

На правах рукописи

НВЕ ШВАН У

**СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ (V)
ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2014

Работа выполнена на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Трошкина Ирина Дмитриевна
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Брюквин Владимир Александрович
Государственное учреждение «Институт металлургии и материаловедения» имени А.А. Байкова Российской академии наук, заведующий лабораторией физико-химических основ металлургии цветных и редких металлов

кандидат технических наук
Денисенко Александр Петрович
Опытный химико-металлургический завод «ОАО ВНИИХТ»,
заместитель директора по науке и производству

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие
«Государственный научно-исследовательский институт цветных металлов «ГИНЦВЕТМЕТ»

Защита состоится 25 сентября 2014 года в 15-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.09 в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева (125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, дом 20, корпус 1) в конференц-зале ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан « » июля 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.09,
кандидат технических наук

Растунова И.Л.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Ванадий – важнейший редкий металл, легирующее действие которого обеспечивает необходимые прочностные свойства сталей, используемых в черной и цветной металлургии, авиастроении, космической технике, морском судостроении, атомной энергетике.

В мировой практике его добывают в основном из титаномагнетитовых руд, при переработке которых образуются значительные объемы сбросных растворов. Концентрация ванадия в отработанных растворах составляет 200 мг/дм³ и выше при нормируемом его содержании в сточных водах, поступающих на биологические очистные сооружения, ~5 мг/дм³. Извлечение ванадия из этих растворов целесообразно, как для повышения его суммарного выхода при комплексной переработке титаномагнетитовых руд, так и выполнения экологических требований по охране окружающей среды в связи с его высокой токсичностью. В сбросных растворах ванадий присутствует в виде соединений со степенью окисления (V), отличающихся наибольшей токсичностью.

Учитывая сравнительно низкие концентрации ванадия в сбросных растворах, образующихся при пиро- и гидрометаллургической переработке титаномагнетитовых руд, извлечение и концентрирование его целесообразно осуществлять с использованием сорбционного метода. Ограниченность и противоречивость сведений о сорбционном извлечении ванадия из минерализованных растворов, влиянии типа ионитов и характера функциональных групп на сорбцию ионов ванадия (V), обоснования влияния pH на селективность сорбционного процесса, а также прекращение выпуска ряда ранее использовавшихся ионитов, например, сильноосновного анионита АМП, делают актуальным исследование сорбционных характеристик по отношению к ванадию волокнистых и гранулированных сорбентов, выпускаемых в настоящее время.

Цель работы – определение и оптимизация условий сорбции ванадия из серноокислых растворов азотсодержащими анионитами различного типа.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- исследование равновесных, кинетических и динамических характеристик сорбции ванадия из серноокислых растворов азотсодержащими волокнистыми ионитами ФИБАН и гранулированными ионитами Россион и СУВВЕР;

- исследование десорбции ванадия с выбранных материалов реагентным способом;
- изучение селективности волокнистых ионитов при извлечении ванадия из минерализованных растворов;
- изучение сорбционных характеристик ионитов Россион при извлечении ванадия из сбросных технологических растворов предприятия ОАО «Евраз Ванадий-Тула» и разработка принципиальной технологической схемы этого процесса.

Научная новизна работы.

Впервые систематическими исследованиями определены равновесные, кинетические и динамические характеристики сорбции ванадия (V) из сернокислородных растворов азотсодержащими волокнистыми (ФИБАН) и гранулированными (Россион и СУВВЕР) ионитами.

Установлено, что сорбция ванадия (V) в виде декаванадат-иона из сернокислородных растворов ($\text{pH} \geq 2$) волокнистыми азотсодержащими ионитами (ФИБАН АК-22 и А-6) протекает во внешнедиффузионной области и отличается низкой скоростью. Эффективные коэффициенты диффузии ванадия (V) в ионитах ФИБАН имеют порядок $10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$. Скорость же сорбции ванадия (V) в виде оксокатиона из растворов ($\text{pH} \approx 1$) волокнистым катионитом ФИБАН К-1 значительно выше: коэффициент диффузии имеет порядок $10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$.

Максимальный коэффициент распределения ванадия (V) при сорбции из сернокислородных растворов всеми изученными анионитами наблюдается в интервале значений $\text{pH} 3 \div 4$.

Практическая ценность работы. Различие в скоростях сорбции волокнистыми ионитами ФИБАН АК-22 и А-6 позволяет рекомендовать их для отделения ванадия (V) от других металлов в аналитической практике.

Определены оптимальные режимы извлечения ванадия (V) азотсодержащим наноструктурированным ионитом Россион-62 из сбросных растворов предприятия ОАО «Евраз Ванадий-Тула», образующихся при переработке ванадийсодержащих титаномагнетитовых руд. Проведённая апробация процесса показала, что сквозная степень извлечения ванадия (V) за один цикл сорбции-десорбции, составила 89,6%.

На защиту выносятся:

1. Сорбционные характеристики азотсодержащих волокнистых (ФИБАН) и гранулированных (Россион и СУВВЕР) ионитов, полученные при извлечении

ванадия (V) из сернокисло-хлоридных растворов.

2. Закономерности кинетического разделения ванадия (V) и других металлов при совместной сорбции их из сернокисло-хлоридных растворов.

3. Результаты апробации сорбции ванадия (V) наноструктурированным азотсодержащим ионитом Россион-62 из сбросных растворов, образующихся при переработке ванадийсодержащих титаномагнетитовых руд.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на XIV Международной научно-технической конференции «Научно-технические технологии-2012» (Тула, 2012), VIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2012» (Москва, 2012), 2-ой Российской конференции с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции» (С.-Петербург, 2013).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 печатных работ, в том числе 2 статьи в журналах, включенных в перечень рекомендованных ВАК РФ.

