

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология  
специальных материалов»

Абылханов Әлибек Даниярұлы

Исследование процессов перколяционного выщелачивания кварцитов  
Каратау и сорбция ванадия из полученных растворов

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

Специальность 5В070900 – Металлургия

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология  
специальных материалов»

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ**

Заведующая кафедрой МПТиТСМ  
ассоц. проф., канд. техн. наук, PhD

 Чепуштанова Т. А.

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 г.

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

На тему: "Исследование процессов перколяционного выщелачивания  
кварцитов Каратау и сорбции ванадия из полученных растворов"

по специальности 5В070900 – Металлургия

Выполнили:

Абылханов Ә.

Научный руководитель  
ассоц. проф., канд. техн. наук

 Гусейнова Г. Д.

“ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2021 г.

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева

Институт Metallургии и промышленной инженерии

Кафедра «Metallургических процессов, теплотехники и технологии специальных материалов»

5B070900 – Metallургия

**УТВЕРЖДАЮ**

Заведующая кафедрой МПТ и ТСМ

Ассоц. проф., канд. техн. наук, PhD

 Чепуштанова Т.А.

“ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2021 г.

**ЗАДАНИЕ**

**на выполнение дипломной работы**

Обучающемуся Абылханов Элибек

Тема: Исследование процессов перколяционного выщелачивания кварцитов Каратау и сорбции ванадия из полученных растворов.

Утверждена приказом Ректора Университета № 2131–б от «24» ноября 2020 г.

Срок сдачи законченной работы: «30» мая 2021 г.

Исходные данные к дипломной работе: ванадий-содержащая руда, сорбенты, серная кислота; лабораторное оборудование.

Краткое содержание дипломной работы:

а) анализ и исследование исходных веществ

б) перколяционное выщелачивание руды; изучение влияния концентрации серной кислоты на концентрат; проведение сорбций ванадия из растворов кучного выщелачивания.

в) исследование кинетики ионного обмена ванадия на смоле Амберсен; расчет работы ионообменной колонны; промывка насыщенной смолы и составление заключения.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей): представлены не менее 12 слайдов презентации работы

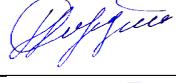
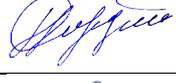
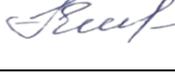
Рекомендуемая основная литература: из 12 наименований.

**ГРАФИК**  
подготовки дипломной работы

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Введение	5.02.2021 г.	
Критический обзор	12.03.2021 г.	
Экспериментальная часть	30.04.2021 г.	
Экономическая часть	07.05.2021 г.	
Безопасность и охрана труда	14.05.2021 г.	
Заключение	21.05.2021 г.	
Нормоконтроль	31.05.2021 г.	

**Подписи**

руководителя и нормоконтролера на законченную дипломную работу  
с указанием относящихся к ним разделов работы

Наименования разделов	Консультанты И.О.Ф (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Введение	Г.Д. Гусейнова, канд. техн. наук, ассоц. проф.	5.02.2021 г.	
Критический обзор	Г.Д. Гусейнова, канд. техн. наук, ассоц. проф.	12.03.2021 г.	
Экспериментальная часть	Г.Д. Гусейнова, канд. техн. наук, ассоц. проф.	30.04.2021 г.	
Экономическая часть	Г.Д. Гусейнова, канд. техн. наук, ассоц. проф.	07.05.2021 г.	
Безопасность и охрана труда	Г.Д. Гусейнова, канд. техн. наук, ассоц. проф.	14.05.2021 г.	
Заключение	Г.Д. Гусейнова, канд. техн. наук, ассоц. проф.	21.05.2021 г.	
Нормконтролер	С.С. Коныратбекова, канд. техн. наук	05.06.2021 г.	

Научный руководитель



подпись

Гусейнова Г. Д.

Задание принял к исполнению обучающийся



подпись

Абылханов А.Д.

Дата «24» ноября 2020 г.

## АҢДАТПА

Дипломдық жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, әдебиеттерді сыни шолудан, эксперименттік бөлімнен, қорытындыдан және пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады.

Жұмыс компьютер жиынтығының 40 бетінде көрсетілген, 10 сурет, 8 кесте бар. Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 12 атаудан тұрады.

Жұмыс мақсаты: Қаратау кварциттерін перколяциялық сілтісіздендіру көрсеткіштерін зерттеу және алынған ерітінділерді өңдеудің сорбциялық технологиясын зерттеу.

Зерттеу нысаны: Баласауысқандық кен орнының Қаратау ванадийлі кварциттері.

Жұмыста перколяциялық шаймалау және ванадий сорбциясы (төрт түрлі Сорбент) бойынша эксперименттердің нәтижелері ұсынылған. Перколяциялық шаймалау кезінде ерітіндінің максималды жылдамдығы эксперименталды түрде анықталды және  $95,2 \text{ дм}^3/\text{чм}^2$  құрады. Ванадийді шаймалау үшін күкірт қышқылының оңтайлы концентрациясы- $50 \text{ г}/\text{дм}^3$ .

Үйінді шаймалау ерітінділерінен алынған ванадий сорбциясы Амберсеп анионитін қолдану ең тиімді болып табылатынын көрсетті.

## АННОТАЦИЯ

Дипломная работа состоит из задания, введения, критического обзора литературы, экспериментальной части, заключения и списка использованной литературы.

Работа изложена на 40 страницах компьютерного набора, включает 10 рисунков, 8 таблиц. Список использованной литературы содержит 12 наименований.

Цель работы: изучение показателей перколяционного выщелачивания кварцитов Каратау и исследование сорбционной технологии переработки полученных растворов.

Объект исследования: ванадиевые кварциты Каратау месторождения Баласаускандык.

В работе представлены результаты экспериментов, как по перколяционному выщелачиванию, так и по сорбции ванадия (четыре различных сорбента). Максимальная скорость просачивания раствора при перколяционном выщелачивании была определена экспериментально и составила  $95,2 \text{ дм}^3/\text{чм}^2$ . Оптимальная концентрация серной кислоты для выщелачивания ванадия -  $50 \text{ г/дм}^3$ .

Сорбция ванадия из растворов кучного выщелачивания показала, что наиболее эффективным является применение анионита Амберсеп.

## ANNOTATION

The thesis consists of a task, an introduction, a critical review of the literature, an experimental part, a conclusion and a list of references.

The work is presented on 40 pages of a computer set, includes 10 figures, 8 tables. The list of references contains 12 names.

The purpose of the work: to study the indicators of percolation leaching of Karatau quartzites and to study the sorption technology of processing the obtained solutions.

Object of study: Karatau vanadium quartzites of the Balasauskandyk deposit.

The paper presents the results of experiments on both percolation leaching and vanadium sorption (four different sorbents). The maximum seepage rate of the solution during percolation leaching was determined experimentally and was  $95.2 \text{ dm}^3/\text{hm}^2$ . The optimal concentration of sulfuric acid for vanadium leaching is  $50 \text{ g}/\text{dm}^3$ .

The sorption of vanadium from heap leaching solutions has shown that the most effective is the use of Ambersep anionite.

## СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	9
1	Критический обзор	11
2	Экспериментальная часть	15
2.1	Исходные вещества	15
2.1.2	Методы исследований	15
2.2	Перколяционное выщелачивание кварцитов Каратау	18
2.2.1	Влияние концентрации серной кислоты на показатели выщелачивания	18
2.3	Сорбция ванадия из растворов кучного выщелачивания	22
2.4	Исследование кинетики ионного обмена ванадия на смоле Амберсеп	27
2.5	Расчет работы ионообменной колонны	30
2.6	Промывка насыщенной смолы	31
3	Экономическая часть	33
4	Безопасность и охрана труда	38
	Заключение	39
	Список использованной литературы	40

## ВВЕДЕНИЕ

### Современное состояние научно-технической проблемы

Расширение использование ванадия в производстве для новой техники (авиационной, ракетной, ядерной энергетики) привело к повышению спроса на этот металл. Такой спрос обусловлен уникальными свойствами ванадия.

Чтобы обеспечить ванадием в нужных количествах необходима увеличит добычу этого металла. Известно, что ванадий имеет относительно высокое содержание в земной коре, но концентрация этого элемента редко когда образует самостоятельные месторождения. Наиболее высокие средние содержания ванадия в магматических породах отмечаются в габбро и базальтах. В осадочных породах значительное накопление ванадия происходит в биолитах (асфальтитах, углях, битуминозных фосфатах), битуминозных сланцах, бокситах, а также в оолитовых и кремнисто-железных рудах. Основной источник получения ванадия - железные руды и минералы, содержащие ванадий как примесь. К ним относятся растворы кучного выщелачивания углистых кварцитов. Из них можно получить пентаоксид ванадия.

Для извлечения примесей ванадия существует много способов. Например: путем выщелачивания руды, с помощью водных растворов или кислот, сорбционное извлечение ванадия из разбавленных растворов и экстракция ванадия различными экстрагентами.

Для извлечения ванадия из растворов, в основном, из производственных стоков, предложены материалы различного типа, в том числе сильноосновные аниониты, хелатообразующие ионообменные смолы, активные угли и неорганические адсорбенты, а также волокнистые аниониты на основе целлюлозы.

Извлечение ванадия из сбросных растворов, образующихся при переработке природного минерального сырья, является альтернативным процессом увеличения его добычи, способствующим улучшению экологической обстановки в промышленной зоне.

### Актуальность работы.

Ванадий - важнейший редкий металл, легирующее действие которого обеспечивает необходимые прочностные свойства сталей, используемых в черной и цветной металлургии, авиационной, 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/дм<sup>3</sup> и выше при нормируемом его содержании в сточных водах, поступающих на биологические очистные сооружения, ~ 5 мг/дм<sup>3</sup>. 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), обоснование 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** – изучение показателей перколяционного выщелачивания кварцитов Каратау и исследование сорбционной технологии переработки полученных растворов.

**Объект исследования:** ванадиевые кварциты Каратау месторождения Баласаускандык.

**Задачи работы:**

- произвести литературный анализ существующих в настоящее время способов получения ванадия;
- провести физико-химические исследования процесса растворения ванадия из кварцитов;
- изучить сорбцию ванадия различными сорбентами и произвести сравнительный анализ полученных результатов;

**Теоретической основой** исследования послужили труды зарубежных авторов по данной теме, патентный поиск, материалы международных конференций.

**Методологическая основа** - анализ исходных кварцитов проводилось минералогическим, физико-химическим, рентгенофазовым, спектральным и химическим методами.

**Практическая база написания** – кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» Satbayev University.

**Обоснованием** для написания работы послужили выполненные дипломантом эксперименты и лабораторные испытания, которые показали возможность процессов перколяционного выщелачивания кварцитов и сорбции ванадия из полученных растворов.

