

УДК 546.05:546.881
DOI: 10.18799/24131830/2025/7/4728
Шифр специальности ВАК: 1.5.15
Научная статья

Исследование процесса кислотно-восстановительного выщелачивания ванадия из летучей золы ТЭЦ

И.В. Мишин✉, А.В. Нистратов, Р.Д. Пичугов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, г. Москва

✉chem.igor5@gmail.com

Аннотация. Актуальность. Ввиду более высокого начального содержания ванадия во вторичных источниках по сравнению с рудными месторождениями его извлечение из первых представляется более рентабельным и ресурсосберегающим процессом. Летучая зола сжигания жидкого топлива, содержащая 1,9 мас. % ванадия, может рассматриваться как вторичный источник этого металла, востребованного в производстве высокопрочных сплавов, катализаторов, электролитов в проточных батареях. Достаточно полное извлечение и одновременно восстановление ванадия из названной золы требует исследования и оптимизации соответствующих превращений. **Цель.** Разработка процесса выщелачивания ванадия из летучей золы ТЭЦ серной кислотой и восстановителем сульфитом натрия. **Методы.** Методы химического эксперимента, фотометрического и атомно-эмиссионного анализа металлов, анализа и интерпретации результатов. **Результаты и выводы.** Предложен способ выщелачивания ванадия из золы раствором серной кислоты и восстановителя сульфита натрия, позволяющий получить концентрат ванадия (IV) в форме VOSO_4 с целью его дальнейшего селективного извлечения. Использование Na_2SO_3 при выщелачивании обеспечивает восстановление основной массы V(V) до V(IV) по результатам спектрофотометрического анализа концентрата. Тогда как выщелачивание только серной кислотой приводит к извлечению ванадия в пятивалентной форме. Изучены факторы, определяющие эффективность процесса выщелачивания: концентрация серной кислоты, концентрация восстановителя, соотношение фаз жидкость/твёрдое, время и температура выщелачивания. Установлено, что из летучей золы преимущественно выделяются ванадий (>80 %) и никель (>65 %), тогда как железо и марганец в основном остаются в твёрдом остатке. Наибольшее (99,6 %) извлечение ванадия достигается при одновременной обработке раствором 1 М H_2SO_4 и 0,04 М Na_2SO_3 золы в соотношении 4 мл/1 г при температуре 80 °С в течение 30 мин. Практически полный переход ванадия из золы в раствор достигается при трёхкратной промывке остатка дистиллированной водой в соотношении 6 мл/1 г золы. Раствор выщелачивания содержит ионы железа, ванадия, никеля и марганца в концентрациях 5,27, 1,87, 0,58 и 0,031 г/л соответственно и требует разделения физико-химическими методами.

Ключевые слова: ванадий, выщелачивание, серная кислота, сульфит натрия, восстановитель, рекуперация, летучая зола

Благодарности: Измерения концентрации металлов в растворах выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Для цитирования: Мишин И.В., Нистратов А.В., Пичугов Р.Д. Исследование процесса кислотно-восстановительного выщелачивания ванадия из летучей золы ТЭЦ // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2025. – Т. 336. – № 7. – С. 107–115. DOI: 10.18799/24131830/2025/7/4728

UDC 546.05:546.881
DOI: 10.18799/24131830/2025/7/4728
Scientific paper

Vanadium acid-reducing leaching from the fly ash of a thermal power plant

I.V. Mishin✉, A.V. Nistratov, R.D. Pichugov

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

✉chem.igor5@gmail.com

Abstract. Relevance. Due to the higher initial vanadium content in secondary sources compared to ore deposits, its extraction from the former appears to be a more cost-effective and resource-saving process. Fly ash from burning liquid fuels containing 1.9 wt % vanadium can be considered as a promising secondary source of this metal, which is essential in the production of high-strength alloys, catalysts, and electrolytes for flow batteries. A sufficiently complete extraction and simultaneous recovery of vanadium from the mentioned ash requires research and optimization of the corresponding transformations. **Aim.** Development of vanadium leaching from the fly ash of thermal power plant with sulfuric acid and reducing agent sodium sulfite. **Methods.** Chemical experiment, photometric and atomic emission analysis of metals, analysis and interpretation of the results. **Results and conclusions.** This study proposes a method for leaching vanadium from ash using a solution of sulfuric acid and the reducing agent sodium sulfite, enabling to obtain a concentrate of vanadium (IV) in the form of VOSO_4 for its further selective extraction. The addition of Na_2SO_3 during leaching facilitates the reduction of V(V) to V(IV) , as confirmed by spectrophotometric analysis of the concentrate. On the other hand, leaching with sulfuric acid alone leads to vanadium extraction in the pentavalent form. Leaching efficiency was investigated by studying such factors as sulfuric acid concentration, reducing agent concentration, liquid/solid phase ratio, leaching time, and temperature. Our findings show that vanadium (>80%) and nickel (>65%) are predominantly recovered from fly ash, while iron and manganese mostly remain in the solid residue. The highest extraction efficiency (99,6%) for vanadium was achieved when simultaneous treating ash with a solution of 1 M H_2SO_4 and 0,04 M Na_2SO_3 at 80°C for 30 minutes with ash ratio of 4 ml/1 g. Nearly complete vanadium transition from ash to solution was achieved by washing the residue three times with distilled water at a ratio of 6 ml/1 g of ash. The resulting leaching solution contains ions of iron, vanadium, nickel and manganese in concentrations of 5.27, 1.87, 0.58 and 0.031 g/l respectively and requires separation by physical and chemical methods.

Keywords: vanadium, leaching, sulfuric acid, sodium sulfite, reducing agent, recovery, fly ash

Acknowledgements: Measurements concentrations of metals in solutions were carried out on the equipment of the Center for Collective Use of the Mendeleev University of Chemical Technology of Russia.