Личный вклад автора состоит в проведении экспериментальной работы, обработке полученных данных, обсуждении и обобщении результатов экспериментов. Все эксперименты и расчеты выполнены непосредственно автором.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, выводов, библиографического списка (116 наименований). Диссертация изложена на 124 страницах машинописного текста, содержит 59 рисунков и 19 таблиц.

Автор выражает **благодарность** сотрудникам Института физико-органической химии Академии Наук Беларуси акад. Солдатову В.С. и к.х.н. Шункевичу А.А., а также сотрудникам ОАО ВНИИХТ Балановскому Н.В. и к.х.н. Зориной А.И. за консультации, а также предоставленные для работы образцы ионитов.

Содержание работы

Во **введении** дано обоснование актуальности темы исследований и сформулированы цели и задачи работы, решаемые для их выполнения.

Глава 1. Обзор литературы. Обобщены данные по химическому поведению ванадия в водных растворах, а также сорбционным методам его выделения и концентрирования. Анализ литературных сведений показал, что информация по извлечению ванадия из отработанных растворов ограничена, при этом использованные для этих целей иониты в настоящее время не выпускаются.

Глава 2. Методы анализа. Определение ванадия в растворах осуществляли титриметрическим и фотометрическим методами (с использованием молибдата аммония в качестве комплексообразователя). Для измерения оптической плотности растворов применяли спектрофотометр КФК-3КМ. Содержание примесей в технологических растворах определяли спектральным методом с индуктивно связанной плазмой. Измерение рН раствора осуществляли с использованием рН-метра SevenEasy фирмы Mettler Toledo. ИК спектроскопические исследования образцов сорбентов осуществляли с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380 (Thermo Scientific, США). Структуру и размер пор наноструктурированных сорбентов Россион определяли с использованием ртутных порозиметров Pascal 140 и Pascal 440 и электронного растрового сканирующего микроскопа Camscan 4 с аналитическим энергодисперсионным спектрометром Link CRC-07 PR Cambrige. Обработку данных проводили с использованием программ «Origin» и Microsoft Excel.

Методики проведения экспериментов. Приведены методики экспериментов для изучения физико-химических и сорбционных характеристик ионитов.

Характеристика используемых сорбционных материалов. В работе использовали волокнистые аниониты ФИБАН АК-22 и А-6 и катионит ФИБАН К-1, полученные путем полимераналогичных превращений полиакрилонитрильных волокон с радиационной сополимеризацией функциональных групп (разработка Института физико-органической химии Академии Наук Беларуси) (табл. 1).

В работе изучали сорбционную способность к ванадию (V) гранулированных слабоосновных ионитов СУВВЕР (EV006 и EV011), содержащих в качестве функциональных групп свободный амин, и наноструктурированных азотсодержащих анионитов на стирольно-акрилатной основе марки Россион с функциональными пиридиновыми группами (опытные образцы) (разработчики Балановский Н.В., Зорина А.И., Россия, ОАО ВНИИХТ). Микрофотография сферических микрогранул размером 200–400 нм, из которых состоит сорбент (рис. 1), с преобладающими порами диаметром 100 нм – каналами между микрогранулами, характерна для всех наноструктурированных ионитов марки Россион.

Типичное распределение пор по размерам в одном из используемых ионитов – Россион-62 показано на рис. 2, из которого видно, что преобладающий размер пор составляет 4-60 нм.

Таблица 1.

Характеристики волокнистых ионитов ФИБАН

Ионит	ФИБАН АК-22	ФИБАН А-6	ФИБАН К-1
Функциональная группа	$-\text{NH}_2, =\text{NH}, \equiv\text{N}, -\text{COOH}$	$(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$ Cl^- , $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{SO}_3\text{H}^+$
Полимерная основа	Полиакрилонитрильное волокно		Полипропиленовое волокно с привитым сополимером стирола и дивинилбензола
Форма (штапельное волокно)	Нетканое иглопробивное полотно	Тканое полотно	Нетканое иглопробивное полотно
Оптимальная емкость, мг-экв/г	Не менее 3,5 – (по аминогруппам), 1,0 – (по $-\text{COOH}$)	2,0 (по $-\text{N}^+\equiv$), 0,8 (по $-\text{NR}_2$)	3,0
Набухание, г H_2O /г ионита	0,7	1,2	1,0
Рабочий интервал pH	0 – 8	0 – 13	0 – 14

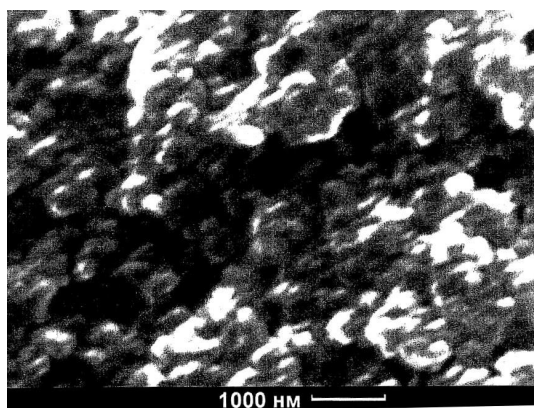


Рис. 1. Микрофотография сферических микрогранул ионита.

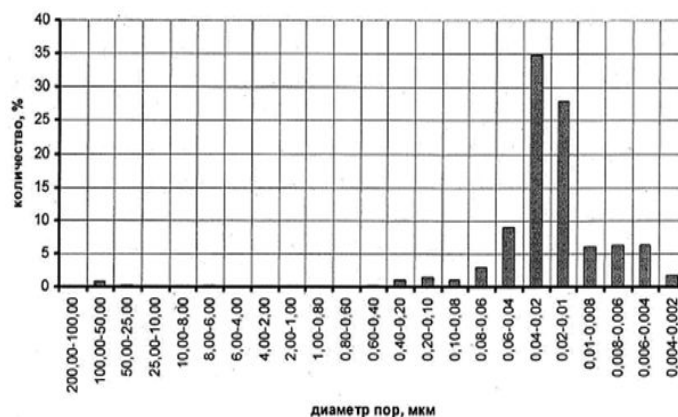


Рис. 2. Порограмма типичного распределения пор по размерам в наноструктурированном ионите на стирольно-акрилатной основе.

