А. Смирнов // Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 207 с.
9. **Bao, S. X.** et al. The production, consumption and market analysis of vanadium in the world // S. Bao [et al] /China Mining Magazine. – 7(2009) – P. 12-15.
10. **Козлов, В.А.** Сорбционная технология получения оксида ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов сернокислого производства / В.А. Козлов, З.А. Разыков, Э.Г. Гусаков // Т. VIII Всерос. Конф. «Ванадий. Химия, технология, применение». – 2000. С. 206-208.
11. **Фотиев, А. А.** Ванадаты: Состав, синтез, структура, свойства / А.А. Фотиев, Б.В. Слободин, М.Я. Ходос. – Наука. – 1988. 267 с.
12. **Navarro R.** et al. Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction processes / R. Navarro [et al] //Waste Management. – 2007. – V. 27. – N 3. – P. 425-438.

13. Способ получения пентаоксида ванадия из ванадий содержащего шлака : пат. 2515154 Рос. Федерация : МПК⁵¹ С 22 В 34/22 / Свиридов А.В., Ординарцев Д.П., Свиридов В.В., Юрьев Ю.Л. ; заявитель и патентообладатель Свиридов А.В., Ординарцев Д.П., Свиридов В.В., Юрьев Ю.Л. - № 2012145321/02, заявл. 24.10.2014.опубл 10.05.2014 Бюл. №13. – 7 с.

14. **Мизин, В.Г.** Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология. / В.Г. Мизин [и др.]. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2005. – 415 с.

15. **Ильичев, С.А.** Определение возможности извлечения ценных компонентов из отходов черной металлургии с применением сорбционно-экстракционных процессов / С.А. Ильичев, А.И. Гомзилов // Отчет по НИР. Уралмеханообр, № ГР 01880061541. Свердловск. – 1988. – 102 с.

16. **Ситтиг, М.** Извлечение металлов и металлургических соединений из отходов / М. Ситтиг. – М.: Металлургия. – 1985. 408 с.

17. **Гончаренко, А.С.** Электрохимия ванадия и его соединений / А.С. Гончаренко – М.: Металлургия. – 1969. – 173с.

18. **Livage, J.** Synthesis of polyoxovanadates via “chimie douce” / J. Livage // Coordination chemistry reviews. – 178(1998). – P. 999-1018.

19. **Иванкин, А.А.** Растворимость и условия образования поливанадатов натрия и калия / А.А. Ивакин [и др.] //Жури, неорган, химии. – 1979. – Т. 24. – №. 10. – С. 2646-2651.

20. **Иванкин, А.А.** Химия пентавалентного ванадия в водных растворах / А.А. Иванкин , А.А. Фотиева // Тр. Инт-та химии УНЦ АН СССР. Свердловск. – 1971. – 191 с.

21. **Морачевский, Ю.В.** О составе ионов, образуемых шестивалентным молибденом в растворах / Ю.В. Морачевский, Л.И. Лебедева // Журн.неорг.химии.- 1960,-Т.5. - №10.-С.2238-2241.

22. **Мохосоев, Н.В.** Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах / Н.В. Мохосоев, М.А. Шевцова.- Улан-УДЭ. - 1977. – 167 с.

23. **Яцимирский, К.Б.** Кинетика и механизм реакции окисления п-фениламина йодатом калия в присутствии соединений вольфрама (VI) / К.Б. Яцимирский, В.Ф. Романов // «Журнал неорганической химии».- 1965.- т.10. - №7. – С. 1603-1607.

24. **Яцимирский, К.Б.** Комплексообразование вольфрама (VI) с некоторыми неорганическими лигандами в разбавленных растворах / К.Б. Яцимирский, К.Е. Прик // «Журнал прикладной химии». – 1964. - т. 9. - №1. - С. 178-182.

25. **Бурцева, К.Б.** Об изополисоединениях молибдена и вольфрама / К.Б.Бурцева, Л.А.Воропанова, Л.А.Кочубей //Журн. неорг. химии.-1984.-Т.29.- С.1463-1467.

26. **Смирнов, Л.А.** Металлургическая переработка ванадийсодержащих таномagnetитов / Л.А. Смирнов, Ю.А. Дерябин, С.В. Шаврин // Челябинск. Metallurgy, 1990. - 236 с.