For citation: Mishin I.V., Nistratov A.V., Pichugov R.D. Vanadium acid-reducing leaching from the fly ash of a thermal power plant. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2025, vol. 336, no. 7, pp. 107–115. DOI: 10.18799/24131830/2025/7/4728

Введение

Разработка энерго- и ресурсосберегающих технологий для нужд различных направлений производств – сложная и актуальная задача. Вопросам очистки сточных вод и газов уделяется достаточно много внимания, при этом в последнее время все чаще встает вопрос необходимости переработки крупнотоннажных неорганических отходов. Красные шламы, отработанные ванадиевые катализаторы, фосфогипс, летучая зола – вот лишь краткий перечень отходов, являющихся, по сути, ценнейшим источником соединений металлов для различных отраслей промышленности [1–3].

Ванадий является двадцать вторым по распространённости элементом в земной коре [4]. Однако его добыча осложняется тем, что он относится к рассеянными элементам и в свободном виде не встречается [5]. В последние десятилетия потребление ванадия значительно опережает производство, а его запасы в первичных источниках (титаномагнетитовых и железных рудах) истощаются. В связи с этим необходимо создавать технологии по переработке ванадийсодержащих вторичных материалов с низкими затратами на их реализацию [6]. Это поможет удовлетворить спрос на ванадий, а также снизить себестоимость продукции, в частности, при создании ванадиевых проточных редокс-батарей (ВПРБ) [7]. Тяжелые фракции нефти (мазут) содержат значительное количество ванадия [5]. Поэтому одним из перспективных вторичных ис-

точников ванадия, доступного для переработки, является летучая зола сжигания жидкого топлива. Данный отход образуется в топках тепловых электростанций (ТЭС), теплоэлектроцентралях (ТЭЦ) и котельных [8]. Зола сжигания мазута содержит до 15–20 % V_2O_5 [5], что превышает его содержание 0,1–0,2 % в первичных источниках (рудах, минералах) [9].

Основным методом извлечения ванадия из летучей золы является выщелачивание. Поскольку преобладающими фазами минеральной части золы уноса являются алюмосиликаты сложного состава, которые способны разлагаться лишь в концентрированных растворах выщелачивающих реагентов, соответственно, выщелачивание водой не является универсальным и эффективным методом. Исследование [10] по выщелачиванию обычной водой при температуре 60–80 °C в соотношении твёрдая фаза/жидкость 1:4 в течение 30 мин. дают выход по ванадию 1,3 %. Другое исследование [11] показало, что выщелачивание водой даёт всего 0,7 % выхода по ванадию. Поэтому традиционными выщелачивающими реагентами являются серная кислота, гидроксид натрия, а также различные натриевые соли [12–15].

Основным фактором, влияющим на степень выщелачивания, является концентрация выщелачивающего реагента. Исследование [12] показало, что с увеличением концентрации H_2SO_4 с 2 до 4 Н степень извлечения ванадия из летучей золы выросла

с 65 до 86 %. Такие факторы, как соотношение фаз жидкость/твёрдое (Ж/Т) и температура реакционной смеси, влияют на смачиваемость золы, а также на контакт между твёрдой фазой золы и жидкой фазой выщелачивающего реагента. Исследования показывают, что увеличение температуры до точки кипения, а также увеличение соотношения Ж/Т от 2 до 5 при выщелачивании 0,5 М серной кислотой приводят к увеличению выхода ванадия в среднем на 5–15 %. Такой разброс в значениях степени извлечения объясняется разным содержанием углерода: чем больше содержание углерода в золе, тем большее соотношение Ж/Т необходимо, поскольку ухудшается смачиваемость золы, а вследствие этого и контакт между твёрдой и жидкой фазами [16].

Для зол с большим содержанием углерода и низким содержанием ванадия прямое выщелачивание оказывается неэффективным, в этом случае необходимо увеличивать расход выщелачивающего реагента для повышения степени извлечения ванадия. Решением такой проблемы может послужить предварительный обжиг золы. Исследования показали, что оптимальная температура обжига составляет 850 °С [17]. При таком условии наблюдается значительная потеря массы золы – на 60 % за 4 ч, максимальное содержание ванадия в обожжённой золе – 18,9 мас. % и незначительная потеря ванадия – 5 мас. %. При последующем выщелачивании 2 М H_2SO_4 выход ванадия составил 99 %. Однако этот метод сопровождается большими энергозатратами и может быть экономически невыгодным.

Существуют методы восстановительного выщелачивания ванадия с помощью Na_2SO_3 , NaHSO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ из отработанных катализаторов [18]. При таком условии пятивалентный ванадий восстанавливается до четырёхвалентного в виде сульфата ванадила VOSO_4 , востребованного для приготовления электролитов в проточных батареях [19].

Основной целью данной работы является исследование процесса выделения ванадия из золы путем выщелачивания (экстракции) смесью серной кислоты и сульфита натрия.

Объекты и методика исследования

В работе были использованы следующие реактивы:

- серная кислота (ХЧ, Сигма-тек, Россия);
- сульфит натрия (ЧДА, ЗАО «Купавнреактив», Россия).

Объектом исследования в данной работе является летучая зола, образованная в результате сжигания мазутного топлива на ТЭЦ.

Определение состава твердых образцов проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) с помощью рентгеновского дифрактометра DX-2700BH (Dandong Haoyuan Instrument Co., Ltd.,

Китай) на базе центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Содержание ионов металлов в растворах определяли с помощью масс-спектрометра индуктивно-связанной плазмы (ИСП-МС) ICP-MS XSeriesII (Thermo Scientific Inc., США). Измерения выполнены на оборудовании ЦКП им. Д.И. Менделеева.

Элементный состав образца летучей золы представлен в табл. 1.