Глава 3. Закономерности сорбции ванадия (V) волокнистыми ионитами ФИБАН из сернокисло-хлоридных растворов.

Состояние ванадия (V) в водном растворе в значительной степени зависит от кислотности среды и концентрации ванадия. В сбросных технологических растворах (pH 1,6) ванадий (V) присутствует в виде

отрицательно заряженных декаванадат-ионов. В связи с этим в работе для извлечения ванадия (V) из сернокисло-хлоридных растворов, моделирующих по основным примесям сбросные растворы, использовали амфолит ФИБАН АК-22 и анионит ФИБАН А-6. Предварительно было изучено влияние pH раствора на сорбцию ванадия из разбавленных растворов следующего состава, г/дм³: V, 0,1; Cl, 1,0; SO₄²⁻, 30.

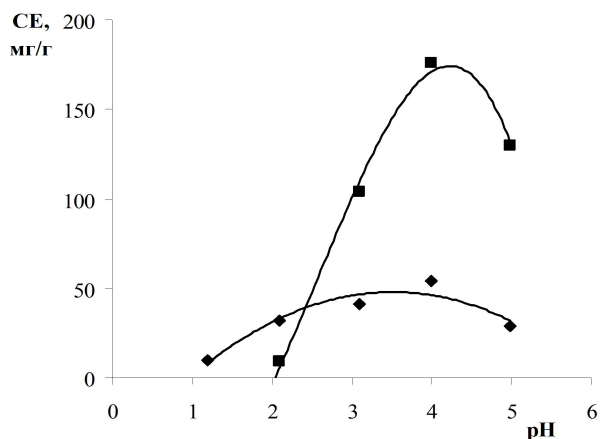
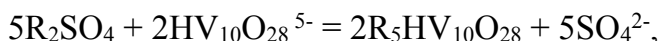


Рис. 3. Зависимость емкости ионитов ФИБАН (■-А-6 и ◆-АК-22) от pH раствора.

Полученную экстремальную зависимость (рис. 3) можно объяснить тем, что, по-видимому, в интервале значений pH 3 ÷ 5 ванадий (V) находится в наиболее сорбируемой форме — в виде декаванадат-иона HV₁₀O₂₈⁵⁻.

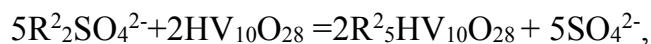
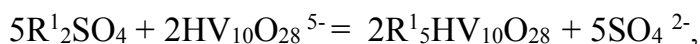
Дальнейшие исследования сорбции ванадия (V) проводили из сернокисло-хлоридных растворов с кислотностью, соответствующей pH 4. При таком pH ванадий (V) может сорбироваться по механизму ионного обмена —

амфолитом ФИБАН АК-22 по реакции:



где R — матрица с неподвижной частью функциональных аминогрупп различной основности;

анионитом ФИБАН А-6 по реакциям:



где R¹ и R² — матрица с неподвижной частью функциональных третичных аминогрупп и четвертичного аммониевого основания, соответственно.

Важнейшую равновесную характеристику сорбции ванадия ионитами ФИБАН — изотерму получали из минерализованных растворов (pH 4). Изотерма сорбции ванадия (V) аминокарбоксильным волокнистым амфолитом ФИБАН АК-22, представлена на рис. 4.

Обработку данных полученной выпуклой изотермы проводили с использованием уравнения типа уравнения Ленгмюра в линеаризованных координатах.

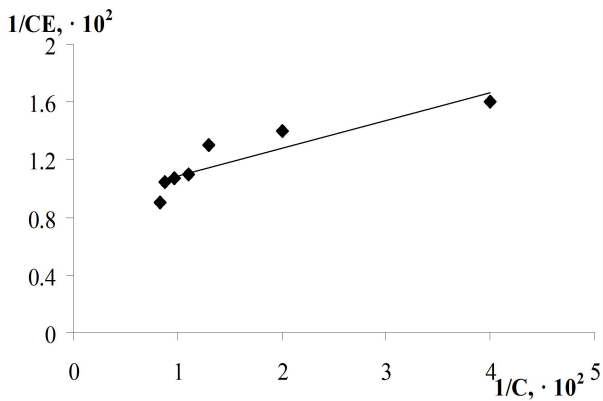


Рис. 4. Анаморфоза изотермы сорбции ванадия (V) из сернокислого раствора (рН 4) амфолитом ФИБАН АК- 22.

По анаморфозе рассчитывали константу Ленгмюра и максимальную сорбционную емкость, которые составили (190 ± 45) см³/г и 93,1 мг/г, соответственно ($R^2 = 0,8$).

Для исследования возможности сорбционного извлечения ванадия ионов различного содержанием анионов, было изучено влияние их концентрации на его сорбцию. Влияние сульфат- и хлорид-

ионов на сорбцию ванадия амфолитом ФИБАН АК-22 отражают данные рис. 5.

Емкость сорбента по ванадию при увеличении концентрации анионов в растворе в изученном интервале снижается в 1,1-5,0 раз, что может быть объяснено конкурирующей сорбцией анионов.