27. **Грейвер Н.С.,** Основы металлургии т 4. Редкие металлы / Н.С. Грейвер, Н.П. Сажин, И.А. Стригин, (отв. ред.). — М.: Государственное научно-

28. **Xingbin, Li.** Selective solvent extraction of vanadium over iron from a stone coal black shale acid leach solution by D2EHPA/TBP / Li. Xingbin [et al] // Hydrometallurgy 105 (2011). – P. 359–363.

29. **Feng, Liu.** Measurement and modeling for vanadium extraction from the($\text{NaVO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) system by primary amine N1923 / Feng Liu [et al] // J. Chem. Thermodynamics 80 (2015). – P. 13–21.

30. Способ извлечения ванадия из кислых растворов: пат. 2492254 Рос. Федерация: МПК⁵¹ С 22 В 34/22 / Касиков А.Г., Петров В.Н., Петрова А.М. ; заявитель и патентообладатель ИХТРЭМС КНЦ РАН . - №2012127321/02, заявл. 29.06.2012. опубл. 10.09.2013. – 6 с.

31. **Дерягин, Б.В.** Микрофлотация: Водоочистка, обогащение / Б.В. Дерягин, С.С. Духин, Н.Н. Рулев. – М.: Химия. - 1986. – 112 с.

32. **Кузькин, С.Ф.** Флотация ионов и молекул / С.Ф. Кузькин, А.М. Гольман // М. Недра. – 1971. - С. 136.
33. **Свиридов, В.В.** Основы микрофлотации (1часть) / В.В. Свиридов, А.В. Свиридов, А.Ф. Никифоров // ФБГОУ ВПО «УГЛУТУ»; НПИ «ТЕПЛОТЕХНИК». - 2013.-377 с.
34. **Каковский И.А., Бабак В.К., Силина Е.И.** Флотационные реагенты и их свойства / И.А. Каковский, В.К. Бабак, Е.И. Силина // М.: Изд-во АН СССР. – 1956. – С. 121-138.
35. **Каковский И.А., Силина Е.И.** Теоретические исследования флотационного процесса / И.А. Каковский, Е.И. Силина // Свердловск: Изд. Ин-та Механообр – 1956. – № 96. С. 69-82.
36. **Скрылев Л. Д.** Флотационная очистка сточных вод гальванических производств/ Л.Д. Скрылев и др. //Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12. – №. 2. – С. 168.
37. **Charewicz W., Grieves R. B.** Separation of the Oxyanions of Re (VII), Mo (VI), Cr (VI), W (VI), and V (V) from a Multicomponent Solution at pH 6 by foam Fractionation/ W. Charewicz., R.B. Grieves //Analytical Letters. – 1974. – Т. 7. – №. 4. – С. 233-241.
38. **Гольман А.М.** Ионная флотация / А.М. Гольман // М., Недра, - 1982, - 144 с.
39. **Jarosz, M.** Study of the formation of vanadium (IV) complexes with some triphenylmethane reagents and cationic surfactants / M. Jarosz, Z. Marczenko // Analyst. – 1984. – V. 109. – N 1. – P. 35-38.
40. **Грег, С.** Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М: Мир. - 1984. – 306 с.
41. **Тутов, Е. А.** Адсорбционно-емкостная порометрия / Е.А. Тутов, А.Ю. Андрюков, Е.Н. Бормонтов // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35. – № 7. – С. 850-853.
42. **Фролов, Ю.Г.** Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и

дисперсные системы / Ю.Г.Фролов.- Учебник для вузов. – 3-е изд., стереотипное, испр. Перепеч. с изд 1989 г. – М.: ООО ТИД "Альянс", 204. – 464 с.

43. **Зубаков, Л. Б.** Синтетические ионообменные материалы / Л.Б. Зубаков , А.С. Тевлина, А.Б. Дованков // М.: Химия. – 1978. – 169 с.

44. **Рябчиков, Д. И.** Ионообменные смолы и их применение. / Д.И. Рябчиков, И.К. Цитович. –Академии наук СССР. - 1962. – 185 с.

45. **Москалюк Е.В.** Сорбционное извлечение ванадия из сульфатных растворов сложного состава / Е. В. Москалюк и др. //Цветные металлы. – 2017. – №. 1. – С. 41-46.