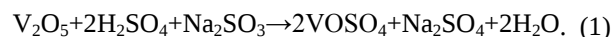
Таблица 1. Элементный состав летучей золы ТЭЦ

Table 1. Elemental composition of fly ash of thermal power plant

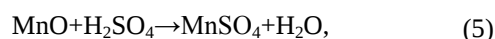
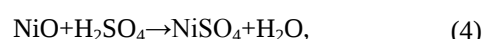
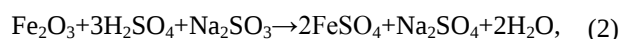
Элемент/Element	Содержание, масс. %/Content, wt %
O	41,92 ±4,2
S	19,7 ±2,0
C	16 ±1,6
Fe	13,4 ±1,3
V	1,9 ±0,2
Ni	0,72 ±0,07
Mn	0,18 ±0,02

Выщелачивание летучей золы проводилось с помощью серной кислоты и восстановителя сульфита натрия в виде растворов различной концентрации.

Реакция выщелачивания ванадия можно представить уравнением (1):



Реакции выщелачивания железа, никеля и марганца могут быть представлены уравнениями (2)–(6):



Навеску золы массой 5 г помещали в плоскодонную колбу, в которую добавляли выщелачивающий реагент – серную кислоту и сульфит натрия. Концентрация серной кислоты (с H_2SO_4) варьировалась в пределах 0,1–2 М, что обосновано условиями процесса, согласно [12]. Концентрация сульфита натрия (с Na_2SO_3) варьировалась в пределах 0,02–0,1 М, соответствующих 1-; 2-; 3-; 4-; 5-кратному избытку от рассчитанного по уравнению (1). Выщелачивание проводили при постоянном перемешивании магнитной мешалкой (200 об/мин) и нагревании до $t=25\text{--}80$ °С в течение $\tau=15\text{--}90$ мин. Для сохранения соотношения жидкой и твёрдой фаз (Ж/Т) использовали обратный холодильник. После выщелачивания смесь отфильтровывали, промывали осадок дистиллированной во-

дой, высушивали его при температуре 70 °С в течение 1,5 ч.

После выщелачивания смеси отфильтровывали. Далее один остаток промывали дистиллированной водой порциями по 10 мл, другой остаток – по 5 мл. Экстракты и фильтраты анализировали отдельно, затем объединяли. После каждой стадии промывки спектры поглощения экстрактов и фильтратов измеряли на однолучевом спектрофотометре AvaSpec 2048 с источником излучения Avalight-DHc (Avantes, Нидерланды). Длина оптического пути 1 см.

Степени извлечения рассчитаны по формуле (7):

$$\omega = \frac{m_{\text{выщ}}}{m_{\text{зол}}} * 100\%, \quad (7)$$

где $m_{\text{зол}}$ – масса элемента в золе, мг (табл. 1), рассчитывается по формуле (8):

$$m_{\text{выщ}} = c * V, \quad (8)$$

$m_{\text{выщ}}$ – масса элемента, извлеченного из золы, мг; c – концентрация элемента в экстракте мг/л; V – объём экстракта, л.

Результаты исследования и их обсуждение

Исследование сернокислотного выщелачивания с добавкой восстановителя заключается в проведении экспериментов по методике, описанной выше, с последовательным варьированием концентрации кислоты, восстановителя, соотношения Ж/Т, температуры и времени выщелачивания, определяющих степени извлечения ванадия и побочных металлов.

Влияние концентрации кислоты на степень извлечения металлов из золы представлено на рис. 1.

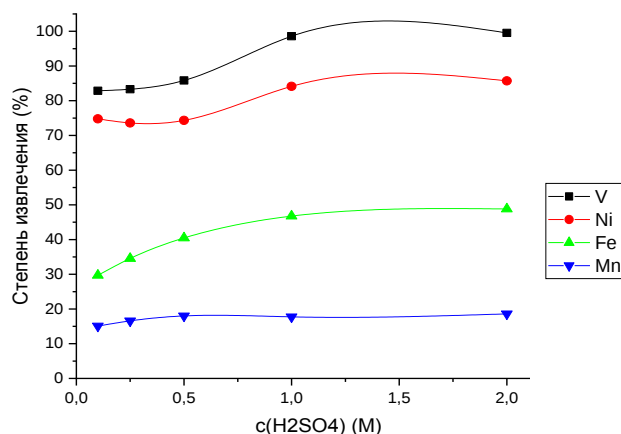


Рис. 1. Зависимость степени извлечения металлов из золы от концентрации серной кислоты (Условия: $c(\text{Na}_2\text{SO}_3)=0,1$ М, Ж/Т=5, $t=80$ °С, $\tau=1,5$ ч)

Fig 1. Dependence of the extraction rate of metals from ash on sulfuric acid concentration (Conditions: $c(\text{Na}_2\text{SO}_3)=0,1$ M, L/S=5, $t=80$ °C, $\tau=1,5$ h)

Степень извлечения железа растёт с 30 до 47 % при увеличении концентрации H_2SO_4 с 0,1 до 1 М, а при дальнейшем увеличении концентрации кислоты практически не меняется. Степень извлечения марганца колеблется в пределах от 15 до 19 % при увеличении концентрации H_2SO_4 с 0,1 до 2 М. Степени извлечения ванадия и никеля имеют одинаковые зависимости: при увеличении концентрации H_2SO_4 с 0,1 до 1 М этот показатель увеличивается с 83 до 98 % и с 75 до 85 % соответственно. Дальнейший рост концентрации кислоты не приводит к увеличению выхода этих металлов.

Высокий выход по ванадию и никелю можно объяснить хорошей растворимостью их соединений в кислых растворах. Невысокий выход по железу и марганцу может быть обусловлен тем, что соединения данных металлов связаны с инертной частью летучей золы. Следовательно, оптимальную концентрацию серной кислоты, обеспечивающую наибольший выход ванадия, устанавливаем равной 1 М.