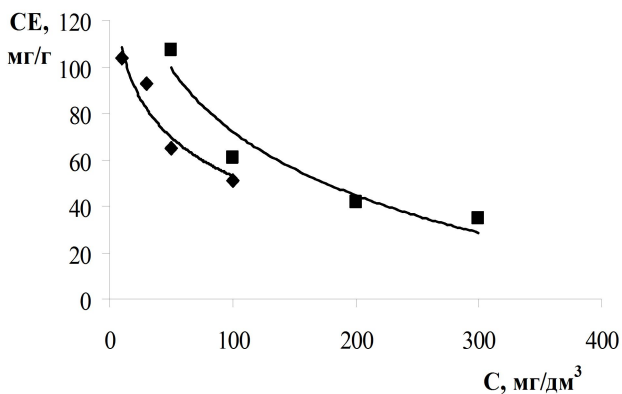


Рис. 5. Зависимость емкости ионита ФИБАН АК-22 по ванадию от концентрации анионов в растворе: \blacklozenge – хлорид-ион, \blacksquare – сульфат-ион.

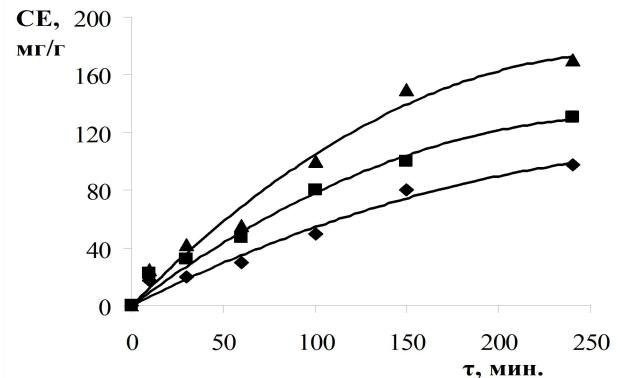


Рис. 6. Интегральные кинетические кривые сорбции ванадия из сернокислых растворов ионитом ФИБАН АК-22 (\blacklozenge – 293К, \blacksquare – 313К, \blacktriangle – 333К).

Кинетику сорбции ванадия (V) волокнистым ионитом ФИБАН АК-22 изучали методом ограниченного объема раствора при температурах 293, 313 и 333 К. С использованием данных полученных интегральных кинетических кривых (рис. 6) рассчитано время полусорбции $\tau_{0,5}$ (табл. 2).

Расчет эффективных коэффициентов диффузии ванадия в анионите ФИБАН АК-22

с учетом времени полусорбции проводили по формуле, учитывающей цилиндрическую форму волокнистого фрагмента:

$$D_{эф} = (0,065 \cdot R^2) / \tau_{0,5} ,$$

где $D_{эф}$ – эффективный коэффициент диффузии ванадия в сорбенте, м²/с;

R – радиус волокна ионита ФИБАН АК-22, м (усредненный радиус –20 мкм);

$\tau_{0,5}$ – время полусорбции, с.

Таблица 2.

Кинетические характеристики сорбции ванадия (V) анионитом ФИБАН АК-22

Условия: состав раствора, г/дм³: V, 0,1; SO₄²⁻, 30; Cl⁻, 1,0; pH 4,0.

Температура, К	Время полусорб- ции $\tau_{0,5}$, с	Эффективный коэффициент диффузии, м ² /с	Среднее значение кажущейся энергии активации (293÷333 К), кДж/моль
293	8100	$3,2 \cdot 10^{-15}$	6,2±2,0
313	7800	$3,3 \cdot 10^{-15}$	
333	6000	$4,3 \cdot 10^{-15}$	

Порядок эффективных коэффициентов диффузии ванадия составил 10⁻¹⁵ м²/с (табл. 2). С использованием этих величин по уравнению, подобному уравнению Аррениуса, рассчитано значение средней кажущейся энергии активации – (6,2±2,0) кДж/моль (табл. 2), которое может свидетельствовать о протекании процесса сорбции ванадия во внешнедиффузионной области.

Ход интегральных кинетических кривых и полученные данные по эффективным коэффициентам диффузии ванадия (V) в волокнистых ионитах ФИБАН АК-22 и А-6 указывают на низкую скорость сорбции ванадия, находящегося в изученном интервале кислотности, в основном, в форме крупного декаванадат-иона. Замедленную кинетику сорбции ванадия можно объяснить, по-видимому, меньшей подвижностью достаточно большого по размеру сорбируемого декаванадат-иона V₁₀O₂₈⁶⁻ со значительным зарядом, а также необходимостью пространственной ориентации этого иона при сорбции. Для подтверждения этого предположения была исследована сорбция ванадия (V) в области кислотности, соответствующей значению pH, в которой он существует в виде оксокатиона VO₂⁺ меньшего, по сравнению с декаванадат-ионом, размера. Для этой цели в качестве сорбента использовали

сильнокислотный волокнистый катионит ФИБАН К-1, содержащий сульфогруппы. Аналогично обработке данных по кинетике сорбции ванадия (V) ионитом ФИБАН АК-22 рассчитан эффективный коэффициент диффузии ванадия в катионите ФИБАН К-1. Его значение составило $5,4 \cdot 10^{-14}$ м²/с. Сравнение значений эффективных коэффициентов диффузии ванадия (V) в ионитах ФИБАН АК-22 и К-1, а также интегральных кинетических кривых в координатах «степень насыщения F – время τ», полученных при сорбции его этими ионитами (рис. 7), показывает, что при уменьшении размера сорбируемого иона ванадия (V) скорость сорбции значительно увеличивается: значение эффективного коэффициента диффузии возрастает более, чем на порядок.