46. **Ergozhin E. E., Bektenov N. A., Akimbaeva A. M.** Polyfunctional anionite as a sorbent of copper (II) and vanadium (V) ions / E. E. Ergozhin, N.A. Bektenov, A.M. Akimbaeva //Zhurnal Prikladnoj Khimii. – 2002. – Т. 75. – №. 3. – С. 398-400.

47. **Ласкорин, Б.Н.** Исследование механизма сорбции ванадия (V) пористыми винилпиридиновыми ионитами методом ИК-спектроскопии/ Б.Н. Ласкорин [и др.] // Ж. общ. Хим. - 1973. -Т. 43. - № 4. - С. 720-724.

48. **Нве Ш. У.** Сорбционное извлечение ванадия из минерализованных растворов волокнистым ионитом / Ш.У. Нве, А.В. Шиляев, И.Д. Трошкина. // Успехи в химии и химической технологии. - 2012– Т. 26. – № 6(135). – С 126–129.

49. Способ извлечения ванадия: пат. 2269487 Рос. Федерация: МПК⁵¹ С 01 G31/00 /Курбатова Л. Д., Курбатов Д. И. ; заявитель и патентообладатель ИХТТ УрО РАН . - № 2004114292/15, заявл. 27.10.2005. опубл. 10.02.2006 – 4 с.

50. **Asem, A. A.** Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite / A. A. Asem // Applied Clay Science.- 2008. – V. 41. – N 1.- P 73-84.

51. **Nakajima, A.** Electron spin resonance study on the vanadium adsorption by persimmon tannin gel / Nakajima A. // Talanta . – 2002. - V. 57. – P. 537–544.

52. **Zhanga, L.** Preparation and characterization of chitosan-zirconium (IV) composite for adsorption of vanadium(V) / L. Zhanga [et al] // International Journal of Biological Macromolecules.- 2014.- V.64 . – P. 155– 161.

53. **Айлер Р.К.** коллоидная химия кремнезема и силикатов / Р.К. Айлер, // М. Госстройиздат. - 1959. С. 288
54. **Ганебных, Е.В.** Извлечение цинка из водных растворов высокодисперсными модифицированными алюмосиликатами / Е.В. Ганебных, А.В. Свиридов, Г.И. Мальцев. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – Т. 23. – №. 1. – С. 89-95.
55. **Ганебных, Е.В.** Извлечение меди из водных растворов высокодисперсными модифицированными алюмосиликатами. / Е.В.Ганебных [и др.] // Цветная металлургия. – 2016. – № 1. – С. 4-9.
56. **Ермаков, Д.В.** Извлечение катионов меди с помощью коллоидных сорбентов. / Д.В. Ермаков, А.В. Свиридов, Я.Р. Ибатулина // Издательство Челябинского научного центра. - 2004.- Т 22. - №1. - С. 164-167.
57. **Свиридов А. В.** Алюмосиликатные сорбенты в технологиях очистки воды / А.В. Свиридов, Е.В. Ганебных, В.А. Елизаров //Экология и промышленность России. – 2009. – №. 11. – С. 8-8.
58. **Разворотнева, Л. И.** Модифицированные природные сорбенты как поглотители радионуклидов / Л. И. Разворотнева, Л. Г. Гишинская. Т. И. Маркович. // Вестник Отделения наук о Земле РАН.– 2009.– Т. 27. – №. 1. – С.1-3.
59. **Акимбаева, А. М.** Сорбция ионов меди (II) органоминеральным катионитом на основе бентонита / А. М. Акимбаева, Е. Е., Ергожин, А. Д. Товасаров // Успехи современного естествознания. – 2006. – №. 4. – С. 22.
60. **Свиридов А.В.** Адсорбционно-коагуляционное извлечение ионов цезия и стронция на интеркалированных алюмосиликатах /А.В. Свиридов, В.В. Юрченко, В.В. Свиридов// Бутлеровские сообщения 2017. – Т.2. №4. С .49-54
61. **Fukushima Y.** X-ray diffraction study of aqueous montmorillonite emulsions/ Y. Fukushima //CLAYS CLAY MINER. Clays Clay Miner. – 1984. – Т. 32. – №. 4. – С. 320.