Концентрация восстановителя не так сильно влияет на степень выщелачивания, как концентрация кислоты (рис. 2). Степень выщелачивания железа и марганца не меняется с увеличением концентрации Na_2SO_3 с 0,02 до 0,1 М и колеблется в пределах 47 и 19 % соответственно. Степень выщелачивания ванадия и никеля лежит в пределах 95 и 86 % соответственно, хотя при максимальном избытке восстановителя она достигает 99 %. При этом чем больше концентрация восстановителя, тем больше будет концентрация четырёхвалентного ванадия. На данном этапе принято, что оптимальная концентрация Na_2SO_3 , которая обеспечивает высокий выход по ванадию и одновременно с этим перевод ванадия в четырёхвалентную форму (как показано ниже), составляет 0,04 М.

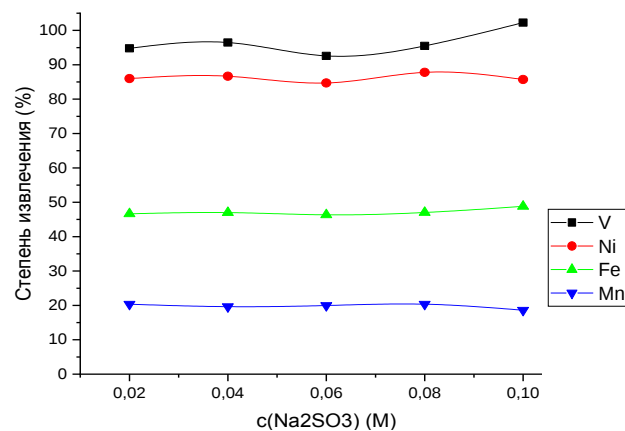


Рис. 2. Зависимость степени извлечения металлов из золы от концентрации сульфита натрия (Условия: $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1$ М, Ж/Т=5, $t=80$ °С, $\tau=1,5$ ч)

Fig. 2. Dependence of the extraction rate of metals from ash on sodium sulfite concentration (Conditions: $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1$ M, L/S=5, $t=80$ °C, $\tau=1,5$ h)

Влияние соотношения Ж/Т (мл/г) на степень извлечения металлов из золы представлено на рис. 3. Соотношение Ж/Т не сильно влияет на степени извлечения металлов. Это может объясняться тем, что зола имеет низкое содержание углерода в своём составе (16 %) по сравнению с [12, 16], поэтому для извлечения металлов не требуется хорошая смачиваемость золы. Степень извлечения марганца остаётся постоянной – 18–19 % при любом соотношении Ж/Т. Степень извлечения железа растёт с 42 до 47 % при увеличении Ж/Т с 2 до 10. Степень извлечения ванадия колеблется в пределах от 93 до 99 % при увеличении Ж/Т от 2 до 10. Это означает, что соотношение Ж/Т слабо влияет на выход ванадия. Степень извлечения никеля колеблется в районе 78–87 %, достигая максимума при Ж/Т=5. Оптимальным соотношением Ж/Т, которое обеспечивает высокий выход по ванадию (97 %), а также хорошую текучесть пульпы золы и выщелачивающего раствора, было выбрано 4.

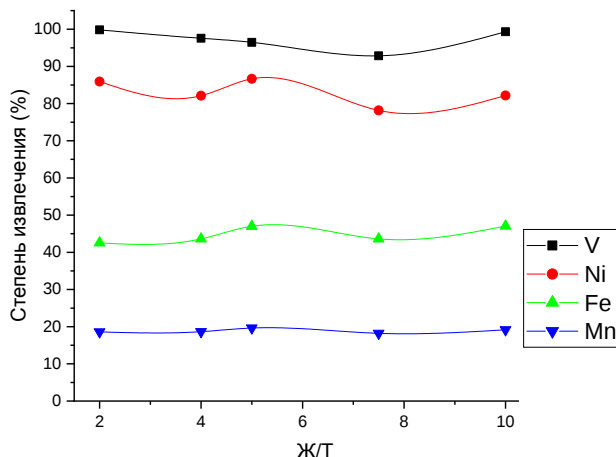


Рис. 3. Зависимость степени извлечения металлов из золы от соотношения жидкой и твердой фаз (Условия: $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ M}$, $c(\text{Na}_2\text{SO}_3)=0,04 \text{ M}$, $t=80^\circ\text{C}$, $\tau=1,5 \text{ ч}$)

Fig. 3. Dependence of the extraction rate of metals from ash on the ratio of liquid and solid phases (Conditions: $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ M}$, $c(\text{Na}_2\text{SO}_3)=0,04 \text{ M}$, $t=80^\circ\text{C}$, $\tau=1,5 \text{ h}$)

Влияние температуры реакционной смеси при выщелачивании на степень извлечения металлов из золы представлено на рис. 4. С увеличением температуры с 25 до 40 °С степени извлечения ванадия и никеля уменьшаются с 79 до 71 % и с 69 до 61 % соответственно. Тогда как степени выщелачивания железа и марганца возрастают с 29 до 41 % и с 14 до 20 % соответственно. Это может объясняться тем, что железо и марганец легче вступают в реакцию с серной кислотой при повышенной температуре. При дальнейшем повышении температуры до 80 °С степени извлечения железа и марганца практически не

меняются, а степень извлечения ванадия и никеля существенно растёт. Максимум извлечения достигается при 80 °С и составляет 97 % для ванадия и 82 % для никеля. Следовательно, оптимальной температурой выщелачивания является 80 °С.