## 1 Критический обзор

Значительные достижения в науке и технике во многом определяются созданием инновационных материалов на основе редких металлов. К редким металлам, имеющим важное стратегическое значение, относится ванадий.

Ванадий – один из главных легирующих элементов. В мире объем производства ванадия растет, составив в 2019 году 76 тыс. тонн. Более 85 % ванадия используют в черной металлургии как эффективную легирующую добавку при производстве сталей для увеличения их прочности. Стали используют для изготовления трубопроводов, пружин, подшипников [1].

В гидрометаллургии одним из важных этапов производства является выщелачивание [2].

Различают экстракционное, тиомочевинное, тиосульфатное, подземное, перколяционное, кучное, бактериальное, агитационное, сорбционное выщелачивание [3].

Перколяционное выщелачивание заключается в просачивании выщелачивающего раствора через неподвижный слой руды. Перколяции может подвергаться только классифицированный материал (6–10 мм) со сравнительно небольшим количеством частиц размеров 2–3 мм.

Следует отметить существенные недостатки данного процесса: периодичность процесса, трудность загрузки и выгрузки руды, малая скорость выщелачивания, большое время выщелачивания. Главный недостаток перколяции – малая степень вскрытия, так как при размере зерен 2–10 мм в большинстве руд полезные минералы еще не раскрыты. Поэтому в чистом виде перколяция используется крайне редко [4].

Кварцит — это твердая, не покрытая слоями метаморфическая порода, которая изначально была чистым кварцевым песчаником. Песчаник превращается в кварцит в результате нагрева и давления, обычно связанных с тектоническим сжатием в пределах орогенных поясов. Чистый кварцит обычно имеет цвет от белого до серого, хотя кварциты часто бывают разных оттенков розового и красного из-за разного количества гематита [5].

По содержащимся в составе кварцита другим минералам выделяются слюдистые, гранатовые, роговообманковые кварциты и др. К кварцитам относятся также и перекристаллизованные горные породы, образовавшиеся из кремнезёмистых гелей хемогенного происхождения; такие кварциты составляют основную часть формации железистых кварцитов. В отличие от кварцитов обломочного происхождения, которые даже при сильном метаморфизме сохраняют высокую пористость или легко подвергаются разрушению и выщелачиванию, хемогенные разности характеризуются большим содержанием  $\text{SiO}_2$  (95–99 %), высокой огнеупорностью (до 1710–1770 °C) и механической прочностью [6].

Выщелачивание кварцитов в Каратау для получения ванадия относится к металлургии редких металлов, процессам переработки ванадийсодержащего сырья: ванадиевых руд, шлаков металлургического

производства, отработанных ванадиевых катализаторов, нефтяных остатков гидрометаллургическими способами, в частности к переработке кварцитов Каратау методами перколяционного выщелачивания. Переработка ванадийсодержащего сырья включает двухэтапное кучное выщелачивание ванадия, сорбцию ванадия из продуктивных растворов, доукрепление оборотных маточников сорбции серной кислотой и подачу их на выщелачивание [7].

Процесс сорбции представляет собой поглощение одной средой - жидкостью или твердым телом других окружающих сред - веществ, газов или других жидкостей. То вещество, которое поглощает окружающую среду – сорбент. Вещество, газ, или жидкость, которые поглощаются сорбентом, называют сорбатом или сорбтивом.

Явление сорбции подразделяют в зависимости от механизма поглощения одних сред другими на адсорбцию, абсорбцию, хемосорбцию и капиллярную конденсацию [8].

Совмещение процессов выщелачивания и сорбции из пульп позволяет интенсифицировать переработку рудной массы, ликвидировать наиболее трудоёмкие операции: разделение твёрдой и жидкой фаз, осаждение, растворение и др.

Разделение сорбента и пульпы можно производить на сетке, в восходящем потоке, магнитной сепарацией и др. методами. Сорбционные процессы используют для получения соединений высокой чистоты, разделения элементов с близкими физико-химическими свойствами [9].

Одним из месторождений ванадия в Казахстане является Каратауский ванадиевый бассейн - группа месторождений ванадия, расположенная на территории Туркестанской и Кызылординской областей, в северо-западной части Каратауского хребта.

Руды бассейна сформировались в кремний-ванадиевой формации кембрийского геологического периода. Складчатость ванадиевых горизонтов, имеющих устойчивую толщину, и их подверженность различным метаморфным изменениям указывают на то, что ванадиевые месторождения образовались в одно время с осадочными горными породами. В слое ванадиевой руды, растянувшегося на 100 км, расположены крупные месторождения Баласаускандык и Корамсак, а также мелкие месторождения Талдык, Верхний Ран, Косколь-Жанжек [10].

Каратауские руды вопросами технологии занимались в лабораторных и заводских масштабах. Большую работу в этом направлении проделала группа технологов-химиков под руководством Е. В. Сноповой. Эти работы представлены в отчетах академика С. Г. Анкиновича, исследователя Каратауских месторождений. Главной задачей для разработки этих месторождений была переработка урана, а также попутное извлечение ванадия. Е. В. Снопова предложила три метода, но только два из них - методы выщелачивания ванадия. Во всех этих вариантах первой операцией процесса является обжиг руды для замены ванадия на растворимые формы при

температуре 750-850 °С. Дальнейшая обработка обожженной шихты заключается в следующем:

- первый вариант-шихта одностадийно выщелачивается слабыми растворами серной кислоты для замены ванадия на раствор. Из щелочи сначала выделяется уран, а затем ванадий;

- второй вариант-шихта обрабатывается водой для получения водорастворимого ванадия, из полученной водной щелочи выделяется ванадий в виде ванадата кальция [11].

Экспериментально установлено, что оптимальное извлечение ванадия из кварцитов Каратау методом перколяционного выщелачивания достигается при определенной величине расхода серной кислоты на тонну руды не менее 30 кг/т. В процессе кучного выщелачивания при повышении рН более 1.3–1.5 наблюдаются выпадение ванадия из раствора, закупорка осадками межщелевого пространства, что приводит к уменьшению скорости просачивания и извлечения ванадия вплоть до полной остановки технологии. Смешение кварцита забойной крупности с концентрированной серной кислотой в процессе закладки кучи до 30 кг/т является достаточным, чтобы нейтрализовать, потребляющие кислоту, минералы руды и поддерживать при выщелачивании обратными маточными растворами кислотность рН не более 1,3-1,5, что предотвратит выпадение ванадия в осадок. Этот порядок выполнения действий обеспечивает повышение извлечения ванадия до 75.7 % против 69 % у прототипа, стабильную нагрузку на сорбционный передел и снижение себестоимости конечного продукта.

Выщелачивание кварцитов на первом этапе обратными маточными растворами с плотностью орошения 3,5-4,5 л/м<sup>2</sup>ч и количеством циклов не менее 3 позволяет также поддерживать необходимый уровень кислотности в растворе рН не более 1,3-1,5, обеспечивая достаточно времени для максимального извлечения ванадия и поддержания концентрации его в продуктивном растворе не менее 1,5-2,0 г/л. Заявляемое закисление кучи в процессе закладки, концентрированной серной кислотой, плотность орошения и количество циклов прохождения обратного маточного раствора позволяет также избежать избыточного накопления сульфатов (не более 100-130 г/л) в растворе, что в противном случае может привести к высаливанию ванадия из растворов и снижению степени извлечения. Кроме того, растворы, содержащие сульфаты более 130 г/л, не могут направляться на сорбционный передел и требуется введение дополнительных операций по их очистке, что дестабилизирует сорбцию.

Второй этап выщелачивания с доукреплением маточников сорбции серной кислотой до 8,0-8,5 % является необходимым и достаточным для обеспечения оптимального ее расхода на тонну руды, не менее 50 кг/т, что гарантирует достаточный уровень извлечения ванадия из обедненных первым этапом кварцитов, поддержание достаточной кислотности рН не более 1,3-1,5 и концентрации его в растворах, поступающих на сорбцию, на уровне 1,0-1,3 г/л. Одновременно контролируется содержание сульфатов в

продуктивных растворах. Этот прием в совокупности со смешением руды забойной крупности с концентрированной серной кислотой не менее 30 кг/т и последующим первым этапом выщелачивания оборотными маточными растворами сорбции определенной плотностью орошения и количества циклов позволяет достичь заявляемый технический результат: повысить извлечение ванадия до 75,7 %, обеспечить стабильную нагрузку на сорбционный передел и снизить себестоимость конечного продукта за счет сокращения расхода серной кислоты в пять раз.

Доукрепление маточников сорбции на втором этапе менее 8,0 % не обеспечит необходимого потребления кислоты на растворение ванадия и соответственно заявляемой степени извлечения. Увеличение содержания серной кислоты в доукрепленных маточниках сорбции более 8,5 % приведет к избыточному накоплению сульфатов и понижению pH раствора менее 1,3, что неблагоприятно скажется на сорбционном переделе.

Двухэтапное выщелачивание кварцитов обусловлено их сложным минералогическим составом. Закисление руды не менее 30 кг/т обеспечивает нейтрализацию карбонатов металлов, входящих в состав кварцита, и растворение ванадия; доукрепление маточников сорбции на втором этапе выщелачивания до 8-8,5 % обеспечивает суммарный расход серной кислоты на двух этапах не менее 50 кг/т, что позволяет получить оптимальное извлечение ванадия, необходимый уровень pH и содержание сульфатов в продуктивных растворах. Повышение расхода серной кислоты более 50 кг/т приведет к увеличению содержания сульфатов до 150 г/л, что может сопровождаться выпадением солей в осадок, вплоть до полной остановки процесса. Кроме того, растворы перед сорбцией необходимо подвергать сложной процедуре очистки от избыточных сульфатов. Этот новый прием кучного двухэтапного выщелачивания кварцита с предварительным закислением и оборотом маточников сорбции позволяет сократить расход серной кислоты до 50 кг/т против 250 кг/т у прототипа.

Количество циклов первого этапа менее трех не обеспечит необходимого уровня извлечения ванадия и концентрации ванадия в продуктивном растворе, направляемом на сорбцию. Увеличение циклов более трех приведет к избыточному накоплению сульфатов в растворе, снижению извлечения ванадия [12].

*Выводы.* В данном обзоре рассмотрено перколяционное выщелачивание ванадия. Выбор этого метода обусловлен бедностью кварцитовых руд. На данном этапе широко разрабатываются и внедряются технологии получения оксида ванадия высокорентабельным сорбционными и экстракционными методами. Анализ способов отделения ванадия от раствора с низкой концентрацией показал, что наиболее подходящей является сорбционная технология. В ходе исследования процессов перколяционного выщелачивания кварцитов Каратау и сорбции ванадия из полученных растворов в данной работе обоснован вывод, что данные методы наиболее эффективны и экономически целесообразны.