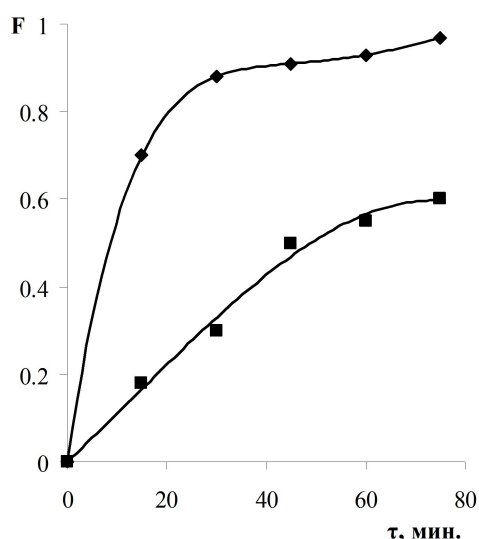


Рис. 7. Зависимость степени насыщения ванадия (V) и возможности ванадием (V) ионитов ФИБАН АК-22 (■) кинетического разделения этих ионов в широком диапазоне значений pH и К-1 (◆) от времени.

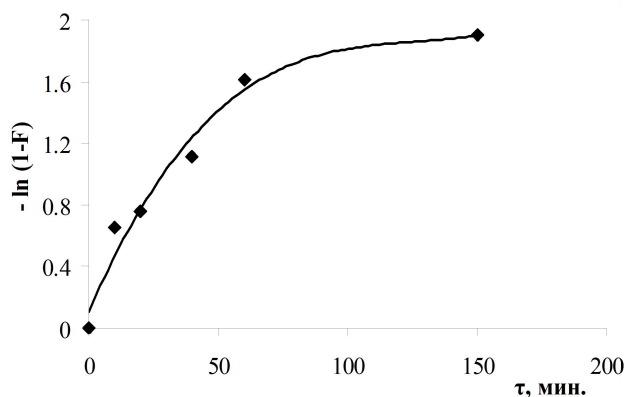
Сравнение же значений эффективного коэффициента диффузии ионов ванадия (V) как катионитом ФИБАН К-1, так и амфолитом ФИБАН АК-22 и перренат-иона ReO_4^- , выбранного в качестве примера подвижного аниона, амфолитом ФИБАН АК-22 (эффективный коэффициент диффузии – $9,0 \cdot 10^{-13}$ м²/с), свидетельствует о более низкой скорости

Глава 4. Сорбционное извлечение ванадия (V) из сернокисло-хлоридных растворов слабосновными ионитами СУВВЕР.

Было изучено влияние pH раствора на сорбцию ванадия макропористыми слабоосновными ионитами СУВВЕР EV011 и EV006. Зависимость емкости ионитов СУВВЕР от pH имеет экстремальный характер. Максимальная емкость по ванадию (V) наблюдается при pH 3. При этом значении pH получены изотермы сорбции ванадия, имеющие выпуклую форму. Обработка данных по уравнению Ленгмюра в координатах $1/CE-1/C$ позволила получить константы Ленгмюра K_L : ($31,2 \pm 6,4$) см³/г (R^2 0,95) (EV006) и ($88,7 \pm 6,3$) см³/г (R^2 0,93) (EV011). Максимальная обменная емкость ионитов составила 230 и 184 мг/г, соответственно.

Интегральные кинетические кривые сорбции ванадия (V) слабоосновными

ионитами СУВВЕР EV006 и EV011, полученные методом ограниченного объема раствора, имеют характерную выпуклую форму. С целью определения характера лимитирующей стадии сорбции ванадия (V) по данным интегральных кривых была построена кинетическая зависимость $\lg(1-F) - f(\tau)$ (рис. 8).



Кривая имеет выпуклый участок при времени сорбции до 60 мин., что свидетельствует о внутридиффузионном характере сорбции. Значение кажущейся энергии активации сорбции ванадия (V) ионитом СУВВЕР EV011, рассчитанной по уравнению, подобному уравнению

Рис. 8. Зависимость $\lg(1-F) - f(\tau)$ Аррениуса, с использованием величин (сорбция ванадия ионитом СУВВЕР EV011 из сернокислого-хлоридных растворов).

эффективных коэффициентов диффузии – $(26,4 \pm 5,2)$ кДж/моль ($R^2 0,93$) также свидетельствует о том, что в процесс сорбции ванадия (V) существенный вклад вносит внутренняя диффузия. Однако, коэффициенты диффузии ванадия, рассчитанные по данным интегральных кинетических кривых, имеют порядок 10^{-12} м²/с, характерный для внешнедиффузионной области. По-видимому, процесс сорбции ванадия (V) в макропористых слабоосновных ионитах СУВВЕР протекает в смешаннодиффузионной области с большим вкладом внутренней диффузии.

Глава 5. Сорбционное извлечение ванадия (V) сильноосновными наноструктурированными ионитами Россион из сернокислого-хлоридных растворов.

По сравнению с известными синтетическими ионитами наноструктурированные иониты отличаются повышенной емкостью, полнотой извлечения целевых компонентов и улучшенной кинетикой сорбционных процессов. При синтезе этих сорбентов в качестве полимерной основы использованы наноструктурированные сополимеры, состоящие из нескольких взаимопроникающих полимерных сеток. Характерной особенностью структуры ионитов является преобладание наноразмерных пор и отсутствие макропор. Как результат взаимного проникновения и запутанности вторичных сеток, локальные концентрации

полимерных цепей возрастают, обеспечивая понижение диэлектрических констант в высокоосновной матрице и вытекающее отсюда возрастание селективности ионитов. Как низкосшитые сорбенты, с одной стороны, они должны иметь хорошие кинетические качества и термостабильность, а с другой стороны, из-за жесткости структуры они ведут себя как сильносшитые, обеспечивая повышенную селективность. В работе для извлечения анионов ванадия (V), имеющего крупные размеры, использовали наноструктурированные иониты марки Россион. Сорбцию ими ванадия из модельных сернокислых растворов проводили при значении pH 3,0, в связи с тем, что, как показали предварительные исследования, с повышением pH раствора, начиная с 1,5, сорбционная емкость по ванадию (V) увеличивается (табл. 3).