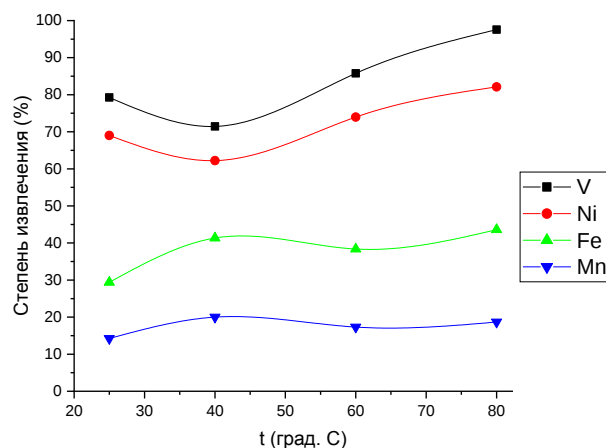


Рис. 4. Зависимость степени извлечения металлов из золы от температуры (Условия: $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ M}$, $c(\text{Na}_2\text{SO}_3)=0,04 \text{ M}$, Ж/Т=4, $\tau=1,5 \text{ ч}$)

Fig. 4. Temperature dependence of the extraction rate of metals from ash (Conditions: $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ M}$, $c(\text{Na}_2\text{SO}_3)=0,04 \text{ M}$, $L/S=4$, $\tau=1,5 \text{ h}$)

Влияние времени контакта золы с раствором выщелачивания на степень извлечения металлов из золы представлено на рис. 5.

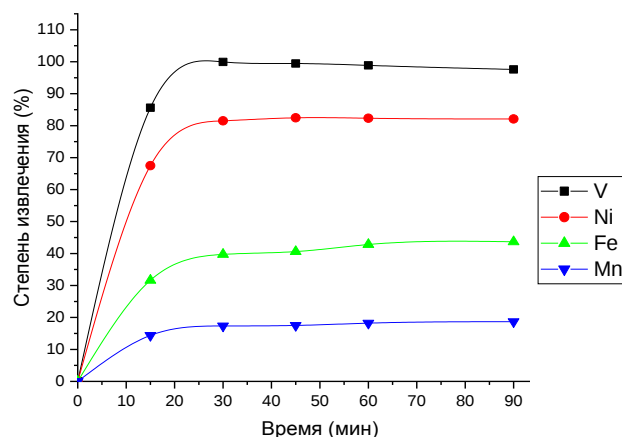


Рис. 5. Кинетика извлечения металлов из золы (Условия: $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ M}$, $c(\text{Na}_2\text{SO}_3)=0,04 \text{ M}$, Ж/Т=4, $t=80^\circ\text{C}$)

Fig. 5. Kinetics of metal extraction from ash (Conditions: $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ M}$, $c(\text{Na}_2\text{SO}_3)=0,04 \text{ M}$, $L/S=4$, $t=80^\circ\text{C}$)

Степень извлечения металлов растёт на протяжении 30 мин, а затем, достигнув максимума, остаётся постоянной. Таким образом, химическое взаи-

модействие завершается в течение 30 минут. При увеличении времени выщелачивания с 15 до 30 мин степень извлечения ванадия увеличивается с 85 до 99 %, никеля – с 67 до 81 %, железа – с 31 до 40 %, марганца – с 14 до 17 %. При дальнейшем увеличении времени выщелачивания металлов повышаются лишь на 2–3 %. Таким образом, достаточным временем выщелачивания является 30 мин.

При промывке остатка золы показателем полноты извлечения ванадия является содержание его в фильтрате (экстракте), оцененное по максимуму поглощения при длине волны 761 нм (рис. 7). Объемы промывной воды (5 и 10 мл) соответствуют наименьшему количеству воды на 5 г золы. Необходимое число стадий промывки и порции дистиллированной воды (по 10 или по 5 мл на 5 г золы) определяли по постоянному значению оптической плотности. На рис. 6 видно, что оптическая плотность при промывке порциями по 10 мл экспоненциально убывает с увеличением объема воды, а при промывке по 5 мл резко снижается в первых трех порциях фильтрата. Оптическая плотность не меняется при объеме промывной воды больше 30 мл в обоих случаях. Это означает, что из остатка золы извлеклось большее количество ионов ванадия. Следовательно, можно сделать вывод, что минимально необходимый объем промывной воды составляет 30 мл (3 порции по 10 мл) на 5 г золы.

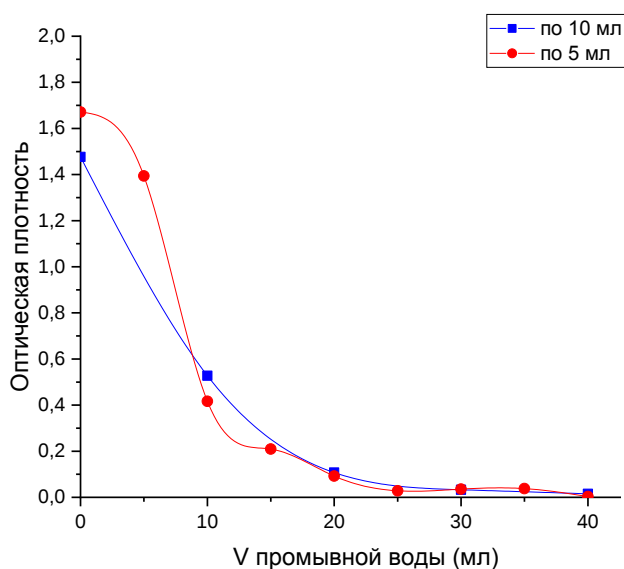


Рис. 6. Зависимость оптической плотности фильтратов от объема промывной воды

Fig. 6. Dependence of the optical density of filtrates on washing water volume

При оптимальных условиях выщелачивания: концентрации H_2SO_4 1 М, концентрации Na_2SO_3 0,04 М, соотношении Ж/Т=4, температуре 80 °С,

времени 30 мин и объеме промывной воды 30 мл на 5 г золы, был установлен результирующий состав экстракта (табл. 2).