## **2 Экспериментальная часть**

### **2.1 Исходные вещества**

В 1940-1947 годах в 65-70 км от железной дороги станции Чили – в осевой части гор Каратау были разведаны и утверждены как «забалансовые» крупные запасы ванадия по месторождениям Баласаускандык, Джебаглы и Курумсак. Каратауский ванадиеносный бассейн находится в северо-западной части предгорья Каратау, главным образом, на его северо-восточных склонах. Рудное поле Баласаускандык ограничивается на юго-востоке рекой Ак-Сумбе, на северо-западе возвышенностью Кос-Шоко. Северо-восточной границей поля является северо-восточные предгорья хребта и юго-западной – исток реки Баласаускандык и приток реки Ак-Сумбе.

Объектом исследования служили ванадиевые кварциты Каратау месторождения Баласаускандык.

Баласаускандыкское месторождение ванадиевых руд представляет собой чередующиеся углисто-глинисто-кремнистые сланцы с мощностью залегания около 6-12 м прослой сланцев пронизаны сеткой тонких минеральных прожилков, представленных молочно-белым кварцем, образующих мелкую волокнисто-ячеистую сетку, заполненную черным углисто-глинистым материалом, содержащим ванадий, уран, молибден и другие элементы.

Ванадиевые руды месторождений Северо-западного Каратау месторождений Баласаускандык, Джебаглы и Курумсак по содержанию оксида ванадия можно отнести к категории бедных руд. Основная масса ванадия связана с антроксолитом и роскоэлитом, образовавшимися в результате разложения углисто-ванадиевого минерала. Роскоэлит –  $(K, Ba)H_2(Al, V, Mg, Cr, Fe)Si_3O_{12}$ , является основным минералом ванадиевых руд в зоне окисления.

Анализ состава кварцитов показал, что сырье отличается преимущественным содержанием ванадия, пустая порода на 75-85 % состоит из кремнезема и 5-15 % углерода. Главными ингредиентами являются, % (в весовых процентах): кремнезем до 74, углерод – 10, кальций – 4, железо – 4, барий – 2, ванадий до 1, фосфор – 0,7, натрий – 1, калий – 1, сера – 1, титан – 0,035, молибден -0,02, сурьма – 0,1, сумма редких земель – 0,1, серебро – 0,0008, медь – 0,015, стронций – 0,08, скандий – 0,0001, уран – 0,01.

#### **2.1.2 Методы исследований**

Анализ исходных кварцитов проводили минералогическим, рентгенофазовым, спектральным и химическим методами.

Ванадий из кварцитов месторождения Баласаускандык извлекали перколяционным (как аналогом кучного) выщелачиванием. Перколяторы,

изготовленные из оргстекла (рисунок 1), были снабжены ложными днищами и полиэтиленовыми сосудами для сбора растворов после орошения. Навеска руды определенной крупности в каждом перколяторе в лабораторных экспериментах составляла – 2,0 кг.

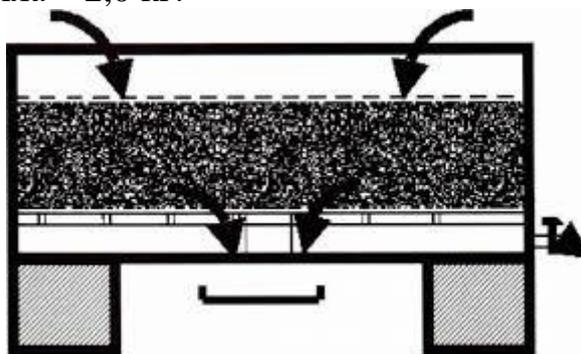


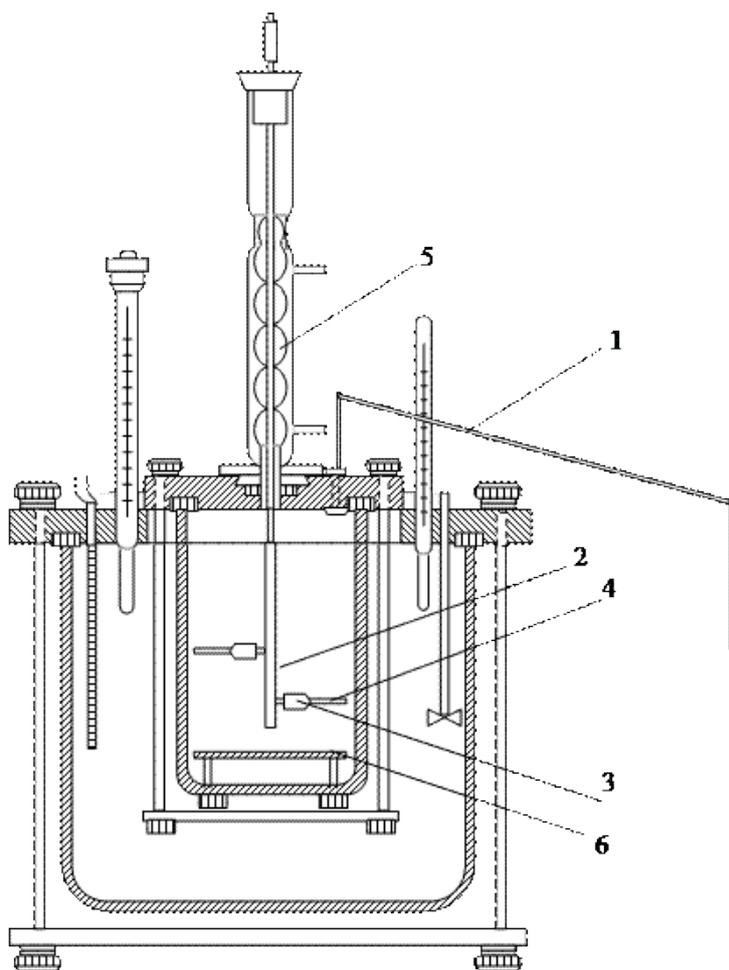
Рисунок 1 – Схема работы лабораторного перколятора

Выщелачивающий раствор подавали в перколятор сверху, проходя через массу кварцита, он собирался в сборную емкость. При достижении определенных концентраций ванадия раствор выводили на сорбцию. Хвостовые растворы, полностью или частично подкрепленные серной кислотой, направляли на повторное орошение. Кислотность раствора корректировали с помощью рН-метра. Перед началом выщелачивания проводили влагонасыщение кварцитов в течение 4–10 суток. В начальной стадии процесса изучали влияние кислотности выщелачивающего раствора при постоянной плотности орошения.

После достижения максимальных параметров выщелачивания процесс продолжали до тех пор, пока показатели извлечения ванадия из кварцита не ухудшалось. Начиная с этого момента исследования, повторяли вновь для определения оптимального режима с последующей стадией.

Изучение кинетики растворения ванадия из порошкообразного кварцита с серной кислотой проводили в термостатированном реакторе емкостью 200 мл, снабженном мешалкой и обратным холодильником. Во время проведения опытов скорость мешалки оставалась постоянной.

Кристаллизацию метаванадата аммония  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  исследовали из пересыщенных растворов. Установка для изучения состояла из термостатированного стеклянного стакана (рисунок 2), снабженного мешалкой пропеллерного типа и обратным холодильником, стакан соединялся с термостатом, температура в котором поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 1,0$  °С. За величину скрытого периода кристаллизации принимали время, соответствующее изменению исходной концентрации ванадия на  $0,1$  г/дм<sup>3</sup>. Его окончание фиксировалось анализом проб жидкой фазы на содержание ванадия и визуально до появления мутности раствора.



1- Сифон; 2 – ось; 3 – зажимы; 4- мешалка; 5 – холодильник;  
6 – ложное дно

Рисунок 2 – Схема термостатированного кристаллизатора

Синтетические растворы ванадия готовили растворением кристаллов метаванадата аммония марки «ХЧ» в дистиллированной воде при температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Необходимую кислотность поддерживали введением расчетных количеств концентрированной серной кислоты марки «ХЧ». Величину рН водных растворов измеряли с помощью иономера ЭВ-74 со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Настройку прибора проводили по буферным растворам, которые готовили из фиксаналов квалификации «для рН-метрии». Погрешность измерений составила 0,05 единицы. Измерение рН осуществляли платиновым электродом, в качестве сравнения служил неполяризующийся насыщенный хлорсеребряный электрод сифонного типа.

Комплекс образование ионов ванадия с гидроксильными ионами и нейтральными молекулами аммиака исследовали методом потенциометричес -

кого титрования. Изменение потенциала во время титрования фиксировали с помощью лабораторного потенциометра (ЭВ – 74).

Ванадий в растворе анализировали объемным методом: титрованием солью Мора в присутствии фенилантраниловой кислоты (чувствительность анализа  $1 \times 10^{-2}$  г, точностью  $\pm 5\%$ ).

Кремний в растворах определяли гравиметрическим (весовым) методом, хром и железо атомно-абсорбционным на приборе PERKIN-ELMER Zeeman 5100, фосфор-фотоколориметрическим на КФК-2.

Помимо качественных анализов Cu, Pb, Mo, Ni, V, Ti, Mn, Al, Fe, Si, Mg, Na, P, Ag, Ca исследовали (количественным) методом спектрального анализа (спектрограф ДФС-13, спектропроектор ПС-18 чувствительность 15 единиц, точность 8–10 %). Серную кислоту до и после выщелачивания анализировали кондуктометрическим титрованием на приборе типа ОК-102/1.

## **2.2 Перколяционное выщелачивание**

При организации кучного выщелачивания кварцитов Каратау большое значение имеет водопроницаемость руды, которая зависит от гранулометрического состава, причем определяющую роль при этом играют наиболее мелкие фракции. В качестве нижней границы балансовых руд, пригодных для фильтрационного выщелачивания, могут быть приняты пески с содержанием глинистой фракции (менее 0,05 мм) 20–30 %. Увеличение содержания этой фракции приводит к настолько значительной потере водопроницаемости, что такие руды независимо от содержания в них полезных компонентов обычно переводят в разряд технологического «забаланса». Поэтому изучение процесса выщелачивания проводилось на кварцитах, измельченных до крупности  $-20+10 \div -50+0$  мм.

Оптимальные параметры перколяционного (кучного) выщелачивания руд, такие как концентрация растворителя, плотность и пауза орошения, зависят от их химического и минералогического составов.

Перед загрузкой в перколятор кварцит подвергали дроблению и измельчению. В качестве окислительной добавки использовали пиролюзит ( $MnO_2$ ), в количестве 1 % от общего веса кварцита в перколяторе.

### **2.2.1 Влияние концентрации серной кислоты на показатели выщелачивания**

Концентрацию кислоты в растворе в соответствии с результатами исследования скорости растворения кварцитов изменяли от 10 г/дм<sup>3</sup> до 150 г/дм<sup>3</sup>. максимальная скорость просачивания раствора была определена экспериментально и составила 95,2 дм<sup>3</sup>/ч м<sup>2</sup>. Выщелачивание проводили без

пауз в орошении. Результаты исследования представлены в таблице 2.1. Зависимость извлечения ванадия от продолжительности выщелачивания растворами серной кислоты различных концентраций показана на рисунке 3.