62. **Lee, S. Y.** Delamination behavior of silicate layers by adsorption of cationic surfactants / S.Y. Lee, S.J. Kim //Journal of Colloid and Interface Science. – 2002. – V 248. – N 2. – P. 231-238.

63. **Овчаренко, Ф.Д.** Изучение ионообменной адсорбции органических катионов на Са-формах палыгорскита и монтмориллонита. / Ф.Д. Овчаренко [и др.] // Укр. хим. журн. – 1973. - № 39. – Т 5. - С.415-420.

64. **Edelman C. H., Favejee J. C. L.** On the crystal structure of montmorillonite and halloysite / C. H. Edelman, J. C. L. Favejee //Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 1940. – V. 102. – №. 1-6. – P. 417-431.

65. **Стид Д. В., Этвуд Д. Л.** Супрамолекулярная химия / Д.В. Стид, Д.Л. Этвуд // . – Академкнига, 2007. С. 436.

66. **Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д.** Влияние обменных ионов на кристаллическую структуру и сорбционные свойства термически обработанного монтмориллонита/ Ю.И. Тарасевич, Д.Ф. Овчаренко //Иониты и ионный обмен. М.: Наука. – 1966. – С. 134.

67. **Пономарев, В.В.** Изучение структуры и адсорбционных свойств природного и модифицированного бентонитов / В.В. Пономарев [и др.] // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки.– 2008.– №3.– С.94-97.

68. **Xie, W.** Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite / W. Xie, [et al] /Chemistry of Materials. – 2001. – V 13. – N 9. – P. 2979-2990.

69. **Garcia-Garcia S., Wold S., Jonsson M.** Effects of temperature on the stability of colloidal montmorillonite particles at different pH and ionic strength / S. Garcia-Garcia., S. Wold, M. Jonsson //Applied Clay Science. – 2009. – V. 43. – №. 1. – P. 21-26.

70. **Ganebnykh E. V.** et al. Recovery of copper from solutions by highly dispersed modified aluminum silicates / E.V. Ganebnykh et al. //Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2016. – Т. 57. – №. 2. – С. 81-84

71. **Свиридов, А.В.** Очистка сточных вод от меди природным и модифицированным монтмориллонитом / Свиридов А.В. [и др.] // Водное хозяйство России. - 2011.- № 1. - С.58-65.

72. **Свиридов А.В.** Сорбция катионов меди и никеля на слоистых алюмосиликатах / Свиридов А. В. и др. //Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16. – №. 1. – С. 78-86.

73. **Гончарук, В. В.** Сравнительное исследование извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов монтмориллонитом, модифицированным полиэтиленгликолем / В.В. Гончарук [и др.] // Химия и технология воды. – 2011. – №. 33. – С. 256-264.

74. **Luckham, P. F.** The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions / P. F. Luckham, S. Rossi //Advances in colloid and interface science. – 1999. – V 82. – N 1. – P. 43-92.

75. **Юрченко В.В.** Адсорбция стронция на модифицированных слоистых алюмосиликатах /В.В. Юрченко и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 3. – С. 917-921.

76. **Маркелов Д. А.** Сравнительное изучение адсорбционной активности медицинских сорбентов/ Д.А. Маркелов, О.В. Ницак, И.И. Геращенко //Химико-фармацевтический журнал. – 2008. – Т. 42. – №. 7. – С. 30-33.

77. **Costantino, U.** Anion exchange of methyl orange into Zn-Al synthetic hydrotalcite and photophysical characterization of the intercalates obtained / U. Costantino [et al]. // Langmuir. – 1999. – V. 15. – N 13. – P. 4454-4460.

78. **Atwood, J. L.** Inclusion Compounds: Physical properties and applications. J. L. Atwood, J. E. Davies, D. D. MacNicol. // Academic Press. - 1984. – V 3. - P.249-334.