Таблица 2. Концентрации металлов в экстракте и степени их извлечения

Table 2. Concentrations of metals in the extract and the degree of their extraction

Элемент Element	Концентрация элемента в экстракте, с, г/л Element concentration in the extract, c, g/l	Степень извлечения, % Extraction rate, %
V	1,87	99,6
Ni	0,58	81,5
Fe	5,27	39,7
Mn	0,031	39,7

Для установления валентной формы ванадия в экстракте был измерен его оптический спектр поглощения в сравнении со спектрами поглощения отдельных растворов V (IV), Fe(III), Fe (II), Ni (II), Mn (II) (рис. 7). Концентрации металлов были выбраны на основании данных табл. 2. Как видно, в оптическом диапазоне спектр поглощения экстракта полностью определяется поглощением формы V (IV), что указывает на восстановление извлеченного из золы V (V) в процессе сернокислотного выщелачивания с добавлением неорганического восстановителя.

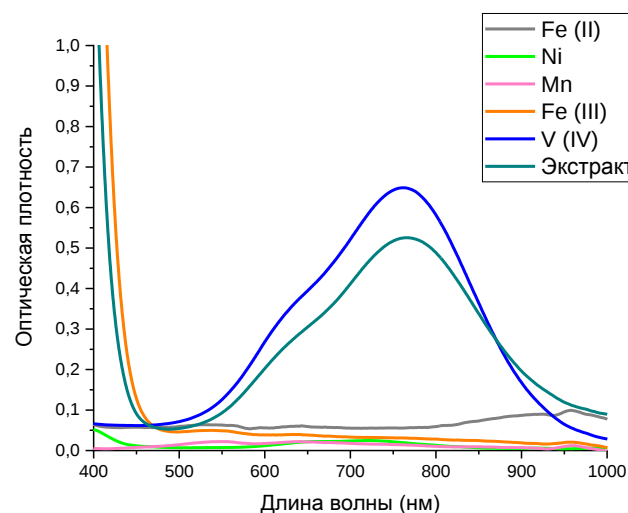


Рис. 7. Спектры поглощения экстракта, растворов ванадия (IV), железа (III), железа (II), никеля (II), марганца (II). В качестве фонового использован спектр раствора серной кислоты с pH=0,6. Длина оптического пути 1 см

Fig. 7. Absorption spectra of the extract, solutions of vanadium (IV), iron (III), iron (II), nickel (II), manganese (II). The spectrum of a sulfuric acid solution with pH=0.6 was used as the background. The optical path length is 1 cm

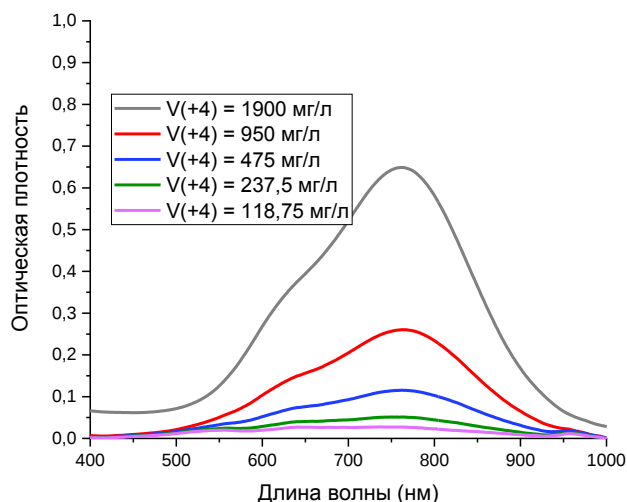


Рис. 8. Спектры поглощения V^{+4} в диапазоне концентраций от 118,75 до 1900 мг/л. В качестве фонового использован раствор серной кислоты с $pH=0,6$. Длина оптического пути 1 см

Fig. 8. Absorption spectra of V^{+4} in the concentration range from 118.75 to 1900 mg/l. A sulfuric acid solution with $pH=0.6$ was used as the background. The optical path length is 1 cm

По спектрам невозможно определить концентрацию $V(V)$, потому что $V(V)$ имеет характерное поглощение в той же области длин волн, где и ионы $Fe(III)$. Кроме того, известно, что $V(V)$ имеет чрезвычайно высокий коэффициент экстинкции [20], что дополнительно затрудняет анализ. При длине волны $\lambda=761$ нм максимум поглощения приходится только на $V(IV)$, тогда как другие металлы не имеют поглощения в этой области. По пику по-

глощения при данной длине волны можно определить концентрацию $V(IV)$.

По спектрограммам (рис. 8) получен градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации $V(IV)$. При $\lambda=761$ нм коэффициент экстинкции составляет $\varepsilon=4 \cdot 10^{-3}$ л/(мг·см). Доля $V(IV)$ в экстракте составляет 75,4 мас. % от общего содержания V .

Заключение

Исследованы параметры, влияющие на процесс выщелачивания ванадия из летучей золы сжигания мазута. Установлено, что кислотно-восстановительное выщелачивание позволяет извлечь 99,6 % ванадия при следующих условиях: концентрации H_2SO_4 1 М, концентрации Na_2SO_3 0,04 М, соотношении Ж/Т=4/1, температуре 80 °С, времени выщелачивания 30 мин. Рациональная схема промывки остатка выщелачивания: три последовательные порции дистиллированной воды объемом по 10 мл на 5 г золы.

Спектрофотометрический анализ экстрактов позволяет судить о преобладании формы $V(IV)$ над $V(V)$. Полученный в наилучших условиях экстракт характеризуется соотношением $Fe > V > Ni > Mn$ и представляет ценный концентрат, селективное извлечение ванадия из которого возможно химическим или физико-химическими методами.