Анализ результатов исследований, представленный в таблице 2.1 показывает, что степень извлечения ванадия в раствор растет с увеличением количества орошений или продолжительности процесса. Общее извлечение  $V_2O_5$  при обработке руды достигает: 10 г/дм<sup>3</sup>  $H_2SO_4$  – 55,5 % по ванадию; 50 г/дм<sup>3</sup>  $H_2SO_4$  – 70 %; 100 г/дм<sup>3</sup>  $H_2SO_4$  - 73 %; 150 г/дм<sup>3</sup>  $H_2SO_4$  – 75 %. При использовании 100–150 г/дм<sup>3</sup>  $H_2SO_4$  расход ее на извлечение одного грамма ванадия почти в 1,2 раза выше, чем при содержании кислоты в орошающем растворе 10-50 г/дм<sup>3</sup>. Однако при 10 г/дм<sup>3</sup>  $H_2SO_4$  наблюдается низкая скорость и степень извлечения металлов в раствор. Для растворения одного и того же количества ванадия требуется вдвое большее количество орошений, чем при концентрации кислоты 50 г/дм<sup>3</sup>.

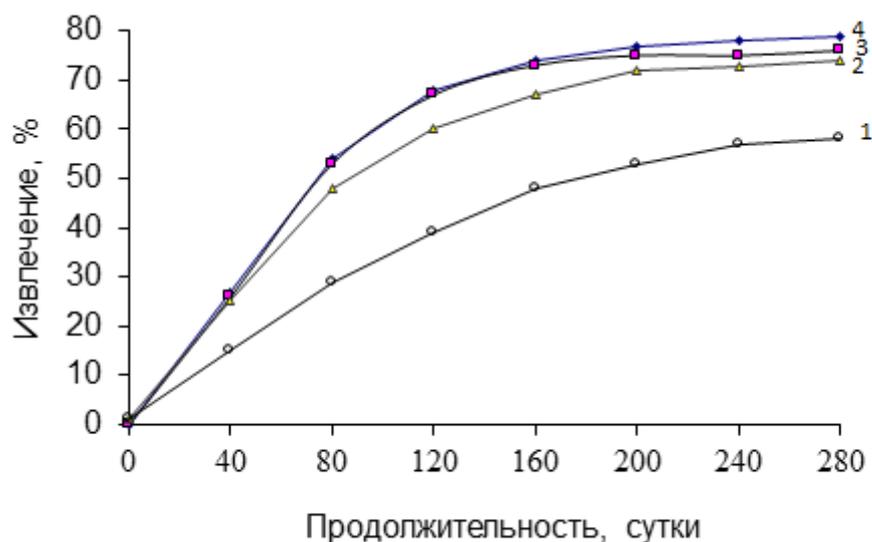
Таблица 2.1 – Влияние концентрации  $H_2SO_4$  на показатели перколяционного выщелачивания (Т: Ж=1:1)

Продолжительность выщелачивания, дни	Концентрация, г/дм <sup>3</sup> $V_2O_5$	Извлечение, % $V_2O_5$	Расход кислоты, кг/т
<b>10г/дм<sup>3</sup> <math>H_2SO_4</math></b>			
20	0,352	4,4	7
40	0,784	9,8	8,6
60	1,384	17,3	12
100	2,528	31,6	22,8
140	3,296	41,2	15,4
180	3,704	46,3	8,2
200	4,008	50,1	6
240	4,192	52,4	3,7
280	4,44	55,5	2,9
<b>50г/дм<sup>3</sup> <math>H_2SO_4</math></b>			
20	0,92	11,5	18
40	1,872	3,4	19
60	3,104	38,8	24,5
100	4,2	52,5	21,8
140	4,84	60,5	12,8
180	5,208	65,1	7,4
200	5,4	67,5	3,7
240	5,536	69,2	2,6
280	5,6	70,0	1,3
<b>100г/дм<sup>3</sup> <math>H_2SO_4</math></b>			
20	0,976	12,2	19,4
40	2,016	25,1	20
60	3,128	39,1	22,2
100	4,856	60,7	32,2
140	5,232	65,4	7,4
180	5,576	69,7	6,8
200	5,696	71,2	2,4

Продолжение таблицы 2.1

Продолжительность выщелачивания, дни	Концентрация, г/дм <sup>3</sup> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Извлечение, % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Расход кислоты, кг/т
240	5,768	72,1	1,4
280	5,84	73,0	1,4
<b>150г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>			
20	1,024	12,8	20,5
40	1,992	24,9	19,4
60	3,112	38,9	22,4
100	4,728	59,1	34,5
140	5,384	67,3	13,2
180	5,72	71,5	6,6
200	5,84	73,0	2,4
240	5,92	74,0	1,6
280	6,00	75,0	1,6

В таблице 2.2 приведены экспериментальные данные, отражающие изменение показателей перколяционного выщелачивания при выводе кондиционного раствора на сорбцию.



Обозначение кривых: 1 – 10 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2 – 50 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  
3 – 100 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 4 – 150 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Рисунок 3 – Влияние концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на извлечение V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Можно отметить, что существует некоторая функциональная зависимость продолжительности выщелачивания от концентрации растворителя. Процесс выщелачивания незначительно ускоряется с увеличением концентрации серной кислоты при одинаковой скорости просачивания.

Из результатов таблицы 2.2 следует, что концентрации в продуктивных растворах 10 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ванадия 3,3 г/дм<sup>3</sup> достигается после пяти (130 дней) циклов выщелачивания. В 50 г/дм<sup>3</sup>, 100 г/дм<sup>3</sup> и 150 г/дм<sup>3</sup> растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрации достаточные для проведения процесса сорбции получали после трех циклов (60 дней) выщелачивания.

При выводе раствора выщелачивания, содержащего около 3 г/дм<sup>3</sup> ванадия на стадии сорбции степень извлечения снижается при последующем цикле с 40 % до 11 % по ванадию. После сорбции отработанный раствор, при необходимости доукрепляли H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и заворачивали на выщелачивание.

Таблица 2.2 – Изменение показателей перколяционного выщелачивания после вывода кондиционного раствора (Т:Ж = 1:1)

Продолжительность выщелачивания, дни	Концентрация, г/дм <sup>3</sup> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Извлечение, % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Расход кислоты, кг/т
<b>10г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>			
20	0,350	4,37	7
40	0,785	9,81	8,6
60	1,381	17,26	11,8
100	2,529	31,61	22,9
140	3,30	41,25	15,3
180	0,41	46,37	8,2
200	0,29	49,99	5,8
240	0,21	52,61	4,2
280	0,16	54,61	3,2
<b>50г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>			
20	0,923	11,54	18,5
40	1,872	23,4	19
60	3,10	38,75	24,5
100	0,89	49,85	17,8
140	0,615	57,53	12,3
180	0,37	62,15	7,4
200	0,24	65,15	4,8
240	0,20	67,65	4
280	0,18	69,9	3,6
<b>100г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>			
20	0,978	12,22	19,6
40	2,02	25,25	20,7
60	3,2	40,0	23,6
100	0,985	52,3	19,7
140	0,73	61,42	14,6
180	0,40	66,42	8
200	0,20	68,92	4
240	0,18	71,17	3,6
280	0,15	72,97	3
<b>150г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>			
20	1,024	12,8	20,5
40	1,992	24,9	19,4

### Продолжение таблицы 2.2

Продолжительность выщелачивания, дни	Концентрация, г/дм <sup>3</sup> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Извлечение, % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Расход кислоты, кг/т
60	3,236	40,45	24,8
100	0,995	52,88	19,9
140	0,707	61,72	14
180	0,45	67,37	9
200	0,27	69,74	5,4
240	0,20	73,24	4
280	0,17	75,34	3,4

Таким образом, оптимальной для выщелачивания ванадия является концентрация 50 г/дм<sup>3</sup> кислоты. При этом за 280 суток достигается 70,0 % извлечения ванадия, что вполне удовлетворяет результатам по всем показателям кучного выщелачивания.

### 2.3 Сорбция ванадия из растворов кучного выщелачивания

На стадии кучного выщелачивания кварцитов образуются растворы содержащие, г/дм<sup>3</sup>: 3,1–3,2 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,13–0,14 UO<sub>3</sub>; 0,5–1,0 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,16 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 0,3 SiO<sub>2</sub>.

Для определения ионного состояния ванадия в этих растворах, был использован метод УФ – спектроскопии. УФ – спектры ионов ванадия были сняты при pH 1,5 – 5,0. первый максимум на кривой для растворов с pH 1,5 появляется при  $\lambda=226 \text{ см}^{-1} \times 10^7$  (рисунок 4), что в соответствии с литературными данными указывает на существование ванадия в виде VO<sup>+</sup><sub>2</sub> ( $\lambda=226 \text{ см}^{-1} \times 10^7$ ,  $\epsilon = 2,68 \times 10^{-3} \text{ г-атом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). С увеличением pH раствора до 3,0-5,0 максимум поглощения смещается до  $\lambda=235 \text{ см}^{-1} \times 10^7$  при  $\epsilon = 3,2 \times 10^{-3} \text{ г-атом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  и  $\lambda=238 \text{ см}^{-1} \times 10^7$  при  $\epsilon = 4,3 \times 10^{-3} \text{ г-атом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  соответственно, что свидетельствует о существовании полимерных ионов ванадия в этом интервале pH, которые могут быть представлены в виде  $n\text{VO}^+ + x\text{OH}^- \leftrightarrow (\text{VO}_2)_n (\text{OH})_x^{n-x}$ . Следовательно, в растворах выше pH 1,5 ванадий находится в форме полиядерного аниона.

Относительно низкие концентрации ванадия в растворах после выщелачивания позволяют рекомендовать для их извлечения сорбцию.

Исследована сорбция ванадия в статических условиях (рисунок 5) на анионитах Амберлайт, Ав-17 и амфолитах АНКБ-2, ВП-14к, при температуре (22±2)°С. Повышение температуры более 50 °С приводит к слипанию и разрушению гранул смолы, что недопустимо.