Таблица 3.

Сорбция ванадия (V) из сернокисло-хлоридных растворов наноструктурированными ионитами Россион

Ионит Россион	Сорбционная емкость по ванадию		Коэффициент распределения, см ³ /г	Степень извлечения, %
	мг/г	ммоль /г		
25	22,0	0,4	282	22,0
25-35	7,7	0,2	83	7,7
25-65	11,2	0,2	125	11,2
62	86,8	1,7	6590	86,8
510	29,8	0,6	425	29,8
511	84,2	1,7	5320	84,2
610	30,7	0,6	442	30,7
611	23,1	0,4	292	22,1

Сорбцию ванадия из модельных сернокислых растворов характеризуют высокие коэффициенты распределения (до 6590 см³/г), возрастающие в следующем ряду ионитов марки Россион: 25-35 < 25-65 < 25 < 611 < 510 < 610 < 511 < 62. Таким образом, ионит Россион-62 среди изученных анионитов имеет наиболее высокие емкостные характеристики.

Десорбцию ванадия из ионита Россион-62 осуществляли с использованием в качестве элюента растворов серной кислоты. При повышении её концентрации с 50 до 200 г/дм³ степень десорбции возрастает с 60 до 99 %, причем при концентрации 100 г/дм³ она превышает 90 %.

Глава 6. Сорбционное извлечение ванадия (V) сильноосновным наноструктурированным ионитом Россион-62 из технологических сбросных сернокисло-хлоридных растворов.

Апробацию сильноосновного ионита Россион-62, проявившего по сравнению с изученными сорбентами лучшие емкостные характеристики по отношению к ванадию (V), проводили из сбросных растворов следующего состава, г/дм³: V₂O₅, 0,68; Fe, 0,0028; Ca, 0,433; Mn, 6,01; Si, 0,252; Mg, 1,864; SO₄²⁻, 22,6; pH 1,6. Растворы образуются при переработке ванадиевых концентратов на предприятии ОАО «Ванадий-Тула», входящего в компанию «ЕвразХолдинг».

Изотерму сорбции ванадия (V) ионитом Россион-62, одну из «паспортных» характеристик сорбента, снимали методом переменных объемов раствора при комнатной температуре из реального технологического раствора, предварительно прошедшего стадию корректировки pH до выбранного значения – 3 и стадию фильтрования образующегося осадка, в основном, гидроксида железа. Полученная изотерма имеет линейную форму и описывается уравнением типа уравнения Генри с константой, равной $(1,6 \pm 0,09) \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ ($R^2 = 0,96$).

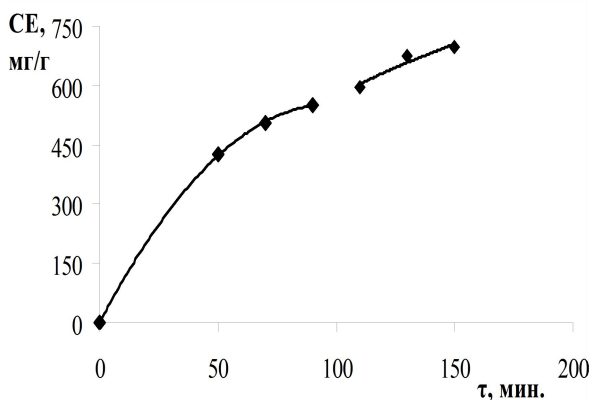


Рис. 9. Интегральная кинетическая кривая сорбции ванадия (V) анионитом Россион-62 из сбросных растворов при прерывании процесса.

Кинетику сорбции ванадия (V) из реального раствора (pH 3) изучали методом ограниченного объема раствора. Время полусорбции ванадия, рассчитанное графически по данным интегральной кинетической кривой, составило 3000 с.

Для установления лимитирующей стадии сорбции ванадия из реальных сернокислых растворов ионитом Россион-62 был использован метод прерывания.

Соответствующие участки интегральной кинетической кривой сорбции ванадия представлены на рис. 9. Касательные к кинетической кривой в момент прерывания и в момент возобновления процесса имеют разный наклон, следовательно, лимитирующей стадией сорбции ванадия ионитом Россион-62 из технологического раствора является внутренняя диффузия. Для расчета коэффициента внутренней

диффузии кинетические данные обрабатывали в системе функциональных координат $Vt-\tau$, предложенной Бойдом, Адамсоном и Майерсом, где Vt – безразмерный параметр, а τ – время. Коэффициент внутренней диффузии ванадия (V) в ионите Россион-62 составил $1,3 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$. Порядок его подтверждает внутридиффузионный характер сорбции ванадия и свидетельствует о высоких кинетических свойствах наноструктурированного ионита при сорбции ванадия из технологических растворов.

Динамику сорбции ванадия (V) ионитом Россион-62 изучали в колонке диаметром 1 см и длиной 12,7 см при пропускании технологического раствора с линейной скоростью 0,5 м/ч. Выходные кривые сорбции ванадия (V) из сбросного раствора (рН 1,6) и сбросного раствора, подвергнутого предварительной корректировке рН до 3 и фильтрации образующегося осадка, представлены на рис. 10 (а и б, соответственно).