Полученные сернокислые растворы могут стать ценным источником соединений никеля, ванадия и марганца для нужд металлургической промышленности, а переработка золошлаковых отходов позволит сделать шаг к реализации концепции Zero waste в рамках экономики замкнутого цикла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е. Получение комплексных коагулянтов на основе минеральных концентратов и их использование в процессах очистки воды // Обогащение руд. – 2019. – № 3. – С. 43–48.
2. Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е. Получение комплексных коагулянтов на основе крупнотоннажных отходов и продуктов промышленных производств // Цветные металлы. – 2021. – № 1. – С. 13–18.
3. Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е. Получение отвержденных форм алюмокремниевого коагулянта и их использование в процессах водоочистки и водоподготовки // Цветные металлы. – 2016. – № 10. – С. 8–13.
4. Moskalych R.R., Alfantazi A.M. Processing of vanadium. A review // Minerals Engineering. – 2003. – Vol. 16. – № 9. – P. 793–805.
5. Чурилов А.Е., Мукаев Е.Г., Горбунова А.В. Ванадийсодержащие ресурсы и химические способы их переработки // Теория и технология металлургического производства. – 2017. – № 3 (22). – С. 30–33.
6. Колоскова И.С. Мировой и российский рынок ванадия // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2022. – № 2 (177). – С. 80–84.
7. Redox flow batteries: role in modern electric power industry and comparative characteristics of the main types / M.M. Petrov, A.E. Antipov, P.A. Loktionov, R.D. Pichugov, N.V. Kartashova, A.T. Glazkov, L.Z. Abunaeva, D.V. Konev, A.D. Modestov, V.N. Andreev, M.A. Vorotyntsev // Russian Chemical Reviews. – 2021. – Vol. 90 (6). – P. 677–702.
8. Плохов А.С., Смирнов Ю.Д. Проблема извлечения ванадия из мазутных зол // Современное общество: глобальные и региональные процессы: Материалы I международной научн. конф. – СПб, 14–15 марта 2017. – СПб: ООО «Айсинг», 2017. – С. 23–28.
9. Вытоптова А.И., Тихомирова А.В. Извлечение ванадия из вторичного сырья // Россия молодая: Сборник материалов XII всероссийской, научно-практ. конф. молодых ученых с международным участием. – Кемерово, 21–24 апреля 2020. – Кемерово: Кузбасский гос. техн. ун-т., 2020. – С. 74205.1–74205.4.
10. Извлечение ванадия из золы, получаемой при сжигании мазута на тепловых электростанциях / М.В. Цыганкова, В.И. Букин, Е.И. Лысакова, А.Г. Смирнова, А.М. Резник // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2011. – № 1. – С. 21–26.

11. Извлечение ванадия из золы от сжигания мазута / М.М. Ахмедов, Б.С. Валиев, Г.А. Кадырова, А.А. Гейдаров // Химическая промышленность сегодня. – 2011. – № 2. – С. 18–24.
12. Shang-Lin Tsai, Min-Shing Tsai A study of the extraction of vanadium and nickel in oil-fired fly ash // Resources, Conservation and Recycling. – 1998. – Vol. 22. – № 3–4. – P. 163–176.
13. Jamal Stas, Ajaj Dahdouh, Omar Al-chayah. Recovery of vanadium, nickel and molybdenum from fly ash of heavy oil-fired electrical power station // Periodica Polytechnica Chemical Engineering. – 2007. – Vol. 51 (2). – P. 67–70.
14. Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction processes / R. Navarro, J. Guzman, I. Saucedo J. Revilla, E. Guibalc // Waste Management. – 2007. – Vol. 27. – № 3. – P. 425–438.
15. A sustainable method for germanium, vanadium and lithium extraction from coal fly ash: Sodium salts roasting and organic acids leaching / Homa Rezaei, Sied Ziaedin Shafaei, Hadi Abdollahi, Alireza Shahidi, Sina Ghassaa // Fuel. – 2022. – Vol. 312. – P. 1–9.
16. Recovery of vanadium from heavy oil and Orimulsion fly ashes / S. Vitolo, M. Seggiani, S. Filippi, C. Brocchini // Hydrometallurgy. – 2000. – Vol. 57. – № 2. – P. 141–149.
17. Vitolo S., Seggiani M., Falaschi F. Recovery of vanadium from a previously burned heavy oil fly ash // Hydrometallurgy. – 2001. – Vol. 64. – № 3. – P. 145–150.
18. Selective recovery of vanadium pentoxide from spent catalysts of sulfuric acid production: Sustainable approach / E. Romanovskaia, V. Romanovski, W. Kwapinski, I. Kurilo // Hydrometallurgy. – 2021. – Vol. 200. – P. 1–10.
19. Способ получения электролита для ванадиевой проточной редокс-батареи: пат. № 280329, Российская Федерация, С1; заявл. 01.04.2022; опубл. 12.09.2023 Бюл. № 26. – 18 с.
20. Towards optical monitoring of Vanadium Redox Flow Batteries (VRFBs): an investigation of the underlying spectroscopy / D.N. Buckley, X. Gao, R.P. Lynch, N. Quill, M.J. Leahy // Journal of The Electrochemical Society. – 2014. – Vol. 161. – P. 524–534.