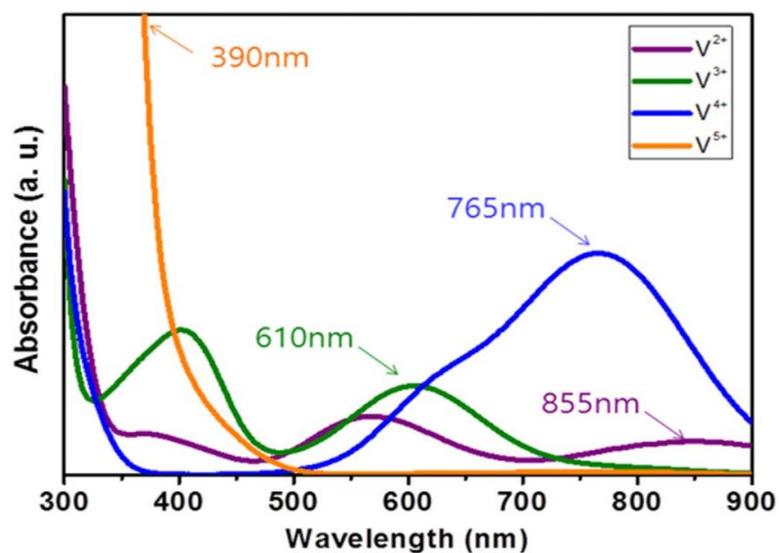
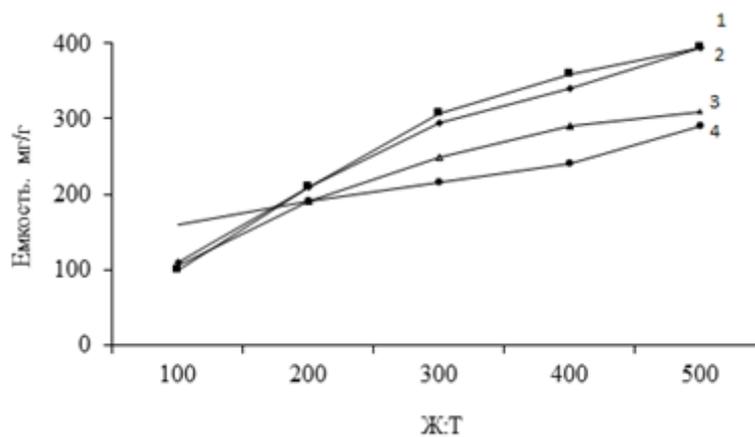


Рисунок 4 – УФ – спектры ионов ванадия



Рисунок 5 – Лабораторное оборудование исследования сорбция ванадия в статических условиях

Изучение емкости по ванадию на различных сорбентах показано на рисунке 6.



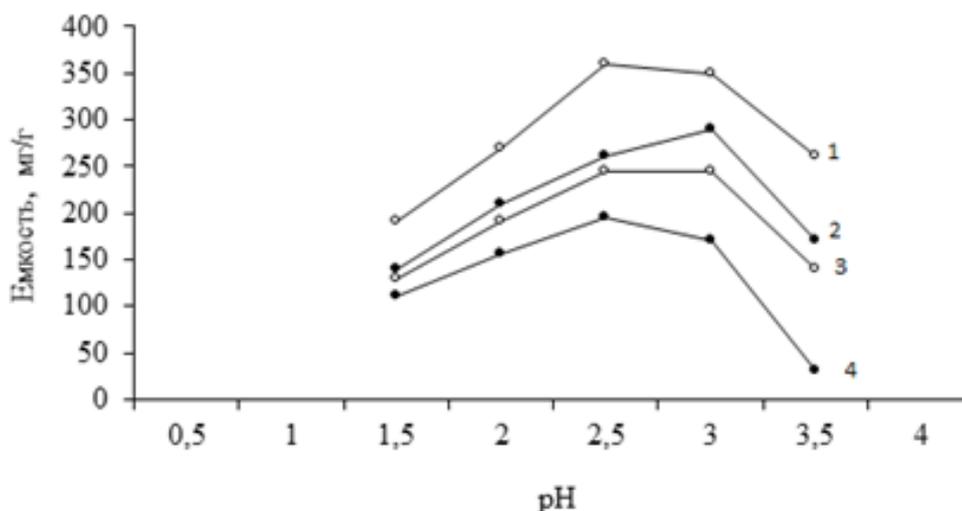
Обозначения кривых: 1 – Амберсеп; 2 – АНКБ-2; 3 – ВП-14к; 4 – АВ-17

## Рисунок 6 – результаты сорбции ванадия из растворов на различных сорбентах

Подтверждением последнего является также нижеприведенная аналогичная зависимость при исследовании сорбции ванадия в интервале рН от 1,5 до 3,5 представлена на рисунке 7.

При рассмотрении зависимости емкости по ванадию на различных сорбентах установлено (рисунок 6), что при концентрации ванадия в растворах кучного выщелачивания, равной  $3,0 \text{ г/дм}^3$  при рН 2,0, наибольшая величина соответствует аниониту Амберсеп и амфолиту АНКБ-2 значительно ниже она у амфолита ВП-14к и анионита АВ-17.

Из результатов, представленных на рисунке 6, следует, что максимальная сорбционная емкость по ванадию, обладает анионит Амберсеп – 280-380 мг/г и амфолит АНКБ-2 – 230-290 мг/г при рН 2,0-3,0. Проведение сорбции из растворов при рН менее 1,5 нецелесообразно из-за появления в них ванадия в форме катионов не сорбируемых Амберсеп.

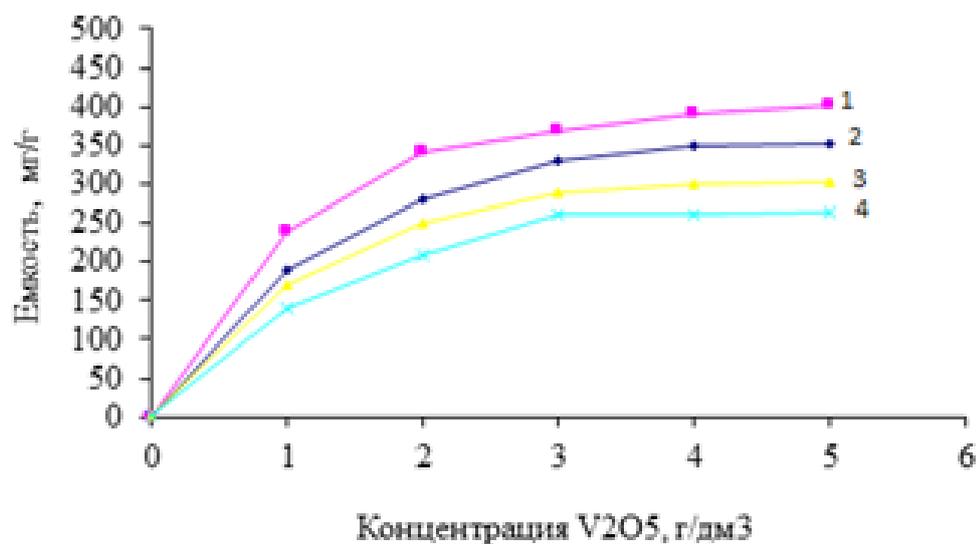


Обозначения кривых: 1 – Амберсеп; 2 – АНКБ-2;  
3 – ВП-14к; 4 – АВ-17

## Рисунок 7– влияние pH раствора на сорбцию ванадия

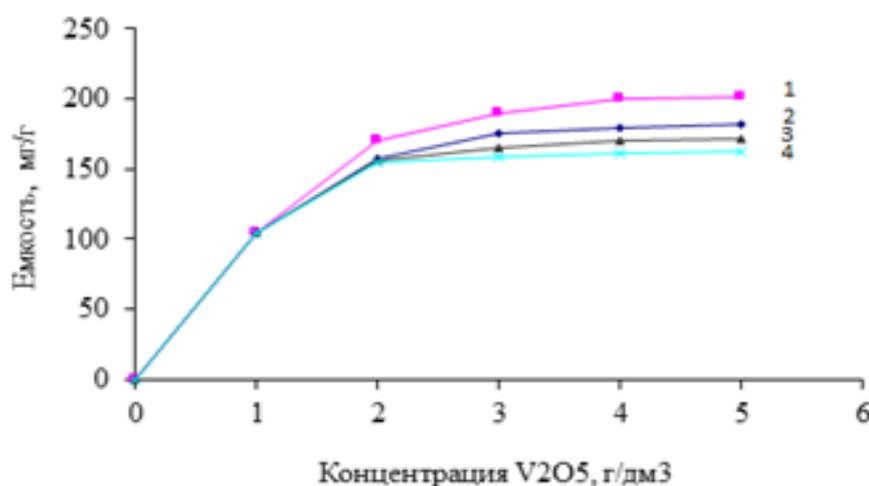
Проведены исследования по изучению изотерм сорбции ванадия на Амберсеп, при различных значениях рН. Полученные результаты представлены на рисунке 8.

Проведены исследования по изучению изотерм сорбции ванадия на амфолите ВП-14к, при различных значениях рН. Полученные результаты представлены на рисунке 9.



Обозначения кривых: 1 – рН – 2,0; 2 – рН – 2,5; 3 – рН – 3,0; 4– рН – 3,5

Рисунок 8 – Изотермы сорбции ванадия из растворов анионитом Амберсеп



Обозначения кривых: 1 – рН – 2,0; 2 – рН – 2,5; 3 – рН – 3,0;  
4 – рН – 3,5

Рисунок 9 – Изотермы сорбции ванадия из растворов амфолитом ВП-14к

Анализ рисунков 8 и 9 показал, что максимальная емкость анионита Амберсеп по ванадию 180–400 мг/г достигается в области рН 2,0–3,0. При этих же значениях рН максимальная емкость амфолита ВП-14к составляет 130–210 мг/г. Более пологая форма кривых (рисунок 9) при 3,0 и рН 3,5 очевидно, определяется изменением ионного состояния ванадия в растворах.

Такая зависимость постоянна во всем интервале изученных значений рН от 2,0 до 3,5, что связано с полимеризацией ионов ванадия.

Таким образом, может быть предложен способ сорбции ванадия на ионите Амберсеп из сернокислых растворов при pH 2,0–3,0 в колоннах с фиксированным слоем смолы.

С увеличением содержания примесей в растворе происходит снижение емкости смолы по ванадию, вследствие конкурирующей сорбции. Избежать этого можно, если максимально насытить смолу ванадием, тогда последние обладая большим сродством к иониту, вытесняет примеси. Зависимость емкости смолы от примесей приведена в таблице 2.3.

Результаты исследований, представленные в таблице 2.3, показывают, что чем больше степень насыщения сорбента  $V_2O_5$ , 308–418 кг/г, тем меньше содержания железа, кремния, фосфора в смоле, и, наоборот. Следовательно, избирательность процесса ионного обмена может регулироваться максимальным насыщением ионита ванадием.

Смолу Амберсеп получают путем последовательного хлорметелирования аминирования триметиламмонием макропористого сополимера и дивинилбензола с образованием в них бензилтриметиламмониевых функциональных (ионообменных) групп, способных присоединять анионы ванадия.