79. **O'Hare, D.** Organic and organometallic guests intercalated in layered lattices. / D.O'Hare. // New J.Chem. 1994. - V. 18. - P.989-998.
80. **Згадзай, Л. К.** Интеркалаты поли-л-оксибензоила с глинистыми минералами / Згадзай Л. К. [и др.]. // Коллоидный журнал. – 1990. – Т. 52. – №. 2. – С.256-265.
81. **Carr, R.M.** Intercalation of ionic compounds in halloysite. / R.M Carr, N.Chaikum, N.Ratterson // ClayMin. - 1974.-V.10.-P. 110-118.
82. **Ребиндер, П.А.** Взаимосвязь поверхностных и объемных свойств растворов ПАВ / П.А. Ребиндер //Успехи коллоидной химии. М.: Наука. - 1973. - С. 9-29.
83. **Смирнова, Н.Б.** Органические флотационные реагенты /Н.Б. Смирнова, М.Н. Попова, В.В. Свиридов. – Свердловск. - 1991. - 83 с.
84. **Авдохин, В. М.,** Обратная катионная флотация тонкодисперсных железорудных концентратов / В.М. Авдохин, С.Л. Губин // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2006. – №. 5. – С. 324-331.
85. **Абрамов, А.А.** Химия флотационных систем. / А.А. Абрамов С.Б. Леонов, М.М. Сорокин – М.: Недра. - 1982, – 311 с.
86. **Никифоров, А.Ф.** Изучение взаимодействия четвертичных солей аммония с насыщенной фосфорномолибденовой кислотой / А.Ф. Никифоров [и др.] // Журн. Физич. Химии. - 1978. - Т 52. - № 6. - С. 1560 – 1561.
87. **Брицке, М.Э.** Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ / М. Э. Брицке.– Химия, 1982. – 224 С.
88. **Сизиков, В.С.** Математические методы обработки результатов измерений / В. С. Сизиков. – СПб.: Политехника. - 2001.- 134 с.
89. **Костин, А.В.** Изучение механизма сорбции ионов меди и свинца на бентонитовой глине / А.В. Костин, Л.В. Мосталыгина, О.И. Бухтояров // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12. – №. 6. – С. 949-957.

90. **Навроцкий, А.В.** Модификация натриевого монтмориллонита поли (диаллилдиметиламмония) хлоридом / А. В. Навроцкий, С. Г. Кришталь, Е. Г. Кришталь // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2010. – Т. 2. – №. 7. – С. 146 – 150.
91. **Кнотько, А.В.** Химия твердого тела. / А.В. Кнотько, И.В. Пресняков. Ю.Д. Третьяков. - М.: Изд. «Академия». - 2006. - 304 с
92. **Пентин, Ю. А.** Физические методы исследования в химии / Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков. -М: Мир. – 2003. - 683 с.
93. **Argun, M. E.** Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics / M. E. Argun [et al] // Journal of hazardous materials. – 2007. – V. 141. – N 1. – P. 77-85.
94. **Chang, Y. F.** Chemical reactions and possible entropy decrease in isolated system / Y. F. Chang [et al]. // International Journal of Modern Chemistry. – 2013. – V. 4. – N. 3. – P. 126-136.
95. **Уэстли, Дж.** Ферментативный катализ./ Дж. Уэстли // МИР. М. – 1972 – С. 256.
96. **Ganago, L. I.** Spectrophotometric study of an ionic associate of molybdotungstophosphoric heteropolyacid with crystal violet / L. I. Ganago, N. N. Ishchenko, L. G. Starobinets // J. Anal. Chem. USSR (Engl. Transl.);(United States). – 1985. – V. 39. –N. 11 PT 2.
97. **Robinson, R.A.** Phaserule Study of the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ / R.A. Robinson, G.B. Jones, A.B.Wylie, J.Brundell // Trans. Proc. Roy. Soc. New Zealand. – 1938. – v. 68. – pp. 390–398.
98. **Свиридов В.В., Мальцев Г.И., Скрылев Л.Д.** Диаграммы состояния водных растворов собирателей и коллигендов / В.В. Свиридов, Г.И. Мальцев, Л.Д. Скрылев //Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27, вып. 7. С. 826-829.
99. **Свиридов В.В., Мальцев Г.И., Скрылев Л.Д.** О принципе подбора собирателей для флотационного выделения неорганических ионов/ В.В.

Свиридов, Г.И. Мальцев, Л.Д. Скрылев //Журн. прикл. химии. 1980. № 8. С. 1734-1739.