Информация об авторах

Игорь Викторович Мишин, магистрант, кафедра промышленной экологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047, г. Москва, Миусская площадь, 9, стр. 1; <https://orcid.org/0009-0004-8253-3608>; chem.igor5@gmail.com

Алексей Викторович Нистратов, канд. техн. наук, доцент, кафедра промышленной экологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047, г. Москва, Миусская площадь, 9, стр. 1; <https://orcid.org/0000-0002-6089-5497>; alvinist@yandex.ru

Роман Дмитриевич Пичугов, канд. физ.-мат. наук, старший преподаватель, научно-образовательная лаборатория «ЭМХиТ», Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047, г. Москва, Миусская площадь, 9, стр. 1; <https://orcid.org/0000-0001-7353-2938>; pichugov.r.d@muctr.ru

Поступила в редакцию: 07.06.2024

Поступила после рецензирования: 05.09.2024

Принята к публикации: 21.04.2025

REFERENCES

1. Kuzin E.N., Kruchinina N.E. Production of complex coagulants based on mineral concentrates and their use in water treatment. *Obogashchenie Rud*, 2019, no. 3, pp. 43–48. (In Russ.)
2. Kuzin E.N., Kruchinina N.E. Complex coagulants produced from bulk waste and industrial products. *Tsvetnye Meyally*, 2021, no. 1, pp. 13–18. (In Russ.)
3. Kuzin E.N., Kruchinina N. E. Obtaining cured forms of aluminosilicon coagulant and their use in water treatment and water treatment processes. *Tsvetnye Meyally*, 2016, no. 10, pp. 8–13. (In Russ.)
4. Moskalyk R.R., Alfantazi A.M. Processing of vanadium. A review. *Minerals Engineering*, 2003, vol. 16, no. 9, pp. 793–805.
5. Churilov A.E., Mukaeve E.G., Gorbunova A.V. Vanadium-containing resources and chemical methods for their processing. *Theory and technology of metallurgical production*, 2017, no. 3 (22), pp. 30–33. (In Russ.)
6. Koloskova I.S. Global and russian vanadium market. *Mineralnye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie*, 2022, no. 2 (177), pp. 80–84. (In Russ.)
7. Petrov M.M., Antipov A.E., Loktionov P.A., Pichugov R.D., Kartashova N.V., Glazkov A.T., Abunaeva L.Z., Konev D.V., Modestov A.D., Andreev V.N., Vorotyntsev M.A. Redox flow batteries: role in modern electric power industry and comparative characteristics of the main types. *Russian Chemical Reviews*, 2021, vol. 90 (6), pp. 677–702.
8. Plokhov A.S., Smirnov Yu.D. The problem of vanadium extraction from fuel oil. *Modern society: global and regional processes. Materials of the I International Scientific Conference*. St. Petersburg, March 14–15, 2017. St. Petersburg, LTD «Aising» Publ., 2017. pp. 23–28.
9. Vytoptova A.I., Tikhomirova A.V. Extraction of vanadium from secondary raw materials. *Rossiya molodaya. Collection of materials of the XII All-Russian scientific and practical conference of young scientists with international participation*. Kemerovo, April 21–24, 2020. Kemerovo, Kuzbass State Technical University Publ., 2020. pp. 74205.1–74205.4.
10. Tsygankova M.V., Bukin V.I., Lysakova E.I., Smirnova A.G., Reznik A.M. The recovery of vanadium from ash obtained during the combustion of fuel oil at thermal power stations. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2011, no. 1, pp. 21–26. (In Russ.)
11. Akhmedov M.M., Valiev B.S., Kadyrova G.A., Geydarov A.A. Extraction of vanadium from ash from fuel oil combustion. *Khimicheskaya promyshlennost segodnya*, 2011, no. 2. pp. 18–24. (In Russ.)
12. Shang-Lin Tsai, Min-Shing Tsai. A study of the extraction of vanadium and nickel in oil-fired fly ash. *Resources, Conservation and Recycling*, 1998, vol. 22, no. 3–4, pp. 163–176.

13. Jamal Stas, Ajaj Dahdouh, Omar Al-chayah. Recovery of vanadium, nickel and molybdenum from fly ash of heavy oil-fired electrical power station. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 2007, vol. 51 (2), pp. 67–70.
14. Navarro R., Guzman J., Saucedo I., Revilla J., Guibalc E. Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction processes. *Waste Management*, 2007, vol. 27, no. 3, pp. 425–438.
15. Homa Rezaei, Sied Ziaedin Shafaei, Hadi Abdollahi, Alireza Shahidi, Sina Ghassaa. A sustainable method for germanium, vanadium and lithium extraction from coal fly ash: Sodium salts roasting and organic acids leaching. *Fuel*, 2022, vol. 312, pp. 1–9.
16. Vitolo S., Seggiani M., Filippi S., Brocchini C. Recovery of vanadium from heavy oil and Orimulsion fly ashes. *Hydrometallurgy*, 2000, vol. 57, no. 2, pp. 141–149.
17. Vitolo S., Seggiani M., Falaschi F. Recovery of vanadium from a previously burned heavy oil fly ash. *Hydrometallurgy*, 2001, vol. 64, no. 3, pp. 145–150.
18. Romanovskaia E., Romanovski V., Kwapinski W., Kurilo I. Selective recovery of vanadium pentoxide from spent catalysts of sulfuric acid production: sustainable approach. *Hydrometallurgy*, 2021, vol. 200, pp. 1–10.
19. Konev D.V., Loktionov P.A., Pichugov R.D., Kartashova N.V., Usenko A.A., Petrov M.M., Antipov A.E., Dobrovolsky Yu.A., Kashin A.M. *Method of obtaining electrolyte for vanadium flow redox battery*. Patent RF, no. 280329, 2023. (In Russ.)
20. Buckley D.N., Gao X., Lynch R.P., Quill N., Leahy M.J. Towards optical monitoring of Vanadium Redox Flow Batteries (VRFBs): an investigation of the underlying spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 2014, vol. 161, pp. 524–534.

Information about the authors

Igor V. Mishin, Master Student, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 9, Miusskaya square, Moscow, 125047, Russian Federation; chem.igor5@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0004-8253-3608>

Alexey V. Nistratov, Cand. Sc., Assistant Professor, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 9, Miusskaya square, Moscow, 125047, Russian Federation; alvinist@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6089-5497>

Roman D. Pichugov, Cand. Sc., Senior Lecturer, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 9, Miusskaya square, Moscow, 125047, Russian Federation; pichugov.r.d@muctr.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7353-2938>.

Received: 07.06.2024

Revised: 05.09.2024

Accepted: 21.04.2025