Таблица 2.3 – Зависимость содержания примесей на смоле Амберсеп от степени насыщения ее  $V_2O_5$ . Исходный раствор, г/дм<sup>3</sup>:  $V_2O_5$  – 3, 0;  $SiO_2$  – 0,3;  $Fe_2O_3$  – 1, 0;  $P_2O_5$  – 0, 16

Содержание элементов на смоле, кг/т			
$V_2O_5$	$Fe_2O_3$	$SiO_2$	$P_2O_5$
60	45	13,5	7,2
105	33	9,9	5,25
210	22,5	1,5	3,6
308	15	1,0	0,53
418	7,5	0,5	2,4

Процесс извлечения ванадия на Амберсеп можно описать уравнениями:



В статических и динамических условиях исследована сорбция ванадия из сернокислых растворов на анионитах Амберсеп, АВ-17 и амфолитах АНКБ-2, ВП-14к. Установлено, что наиболее эффективным является применение анионита Амберсеп. Методами ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии, изучено ионное состояние ванадия в растворах. Выявлен механизм сорбции  $V_2O_5$  на смоле Амберсеп, заключающийся в ионном обмене сульфат иона на декаванадат ион.

С целью выяснения кинетических факторов сорбционного извлечения ванадия анионитом Амберсеп из растворов после выщелачивания кварцитов

Каратау, необходимых для выбора аппаратного оформления процесса сорбции, были проведены исследования в этой области.

## **2.4 Исследование кинетики ионного обмена ванадия на смоле Амберсеп**

Выбор оптимальных режимов работы ионообменных колонн невозможен без учета факторов, влияющих на скорость процесса.

При рассмотрении кинетики ионообменной сорбции используют модель с неподвижной пленкой определенной толщины, окружающей частицу ионита. Понятие неподвижной пленки весьма условно. Более близкой к реальной картине является модель пограничного диффузионного слоя окружающего зерно ионита. Толщина пленки или диффузионного слоя зависит от гидродинамической обстановки около частицы. В общем случае наименьшая толщина пленки наблюдается в боковых частях зерна ионита и увеличивается с уменьшением скорости потока. В диффузионном слое нет четкой границы между ядром потока и зерном ионита. Основное изменение концентрации происходит при этом вблизи поверхности ионита, где перенос массы осуществляется за счет диффузии.

Диффузия вещества в жидкости – относительно медленный процесс. Еще медленней диффузия идет в пористом твердом теле и тем более сплошной твердой среде. По этой причине стадии массопередачи и массопереноса в ионном обмене обычно оказывают определяющее влияние на скорость процесса и вопросы переноса вещества в кинетике играют доминирующую роль.

Установлено, что внешнедиффузионная кинетика наблюдается в растворах с концентрацией 0,01 М и ниже, концентрированных растворах (более 0,1 М) скорость обмена соответствует внутренней диффузии. Если же концентрация сорбирующегося иона лежит в пределах от 0,001 М до 0,1 М, скорость ионного обмена определяется как внешней, так и внутренней диффузией (смешанной).

Нами была изучена кинетика сорбция ванадия на анионите Амберсеп  $SO^4$  форме в динамических условиях для стационарного слоя анионита.

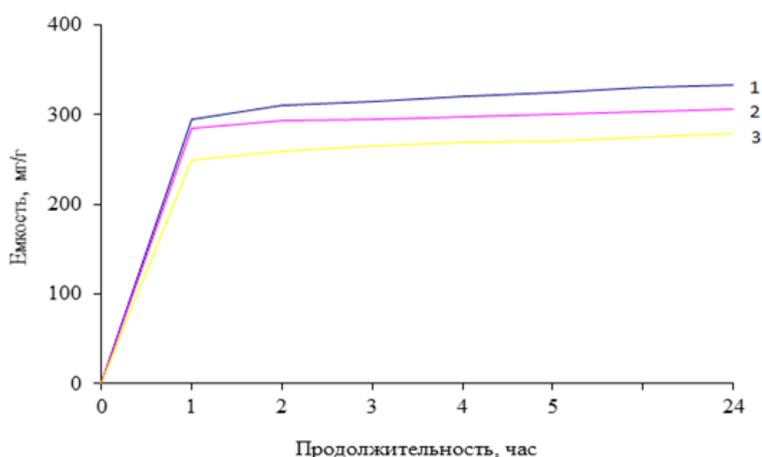
Навеска анионита в опытах составляла 25 г.

Изучение кинетики ионного обмена ванадия проводилось на анионите Амберсеп и амфолитах АНКБ-2 и ВП-14к, полученные результаты представлены на рисунке 10.

Кинетические исследования сорбции ванадия на различных сорбентах, представленные на рисунке 10, показали, что при извлечении ванадия анионитом Амберсеп и амфолитом АНКБ-2 из растворов с рН 2,0–3,0 сорбционное равновесие наступает практически за 1-2 часа. Амфолит ВП-14к сорбирует ванадий медленнее, что видимо, связано с диффузионными затруднениями.

С целью изучения процесса сорбции ванадия в условиях максимально приближенных к промышленным исследованиям на ионите Амберсеп проводились в динамических условиях. Для этого 25 г сорбента, переведенного в сульфатную форму, помещали в сорбционную колонку и пропускали через него раствор, со скоростью 2 объема на 1 объем сорбента. Две колонки были задействованы последовательно.

Результаты сорбции ванадия на Амберсеп в динамических условиях представлены в таблице 2.4.1 ( $[V_2O_5]_{исх.} = 3 \text{ г/дм}^3$ , pH 2,5, Ж:Т=5,3:1,  $P_{см} = 25 \text{ г}$ ).



Обозначения кривых: по ванадию: 1 – Амберсеп; 2 – АНКБ-2;  
3 – ВП-14к

Рисунок 10 – Кинетические кривые сорбции ванади

Таблица 2.4.1 – Результаты сорбции ванадия из растворов кучного выщелачивания на Амберсеп в динамических условиях

Продолжительность процесса, час	Колонна	
	$[V_2O_5]$ в маточнике, г/дм <sup>3</sup>	$\epsilon$ сорбция, %
Колонна №1		
1	не обнаружено	100
2	не обнаружено	100
3	«»	100
4	«»	100
5	0,0002	99,99
6	0,004	99,86
7	0,008	99,73
8	0,010	99,66
9	0,017	99,43
10	0,025	99,16
11	0,038	98,73
12	0,046	98,46
13	0,070	97,46
14	0,081	97,30
15	0,090	97,0

Продолжение таблицы 2.4.1

Продолжительность процесса, час	Колонна	
	[V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] в маточнике, г/дм <sup>3</sup>	ε сорбция, %
16	0,112	96,26
17	0,150	95,0
18	0,20	93,33
19	0,30	90,0
20	0,40	86,66
21	0,48	84,0
22	0,50	83,33
23	0,60	80,0
24	0,70	76,66
25	0,69	77,0
26	0,77	74,33
27	0,80	73,33
28	0,81	73,0
29	0,80	73,33
30	0,80	73,33
Колонна №2		
31	«»	100
32	«»	100
33	«»	100
34	«»	100
35	«»	100
36	«»	100
37	«»	100
38	«»	100
39	«»	100
40	«»	100
41	«»	100
42	«»	100
43	«»	100
44	«»	100
45	«»	100
46	«»	100
47	«»	100
48	«»	100
49	«»	100
50	«»	100
51	«»	100
52	«»	100
53	«»	100
54	«»	100
55	«»	100
56	«»	100
57	«»	100
58	0,002	99,75
59	0,002	99,75
60	0,002	99,75
Степень сорбции ванадия за 2 стадии		100%

Проведенные исследования показали, что степень извлечения ванадия анионом Амберсеп составляет на первой сорбционной колонне 99 %, что не позволяет достигать ПДК. Если полученные маточники пропустить через вторую сорбционную колонну, обеспечивается практически 100 % извлечение ванадия из исходных растворов. На первой стадии сорбции содержание  $V_2O_5$  в смоле составило 220 кг/т, на второй 79,8 кг/т  $V_2O_5$ . Общее извлечение ванадия за две стадии (60 часов), 299,8 кг/т.

## 2.5 Расчет работы ионообменной колонны

Динамика сорбции рассматривает работу ионообменных колонн в условиях относительного движения жидкой и твердой фаз.

Этот случай динамики ионообменной сорбции будет рассмотрен в настоящей работе.

В ионообменных установках с неподвижным слоем ионита исходный раствор подается в колонну, содержащую слой ионита высотой  $H$ .

При этом в динамических условиях используется полная обменная емкость ионита. В нашем случае обменная сорбция декаванадат иона протекает согласно уравнению



Ионы  $SO_4^{2-}$  будут вытесняться из смолы, что смещает равновесие обменной реакции вправо.

Расчет по определению времени работы колонны в следующей последовательности.

– по уравнению (2) определяем объем ионита в колонне ( $Q$ ):

$$Q = F \cdot d_k^2 \cdot H = 1,76 \cdot 1,5^2 \cdot 5,7 = 22,5 \text{ м}^3, \quad (3)$$

где  $F$  – Площадь сечения колонны,  $\text{м}^2$ ;

$d_k$  – диаметр колонны,  $\text{м}$ ;

$H$  – Высота слоя ионита в колонне.

– экспериментально установленная что величина динамической обменной емкости анионита Амберсеп по ванадию находится из выражения

$$\Gamma_{\text{всл}} = \Gamma_0 \cdot (1 - W) \cdot (1 - \varepsilon_0) \cdot \rho_{\text{наб.}}, \quad (4)$$

где  $\Gamma_0$  – массовая емкость ионита в мг/г на единицу сухого ионита в  $SO_4^{2-}$  – в форме, мг-экв/г;

$W$  – Массовая доля растворителя в набухшем ионите в  $SO_4^{2-}$  г/г;

$\rho_{\text{наб.}}$  – плотность набухшего ионита в  $SO_4^{2-}$  – форме, г/см<sup>3</sup>.

Величина динамической обменной емкости составляет  $\Gamma_{\text{всл}} = 200 \text{ г/см}^3$ , тогда

на основании уравнения (5) масса ванадия, поглощаемая анионитом Амберсеп при насыщении равна

$$M = Q \cdot \Gamma_{\text{вкл.}} = 22,5 \cdot 200 = 4500 \text{ кг} \quad (5)$$

– определение массы ванадия (M), вносимой в колонну с объемом раствора (V), рассчитывается по уравнению

$$M = V \cdot C_0 = V_{\text{час.}} \cdot \tau \cdot C_0, \quad (6)$$

где  $V_{\text{час}}$  – объем раствора поступающий, в установку за час, м<sup>3</sup>/час;

$\tau$  – время, час;

$C_0$  – концентрация поглощаемого иона, г/дм<sup>3</sup>.

Объем раствора, прошедший через колонну до насыщения (V):

$$V = M / C_0 = 4500 / 3 = 1500 \text{ м}^3 \quad (7)$$

– время работы колонны ( $\tau$ ) определяем по уравнению:

$$\tau = M / V_{\text{час}} \cdot C_0 = 4500 / 8,3 \cdot 3 = 180 \text{ час} \quad (8)$$

Таким образом, две колонны диаметром  $d_k = 1,5$  м и слоем ионита со значением  $H = 5,7$  м обеспечивают полное извлечение ванадия из раствора в течение 360 часов. Причем первая колонна отключается из цикла сорбции на промывку через 180 часов. Далее смола направляется на десорбции.