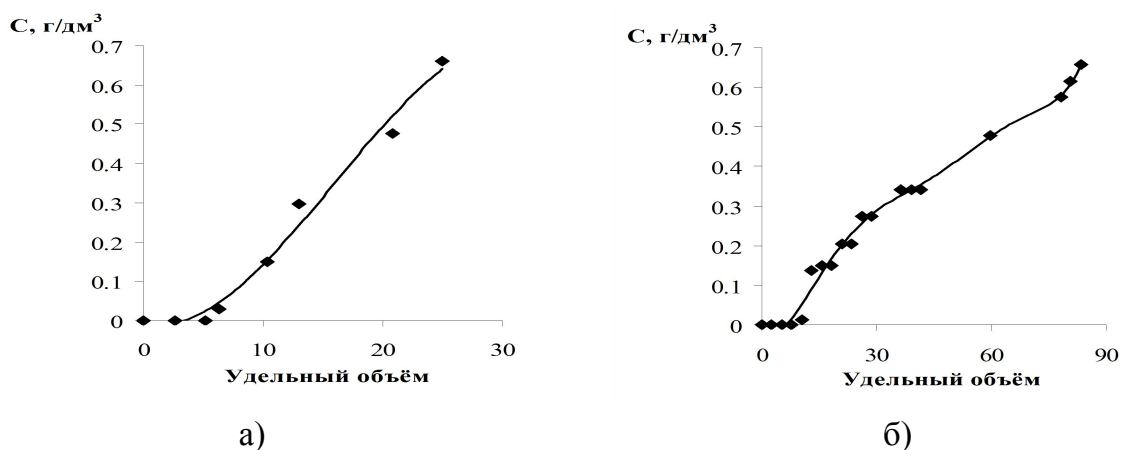


Рис. 10. Выходные кривые сорбции ванадия ионитом Россион-62 из сбросных сернокисло-хлоридных растворов: а) рН 1,6, б) рН 3,0.

Выходные кривые элюирования ванадия с ионита Россион-62 имеют отчетливый пик. Концентрация ванадия в максимуме выходной кривой (рис. 11) составила $8,6 \text{ г}/\text{дм}^3$.

Степень десорбции ванадия достигает 92 %, степень концентрирования ванадия в сорбционно-десорбционном цикле – 12,6. Полученный сернокислый элюат может быть возвращён в действующее производство.

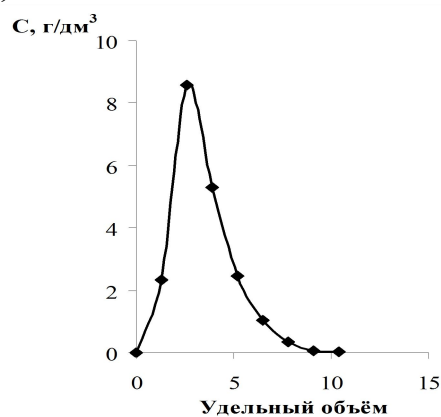


Рис. 11. Выходная кривая десорбции ванадия раствором серной кислоты с ионита Россион-62, насыщенного в сбросных растворах (рН 3,0).

Результаты апробации наноструктурированного ионита на стирольно-акрилатной основе Россион-62 подтвердили правильность выбранных в работе условий проведения процесса. На основании полученных данных предложена принципиальная технологическая схема сорбционного извлечения ванадия (V) на ионите Россион-62 из сбросных растворов, образующихся при комплексной переработке титаномагнетитовых руд (рис. 12).

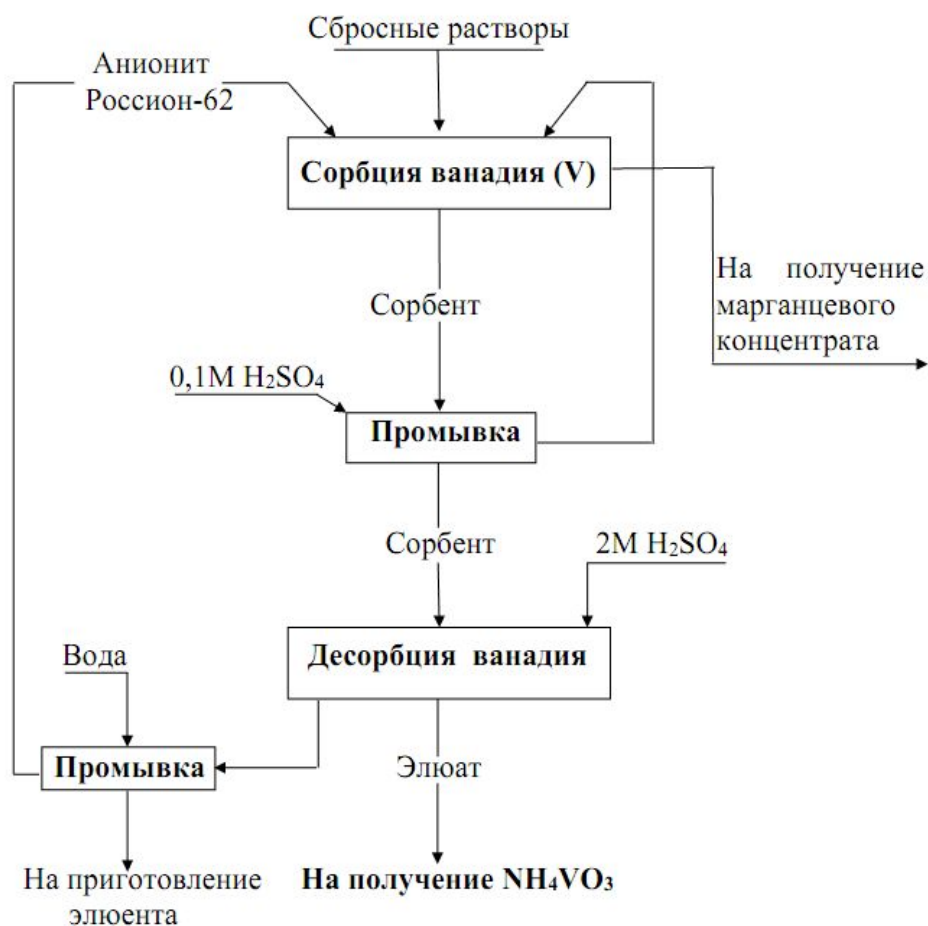


Рис. 12. Принципиальная технологическая схема сорбционного извлечения ванадия (V) на ионите Россион-62 из сбросных растворов, образующихся при комплексной переработке титаномагнетитовых руд.