100. **Dullberg P.** Uber das Verhalten in wasseriger Losung / P. Dullberg // Zs. Phys. Chem. – 1903. – V. 45. – № 2. – pp. 129–181.

101. **Яковлева Д.С.** Электрохромный эффект в гидратированном пентоксиде ванадия. дис. ... канд. физ.-мат. Наук: 01.04.04. / Яковлева Дарья Сергеевна. - Петрозаводск., 2015. - С. 171.

102. **Zhang, L.** Preparation and characterization of chitosan-zirconium (IV) composite for adsorption of vanadium (V)/ L. Zhang, X. Liu, W. Xia, W.Zhang. //International journal of biological macromolecules. – 2014. – Т. 64. – P. 155-161.

103. **Wang, T.** The influence of vanadate in calcined Mg/Al hydrotalcite synthesis on adsorption of vanadium (V) from aqueous solution/ T.Wang, Z.Cheng, B.Wang, W.Ma, //Chemical Engineering Journal. – 2012. – Т. 181. – P. 182-188.

104. **Фролов Ю.Г. Гродский А.С** Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Ю.Г. Фролов, А.С. Гродский // М. «Химия», 1986. – 216 С.

105. **Фролов Ю.Г.** Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов // М.:ООО ТД «Альянс», 2004. – 464 С.

106. **Фридрихсберг. Д.А.** Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984. – 367 с.

107. **Ильичев С.А., Гомзиков А.И.** Определение возможности извлечения ценных компонентов из отходов черной металлургии с применением сорбционно-экстракционных процессов / С.А. Ильичев, А.И. Гомзиков // Отчет по НИР. Уралмеханобр, № ГР 01880061541. – 1988. – Свердловск. - 102 с.

108. **Дарьин А:А.** Исследование возможности переработки фосфорсодержащих железо-марганцевых конкреций Финского "залива / Дарьин А.А., Теляков Н. М. // Сборник, «Асеевские чтения». Записки-Горного института. 2006 г. т. 169. с. 179-181.

109. **Чернобровин В.П.** Комплексная переработка марганцевого сырья: химия и технология: монография / В.П. Чернобровин и др. // Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2009. – 294 с.
110. **Смирнова В. В., Назаренко О. Б.** Разработка технологии получения нано-пористого сорбента на основе диоксида титана для очистки питьевой воды / В.В. Смирнова, О.Б. Назаренко //Современные техника и технологии: сборник трудов XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых (Томск, 9-13 апреля. – 2012. – С. 393.
111. **Шилина А. С., Милинчук В. К.** Сорбционная очистка природных и промышленных вод от катионов тяжелых металлов и радионуклидов новым типом высокотемпературного алюмосиликатного адсорбента / А.С. Шилина, В.К. Милинчук //Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10. – №. 2. – С. 237-245.
112. **Смирнова В. В.** Разработка технологии получения функциональных сорбентов на основе TiO_2 : автореф. ... канд. техн. наук: 05.17. 11 / Смирнова Валентина Владимировна. – Томск., 2014. - 19 с.
113. **Годымчук А. Ю.** Технология изготовления силикатно-карбонатных сорбентов для очистки воды от катионов тяжелых металлов: автореф. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Годымчук Анна Юрьевна. – Томск., 2003. – 20 с.
114. **Ласкорин Б.Н.** Исследование механизма сорбции ванадия (V) пористыми винилпиридиновыми ионитами методом ИК-спектроскопии / Б.Н. Ласкорин и др. // Ж. общ. Хим. - 1973. - Т. 43, - № 4. - С. 720-724.
115. **Markou G., Vandamme D., Muylaert K.** Using natural zeolite for ammonia sorption from wastewater and as nitrogen releaser for the cultivation of *Arthrospira platensis* / G. Markou, D., Vandamme, K. Muylaert // Bioresource Technology. - 2014. -V.155. - P. 373-378.
116. **Елютин В.П.** О механизме взаимодействия V_2O_5 с углеродом / В.П. Елютин и др. // Изв.вузов. Чер. Metallургия - 1969. - №5. - С.5.

117. **Виленский П.Л.** Оценка эффективности инвестиционных проектов: теория и практика / П. Л. Виленский, В.Н Лившиц, С.А. Смоляк // Теория и практика. М. : Дело, 2008. – с. 1293.