## 2.6 Промывка насыщенной смолы

После завершения процесса на смоле Амберсеп, насыщенный ионит 280 кг/т по  $V_2O_5$  подвергают промывке слабым раствором серной кислоты при О:В = 10:1. Результаты в таблице 2.6.1.

Таблица 2.6.1 – Влияние  $H_2SO_4$  на содержание примесей в смоле

Состав насыщенной смолы, кг/т				Состав смолы после промывки, кг/т			
$V_2O_5$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	$P_2O_5$	$V_2O_5$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	$P_2O_5$
1г/дм <sup>3</sup> $H_2SO_4$							
280	2,5	22,5	3,6	280	1,25	11,25	1,80
5г/дм <sup>3</sup> $H_2SO_4$							
280	2,5	22,5	3,6	280	1,22	11,14	1,75

Данные по результатам промывки анионита Амберсеп серной кислотой, представленные в таблице 2.6.1 показывают, что концентрация  $H_2SO_4$  – 1 г/дм<sup>3</sup>, обеспечивает удаление 50 % примесей, причем содержание

ванадия в смоле остается постоянным до и после промывки. Применение  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 г/дм<sup>3</sup> способствует снятию в среднем около 51 % примесей.

Таким образом, для эффективного проведения промывки, в качестве оптимальной нами выбрана серная кислота 5 г/дм<sup>3</sup>.

### 3 Экономическая часть

#### *Расчет затрат на проведение исследований*

Рассчитаем амортизационные отчисления для оборудования лаборатории (таблица 3.1). Норму ( $H_a$ ), следовательно, и суммы амортизации будем определять по сроку службы оборудования согласно формуле:

$$H_a = \frac{100}{B}, \quad \text{где } B - \text{срок службы.} \quad (9)$$

Таблица 3.1 – Амортизационные отчисления

Наименование оборудования	Срок службы, лет	Количество	Цена, тг	Годовая стоимость, тг	$H_a$ , %	Годовая сумма амортизации, тг
Перколятор	10	1	11 000	11 000	10	1 100
Термостатированный реактор	30	1	866 000	866 000	10	86 600
Обратный холодильник с мешалкой	10	1	5 000	5 000	10	500
РН метр, 300 м	5	1	60 000	60 000	20	12 000
Термостат	10	1	90 000	90 000	10	9 000
Пипетка	4	2	200	400	25	100
Иономер ЭВ-74	4	1	35 000	35 000	10	3 500
Термометр	4	1	1 500	1 500	25	375
Термостатированный стеклянный стакан	10	1	65 000	65 000	25	900
Еh метр	5	1	60 000	60 000	20	1 2000
Потенциометр ЭВ-74						
Мензурка, 100 мл	4	1	600	600	25	150
PERKIN-ELMER Zeeman 5100	10	1	739 500	739 500	10	73 950
Фотоколориметр КФК-2	10	1	635 000	635 000	10	63 500
Спектрограф ДФС-13	10	1	120 000	120 000	10	12 000
Спектропроектор ПС-18	10	1	130 000	130 000	10	13 000
Дробилка щековая	10	1	2 000 000	2 000 000	10	200 000
Итого	146	17	4 247 300	4 247 300	240	488 675

Общая стоимость оборудования составляет 4 247 300 тг. За год сумма амортизационных отчислений за оборудование составит 488 675 тг. За два месяца сумма амортизационных отчислений за оборудование составит 7360 тенге.

#### *Расчет затрат на основные и вспомогательные материалы*

Затраты на основные и вспомогательные материалы рассчитаны на 36 опытов. Результаты расчета представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Затраты на основные и вспомогательные материалы

Наименование материалов	Расход материалов	Стоимость единицы, тг	Общая стоимость, тг
Дистиллированная вода, л	200	10	2000
Серная кислота, г/дм <sup>3</sup>	310	160	49 600
Кварцит, кг	3	5 000	15 000
Анионит Амберсеп, г	250	10	2 500
Анионит АВ-17, г	250	8	2 000
Амфолит ВП-14к, г	250	10	2 300
Амфолит АНКБ-2, г	250	9	2 400
Итого		5 207	75 800

*Расчет затрат на электроэнергию и холодную воду*

Электричество потребляют:

- Обратный холодильник с мешалкой потребляет за 36 опытов 36 кВт·ч;
- Термостатированный реактор потребляет 2 кВт·ч;
- Дробилка щековая потребляет 2 кВт·ч;
- PERKIN-ELMER Zeeman 5100 потребляет 1 кВт·ч;
- Фотоколориметр КФК-2 потребляет 1,5 кВт·ч;
- Спектрограф ДФС-13 потребляет 3 кВт·ч;
- Спектропроектор ПС-18 потребляет 2 кВт·ч;

Таким образом, общий расход электроэнергии будет составлять 150 кВт·ч. Стоимость 1 кВт·ч электричества составляет 6,47 тг.

Тогда затраченные 57 кВт·ч будут стоить:

$$47,5 \cdot 6,47 = 307,325 \text{ тг.} \quad (10)$$

Следовательно, на электроэнергию израсходовано 970,5 тг.

Расход холодной воды рассчитывается на 36 опытов. В среднем на один опыт расходуется 3 литров, на 36 опытов расходуется 108 литров воды.

Стоимость 1 м<sup>3</sup> холодной воды составляет 15 тг, тогда 0,108 м<sup>3</sup> будет:

$$0,108 \cdot 15 = 1,62 \text{ тг.} \quad (11)$$

Затраты на мытье химической посуды составляют:

$$2 \cdot 15 = 30 \text{ тг.} \quad (12)$$

Затраты на холодную воду в течение всех опытов составят:

$$35 + 2,25 = 37,25 \text{ тг за два месяца.} \quad (13)$$

*Расчет заработной платы и начислений*

Заработная плата руководителя составляет 20 000 тг в месяц, а

исполнителя – 6 000 тг в месяц. Продолжительность работы – 2 месяца, количество работающих – 1 человека. Таким образом, заработная плата работающих составит 40 000 тг за два месяца.

Начисления в страховой фонд 21 % и равен:

$$40\,000 \cdot 0,21 = 8400 \text{ тг.} \quad (14)$$

Начисления в фонд занятости – 2 %, следовательно:

$$40\,000 \cdot 0,02 = 800 \text{ тг.} \quad (15)$$

Накладные расходы – 20 %, следовательно:

$$40\,000 \cdot 0,2 = 8000 \text{ тг.} \quad (16)$$

Итого заработная плата со всеми начислениями составит:

$$40\,000 + 8400 + 800 + 8000 = 57\,200 \text{ тг.} \quad (17)$$

#### *Расчет общей суммы затрат*

Расчет общей суммы затрат включает в себя затраты на сырье, реактивы, воду, электроэнергию, амортизационные отчисления за оборудование и заработную плату.

Общая сумма затрат, согласно указанной таблице, составила 140 704,575 тг, основную часть всех затрат на проведение исследования составляют затраты на заработную плату (57,200 тг) и амортизационные отчисления (7360 тг).

#### *Расчет изменения себестоимости*

Снижение себестоимости может быть определено по формуле:

$$U = Z \cdot \frac{(E_2 - E_1)}{E_2} = 140\,704,575 \cdot \frac{(75,34 - 75)}{75,34} = 634,98 \text{ тг.} \quad (18)$$

где Z – затраты на исследования;

$E_1$  – влияние концентрации  $H_2SO_4$  на показатели перколяционного выщелачивания при 150г/дм<sup>3</sup>  $H_2SO_4$ , %. 75,0

$E_2$  – изменение показателей перколяционного выщелачивания после вывода кондиционного раствора при 150г/дм<sup>3</sup>  $H_2SO_4$ , % 75,34.

#### *Расчет накоплений на исследовательскую работу*

Накопления (A) рассчитываются по следующей формуле:

$$A = C_{\text{п}} \cdot I_o \cdot 0,33 = 4\,247\,300 \cdot 1,082 \cdot 0,33 = 1\,516\,540,938 \quad (19)$$

где  $C_{п}$  – первоначальная стоимость оборудования, умноженная на 0,33;  
 $I_{о}$  – индексация, которую принимаем равной 1,082.

Тогда на первый год сумму накоплений ( $A_1$ ) определим по формуле:

$$A_1 = C_{п} \cdot 0,33 \cdot I_{о} \cdot (1 + e)^1 \quad (20)$$

где  $e$  – коэффициент эффективности, равный 0,1:

$$A_1 = 4\,247\,300 \cdot 0,33 \cdot 1,082 \cdot (1 + 0,1)^1 = 1\,668\,195 \text{ тг.}$$

На второй год сумма накоплений будет рассчитываться по формуле:

$$A_2 = C_{п} \cdot 0,33 \cdot I_{о} \cdot (1 + e)^2; \quad (21)$$

$$A_2 = 4\,247\,300 \cdot 0,33 \cdot 1,082 \cdot (1 + 0,1)^2 = 1\,835\,000 \text{ тг.}$$

Стоимость проекта ( $B$ ) считается по следующей формуле:

$$B = Z + A, \quad (22)$$

где  $Z$  – затраты на исследования;

$A$  – накопления на исследовательскую работу.

Таким образом, стоимость проекта составит:

$$B = 634,98 + 1\,516\,540,938 = 1\,517\,175,918 \text{ тг.}$$

На первый год стоимость проекта с учетом суммы накоплений будет:

$$B_1 = 634,98 + 1\,668\,195 = 1\,668\,829,98 \text{ тг.}$$

На второй год стоимость проекта с учетом суммы накоплений составит:

$$B_2 = 634,98 + 1\,835\,000 = 1\,835\,634,98 \text{ тг.}$$

*Расчет рентабельности и экономического эффекта исследования*

Рентабельность хотя бы должна быть 0,7 %, экономический эффект должен составлять:

$$\mathcal{E}_0 = (Z + A) \cdot 0,1 = (634,98 + 1\,516\,540,938) \cdot 0,07 = 106\,202 \text{ тг.} \quad (23)$$

Экономический эффект в течение двух месяцев:

$$\mathcal{E}_1 = [Z + C_{п} \cdot I_{о} \cdot 0,33 \cdot (1 + e)^1 \cdot \frac{2}{12}] \cdot 0,07, \quad (24)$$

$$\mathcal{E}_1 = [634,98 + 4\,247\,300 \cdot 1,082 \cdot 0,33 \cdot (1 + 0,1)^1] \cdot 0,07 \cdot \frac{2}{12} = 18\,690,89 \text{ тг.}$$

Экономический эффект при 0,7 % рентабельности за год составит:

$$106\,202 + 18\,690,89 = 124\,892,89 \text{ тг.}$$

Экономический эффект работы при 0,7 % рентабельности за два года:

$$\mathcal{E}_2 = [3 + C_{\text{п}} \cdot I_{\text{о}} \cdot 0,33 \cdot (1 + e)^2 \cdot \frac{2}{12}] \cdot 0,07, \quad (25)$$

$$\mathcal{E}_2 = [634,98 + 4\,247\,300 \cdot 1,082 \cdot 0,33 \cdot (1 + 0,1)^2] \cdot 0,07 \cdot \frac{2}{12} = 20\,559,27 \text{ тг.}$$

$$106\,202 + 20\,559,27 = 126\,761,27 \text{ тг.}$$

Окупаемость проекта на единицу продукции рассчитываем по формуле:

$$T = \frac{K}{U} = \frac{4247300}{634,98} = 0,7 \text{ год.} \quad (26)$$

где  $K$  – единовременные затраты;

$U$  – изменение себестоимости.