Технико-экономическая оценка сорбционного извлечения ванадия (V) из сбросных растворов при условной производительности 500000 м³/год и концентрации пентаоксида ванадия 0,5 г/л показала, что количество получаемого пентаоксида ванадия с учетом потерь (~10 %) – 225 т/год, потенциальная стоимость получаемого пентаоксида ванадия марки ВНО-1 (6,1 долл./фунт) составляет 3,026 млн. долл./год.

Выводы

1. Впервые получены сорбционные характеристики азотсодержащих волокнистых (ФИБАН) и гранулированных (Россион и СУВВЕР) ионитов при извлечении ванадия (V) из сернокисло-хлоридных растворов.
2. Выявлена экстремальная зависимость коэффициента распределения ванадия (V) от значения pH раствора с максимумом в интервале pH 3÷4 при сорбции его как волокнистыми (ФИБАН), так и гранулированными анионитами Россион и СУВВЕР.
3. Установлено, что сорбция ванадия (V) в виде декаванадат-иона из сернокисло-хлоридных растворов ($\text{pH} \geq 2$) волокнистыми азотсодержащими анионитами (ФИБАН АК-22 и А-6) протекает во внешнедиффузионной области. Коэффициенты внешней диффузии ванадия (V) в ионите ФИБАН АК-22, имеющего лучшие емкостные характеристики, в интервале температур 293-333 К увеличиваются от $3,2 \cdot 10^{-15}$ до $4,3 \cdot 10^{-15}$ м²/с, энергия активации внешней диффузии составляет $(6,2 \pm 2,1)$ кДж/моль.
4. Изотерма сорбции ванадия (V) из сернокисло-хлоридных растворов макропористым слабоосновным ионитом СУВВЕР EV 011 имеет выпуклый характер и описывается уравнением Ленгмюра с константой $(88,7 \pm 6,3)$ см³/г ($R^2 - 0,93$) при максимальной обменной емкости ионита 184 мг/г. Установлено, что сорбция ванадия протекает в смешаннодиффузионной области с большим вкладом внутренней диффузии. Эффективные коэффициенты внутренней диффузии ванадия в этом ионите в интервале температур 293-313 К увеличиваются от $4,0 \cdot 10^{-12}$ до $8,0 \cdot 10^{-12}$ м²/с, энергия активации внутренней диффузии составляет $(26,4 \pm 5,2)$ кДж/моль ($R^2 - 0,93$).
5. Изотерма сорбции ванадия (V) из сернокисло-хлоридных растворов наноструктурированным ионитом Россион-62 линейна и описывается уравнением Генри с константой $(1,6 \pm 0,09) \cdot 10^3$ см³/г ($R^2 - 0,96$). Показано, что сорбция ванадия этим ионитом протекает во внутريدиффузионной области. Коэффициенты внутренней диффузии ванадия (V) увеличиваются от $2,7 \cdot 10^{-12}$ до $1,0 \cdot 10^{-11}$ м²/с (293-333 К), энергия активации процесса составляет $(26,9 \pm 5,3)$ кДж/моль ($R^2 - 0,93$).
6. Предложена принципиальная технологическая схема извлечения ванадия (V) наноструктурированным ионитом Россион-62 из сбросных растворов предприятия ОАО «Евраз Ванадий-Тула», образующихся при переработке ванадийсодержащих титаномагнетитовых руд, и проведена ее апробация. Сквозная степень извлечения ванадия за один цикл сорбции-десорбции, составила 89,6 %.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации:

1. Трошкина И.Д., Балановский Н.В., Нве Шван У, Шиляев А.В. Сорбция ванадия (V) из сернокислых растворов наноструктурированными азотсодержащими ионитами // Цветные металлы. 2013. № 11. С. 66-71.
2. Нве Шван У, Трошкина И.Д., Эй Мин, Шиляев А.В. Сорбция рения и ванадия из минерализованных растворов волокнистыми ионитами // Известия вузов. Цветная металлургия. 2014. № 2. С. 42 - 47 .
3. Нве Шван У, Шиляев А.В., Трошкина И.Д. Кинетика сорбции ванадия волокнистыми ионитами Фибан из минерализованных растворов // Научные химические технологии-2012: Тез. докл. XIV Международн. научн.-технич. конф., 21-25 мая 2012 г. Тула – Ясная Поляна. М.: Изд-во МИТХТ, 2012. С. 77.
4. Нве Шван У, Шиляев А.В., Трошкина И.Д. Сорбционное извлечение ванадия из минерализованных растворов волокнистым ионитом // Успехи в химии и химической технологии. Сб. научн. тр. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2012. Т. XXVI. № 6(135). С. 126-129.
5. Нве Шван У, Шиляев А.В., Трошкина И.Д. Сорбция ванадия слабоосновными ионитами из сернокисло-хлоридных растворов // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции. Сб. материалов 2-ой Российск. конф. с международным участием, 03-06 июня 2013 г. Санкт-Петербург. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2013. Ч. 2. С. 70–72.
6. Эй Мин, Нве Шван У, Трошкина И.Д., Шиляев А.В. Сорбция рения и ванадия волокнистым ионитом ФИБАН А-6 сульфатно-хлоридных растворов // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции. Сб. материалов 2-ой Российск. конф. с международным участием, 03-06 июня 2013 г. Санкт-Петербург. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2013. Ч. 2. С. 98–100.