Таким образом, срок окупаемости проекта составит 0,7 года.

#### *Технико–экономические показатели*

На основании рассчитанных данных составим таблицу основных технико–экономических показателей (таблица 3.3), характеризующих данную научно–исследовательскую работу.

Таблица 3.3 – Технико–экономические показатели работы

Показатели	Значения
Влияние концентрации H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> при 150г/дм <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %.	75
Капитальные затраты на оборудование, тг	4 247 300
Затраты на исследования, тг	61568
Заработная плата и начисления, тг	57200
Накопления на исследования, тг	1 516 540,938
Накопления на исследования за первый год, тг	1 668 195
Накопления на исследования за второй год, тг	183 500 0
Стоимость проекта, тг	1 517 175,918
Стоимость проекта на первый год, тг	1 668 829,98
Стоимость проекта на второй год, тг	1 835 634,98
Срок окупаемости, год	0,7
Экономический эффект при 0,7 %–ной рентабельности за первый год, тг	18 690,89
Экономический эффект при 0,7 %–ной рентабельности за второй год, тг	20 559,27

## 4 Безопасность и охрана труда

### *Законы Республики Казахстан*

Настоящий раздел написан с учетом законов Республики Казахстан:

- Трудовой кодекс Республики Казахстан от 22.05.2007 г.
- Закона о пожарной безопасности от 22.05.07 г.;
- Закона о промышленной безопасности на опасных производственных объектах от 15.05.2007 г. №251–3 – II ЗРК.

### *Анализ опасных и вредных производственных факторов*

Во время работы человек вступает во взаимодействие с различными предметами и людьми. Кроме этого, на него воздействуют параметры производственной обстановки (температура, влажность, подвижность воздуха, шум и т.д.). Это характеризует определенные условия, в которых протекает труд человека. От условий труда в большой степени зависят здоровье и работоспособность человека, его отношение к труду.

При плохих условиях резко снижается производительность, и создаются предпосылки для возникновения травматизма и профессиональных заболеваний.

Такие факторы встречаются не только в производственной работе, но и при лабораторных условиях. Каждый присутствующий в лаборатории человек должен придерживаться таких требований:

- предварительно пройти инструктаж по технической и пожарной безопасности;
- уметь пользоваться средствами пожаротушения, знать их расположение;
- уметь пользоваться аптечкой и знать ее расположение. Обязательно умение предоставить первую помощь при ожогах (в т.ч. химических), и отравлениях;
- знать особенности исходных реактивов и образующихся веществ;
- применять средства индивидуальной защиты;
- после окончания работы убрать лабораторию, отключить газоснабжение, электричество, воду.

### *Обязательно наличие в лаборатории таких средств пожаротушения:*

- огнетушитель (углекислотный или жидкостный), закрепленный возле входной двери;
- открытый ящик с сухим песком и совком;
- закрывающийся ящик для использованной бумаги и промасленных тряпок. Периодически эту емкость следует очищать.

### *Выводы*

В работе рассмотрен краткий анализ вредных и опасных факторов в лабораторных условиях и меры предосторожности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

*Таким образом, по дипломной работе можно сделать следующие выводы:*

1) Критический обзор показывает, что потребление ванадия в различных отраслях промышленности постоянно возрастает. В зависимости от области применения есть различные требования к качеству продукта.

Потребность существует как в техническом ванадия для нужд черной металлургии, так и в сверхчистом для наукоемких технологий.

2) Ванадий относится к редким элементам, источником кроме руды является другие металлургические источники. Например: переработанные нефтяные продукты, отходы различных металлургических производств, сточные воды предприятия. Поэтому разработаны различные методы извлечения такие как экстракция, выщелачивание, сорбция и ионный обмен.

3) Анализ исходных кварцитов показал, что при содержании частиц размером менее 0,005 мм свыше 20–30 % песчано-глинистые отложения становятся полностью непроницаемыми. В качестве нижней границы балансовых руд, пригодных для фильтрационного выщелачивания, могут быть приняты пески с содержанием глинистой фракции 20–30 %.

4) Влияние концентрации  $H_2SO_4$  показало, что существует зависимость продолжительности выщелачивания от концентрации растворителя. Максимальная скорость просачивания раствора была определена экспериментально и составила  $95,2 \text{ дм}^3/\text{ч м}^2$ . А оптимальной концентрацией серной кислоты для выщелачивания ванадия является концентрация  $50 \text{ г/дм}^3$ .

5) Сорбция ванадия из растворов кучного выщелачивания показала, что наиболее эффективным является применение анионита Амберсеп. Выявлен механизм сорбции  $V_2O_5$  на смоле Амберсеп. Относительно низкие концентрации ванадия в растворах после выщелачивания позволяют рекомендовать для их извлечения сорбцией.

6) Проведенная исследование кинетики ионного обмена ванадия на смоле Амберсеп показала, что при извлечении ванадия анионитом Амберсеп и амфолитом АНКБ-2 из растворов с pH 2,0-3,0 сорбционное равновесие наступает практически за 1-2 часа. Амфолит ВП-14к сорбирует ванадий медленнее, что видимо, связано с диффузионными затруднениями. Также исследования показали, что степень извлечения ванадия анионитом Амберсеп составляет на первой сорбционной колонне 99 %, что не позволяет достигать ПДК. Если полученные маточники пропустить через вторую сорбционную колонну, обеспечивается практически 100 % извлечение ванадия.

7) По расчетам работы ионообменной колонны, две колонны обеспечивают полное извлечение ванадия из раствора за 360 часов. Причем первая колонна отключается из цикла сорбции на промывку через 180 часов.

8) При промывке насыщенной смолы, выбрана  $H_2SO_4$   $5 \text{ г/дм}^3$ . Промывные воды направляют на выщелачивание, а смолу на десорбцию.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Коробейничева И.К. // Метод ИК-спектроскопии в структурных исследованиях. Новосибирск: Химия, 1977.55 с. Материалы сайта [https://docviewer.yandex.kz/view/0/?page=4&\\*=2Mg0%2BJs006Wx8QsrbKMmDWqnzOd7InVybCI6Imh0dHBzOi8vZGlzcy5tdWN0ci5ydS9tZWRpYS9kaXNzZXJ0YXRpb25zLzIwMTQvMDYvJUQwJTIEJUQwJU1yJUQwJU1XyVEMCVBOSVEMCVCMiVEMCVCMCVEMCVCRF8IRDAIQTNfLSVEMCVCNVEMCVCOCVEMSU4MSVEMSU4MSVEM](https://docviewer.yandex.kz/view/0/?page=4&*=2Mg0%2BJs006Wx8QsrbKMmDWqnzOd7InVybCI6Imh0dHBzOi8vZGlzcy5tdWN0ci5ydS9tZWRpYS9kaXNzZXJ0YXRpb25zLzIwMTQvMDYvJUQwJTIEJUQwJU1yJUQwJU1XyVEMCVBOSVEMCVCMiVEMCVCMCVEMCVCRF8IRDAIQTNfLSVEMCVCNVEMCVCOCVEMSU4MSVEMSU4MSVEM)
- 2 Фазлуллин М.И. // Кучное выщелачивание благородных металлов // Материалы сайта <https://himya.ru/vyshhelachivanie.html>
- 3 ПБ 03-571-03: Единые правила безопасности при дроблении, сортировке, обогащении полезных ископаемых и окусковании руд и концентратов // Материалы сайта <https://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/238449>
- 4 Самойлик В. Г. Специальные и комбинированные методы обогащения полезных ископаемых: учебное пособие. 2015 // Материалы сайта <https://zakon.today/prirodnih-resursov-obogaschenie/perkolyatsionnoe-vyischelachivanie-97134.html>
- 5 Железистые кварциты // Советский энциклопедический словарь / Гл. ред. А. М. Прохоров. — 4-е изд. — М.: Советская энциклопедия, 1988. — 1600 с. — С. 434. // Материалы сайта <https://en.wikipedia.org/wiki/Quartzite>
- 6 Геологический словарь, в 2-х томах, М., Госгеолтехиздат, 1955 Горная энциклопедия, в 5 т. М., изд-во Советская энциклопедия, 1987, гл. Е.А. Козловский // Материалы сайта <https://catalogmineralov.ru/mineral/quartzit.html>
- 8 Сорбция и адсорбция // Материалы сайта <https://www.voda.ru/articles/sorbcionnaya-ochistka/sorbciya-adsorbciya>
- 9 Б. Н. Ласкорин. Ионообменная технология. [Сб. ст.], пер. с англ., М., 1959; Плаксин И. Н., Тэтару С. А., Гидрометаллургия с применением ионитов, М., 1964; Ионный обмен и иониты. Сб. ст., Л., 1970; Иониты в цветной металлургии, М., 1975 // Материалы сайта <https://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/134512/%D0%A1%D0%BE%D1%80%D0%B1%D1%86%D0%B8%D1%8F>
- 10 Каратауский ванадиевый бассейн // Казахстан. Национальная энциклопедия. Казак энциклопедиясы, 2005 // Материалы сайта [https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D1%80%D0%B0%D1%82%D0%B0%D1%83%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B9\\_%D0%B2%D0%B0](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D1%80%D0%B0%D1%82%D0%B0%D1%83%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B9_%D0%B2%D0%B0)
- 11 Мониторинг рынка ванадия и оценка способов извлечения его из черных сланцев месторождения Баласаускандык // Материалы сайта [https://vuzlit.ru/321631/monitoring\\_rynka\\_vanadiya\\_otsenka\\_sposobov\\_izvlecheniya\\_chernyh\\_slantsev\\_mestorozhdeniya\\_balasauskandyk](https://vuzlit.ru/321631/monitoring_rynka_vanadiya_otsenka_sposobov_izvlecheniya_chernyh_slantsev_mestorozhdeniya_balasauskandyk)
- 12 Способ переработки ванадийсодержащего сырья // <https://findpatent.ru/patent/237/2374344.html>