



**ОРДИНАРЦЕВ Денис Павлович**

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

05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Работа выполнена на кафедре химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов Института химической переработки растительного сырья и промышленной экологии ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»

**Научный руководитель –** доктор химических наук, профессор  
**СВИРИДОВ Владислав Владимирович**

**Официальные оппоненты:** **ЛИННИКОВ Олег Дмитриевич,**  
доктор химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, заведующий лабораторией неорганического синтеза;

**КРАШЕНИНИН Алексей Геннадиевич**  
кандидат технических наук, ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, старший научный сотрудник группы Советника РАН.

**Ведущая организация -** ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»

Защита диссертации состоится «16» февраля 2018 г. в 17:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=274775>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

И.о. ученого секретаря  
диссертационного совета



Брусницын Сергей Викторович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

При концентрации ванадия в растворе более  $20 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ , используют метод гидролитического осаждения в кислой среде, в виде нерастворимых поликислот. В состав твердой фазы при этом, входят присутствующие в растворе примеси Na, Ca, Mg, Cr, Ti, Si, Mn, Fe, P в количестве 2-4 мас.%. Для получения товарного продукта – пентоксида ванадия в дальнейшем требуется дополнительное использование дорогостоящих технологических операций. Другим недостатком этого метода является достаточно высокое содержание ( $0,1-0,4 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ ) соединений ванадия в растворе после гидролитического осаждения, что создает проблемы экологического характера при сбросе растворов в природную среду. Предельно допустимая концентрация, согласно гигиеническому нормативу ГН 2.1.5.689-98, не должна превышать  $0,1\cdot 10^{-3} \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ , что в большинстве случаев не выполняется при очистке сточных вод известкованием. Использование вместо известкования преимущественно сорбционных методов с применением анионитов АК-22, АВ-16Т, АВ-17, ЭДЭ-10П АМ-п, также наталкивается на ряд трудностей, связанных, в первую очередь, с низкой производительностью процесса, невысокой сорбционной емкостью, дороговизной сорбентов и с их утилизацией.

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

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

Существуют работы по использованию в качестве адсорбентов, различных природных алюмосиликатов для извлечения ионов металлов из растворов. Среди них все больший интерес

представляют высокодисперсные слоистые алюмосиликаты, которые применяют для извлечения меди, никеля, цинка, стронция, индия и ряда других металлов. Изучены структурные характеристики природных слоистых алюмосиликатов и их взаимодействие с различными по полярности растворителями. Сведения по использованию слоистых алюмосиликатов для извлечения соединений ванадия до начала наших исследований в литературе отсутствовали.

**Цель работы:** Разработка научно-обоснованной сорбционной технологии извлечения ванадия из технологических растворов и промышленных сточных вод, с использованием в качестве адсорбентов модифицированных слоистых алюмосиликатов.

**Задачи исследования:**

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

**Научная новизна и теоретическая значимость**

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

1. Методом интеркаляционного синтеза впервые получен сорбент на основе монтмориллонита (интеркалята). и хлорида дидецилдиметиламмония (прекурсора), обладающие высокими адсорбционными свойствами по отношению к оксоанионам  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ ,  $HV_{10}O_{28}^{5-}$ ,  $V_3O_9^{3-}$ ,  $VO_3^-$ .

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

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

4. Установлено, что характер взаимодействия оксоанионов ванадия с положительно заряженными активными центрами сорбента также обусловлен образованием ионных ассоциатов и не сопровождается энергетическими затруднениями (равновесные значения предельной

емкости достигается в течение 13-15 минут). Показано, что наибольшее извлечение оксосоединений ванадия достигается в области значений pH 3,4-4,5 при протекании физической адсорбции. ( $\Delta H = - 4,36 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). Определено, что основной вклад в адсорбцию вносит структурная составляющая ( $\Delta S = 18,47 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ), что связано с разупорядочением растворителя в межслоевом пространстве сорбента.

5. Определены параметры адсорбции оксосоединений ванадия на загрузке с сульфатной целлюлозой с коллоидным носителем - модифицированным ММ в динамическом режиме (ДОЕ –  $119,3 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ , СОЕ –  $116,4 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  ПОЕ –  $235,7 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ ).

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

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

### **Практическая значимость работы**

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

Достигнута более высокая степень извлечения ванадия (96-97 мас. %) из технологических растворов по сравнению с традиционными технологическими методами в широком диапазоне исходных концентраций. При очистке хвостовых растворов достигаются величины остаточных концентраций ванадия и марганца ниже установленных значений ПДК.

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

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

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

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

## **Методология и методы исследования**

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

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

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

### **Положения диссертации, выносимые на защиту:**

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

**Достоверность научных результатов.** Экспериментальная работа проводилась на высококачественном, сертифицированном оборудовании с применением новейших методов анализа. Результаты экспериментов хорошо согласуются с литературными данными и теоретическими расчетами, полученными для данных систем. При изучении сорбционных процессов использовались как модельные растворы, так и технологические растворы. Обработка результатов экспериментов проводилась с применением методов математической статистики и систематизации экспериментальных данных.

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

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

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 10 работ, из них 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 1 патент РФ на изобретение, 1 статья в технологическом журнале, и 3 тезиса докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

### **Структура и объем работы**

Всего в работе содержится: 122 страницы, 54 рисунка, 15 таблиц, 133 наименования цитируемой литературы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследовательской работы. Показана научная новизна, актуальность, практическая и теоретическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту и результаты апробации работы.

**В первой главе** представлен комплексный анализ литературных данных о составе, свойствах и поведении оксосоединений V, Mo, W в водных растворах. Рассмотрены основные источники получения ванадия и методы его извлечения. Особое внимание уделено адсорбционным методам. Описаны структурные характеристики монтмориллонита (ММ), выбранного в качестве матрицы для получения адсорбента ванадия. Описаны особенности модификаторов, способных менять физико-химические свойства адсорбента ММ. Проанализирована возможность модификации ММ с получением высокоэффективных сорбентов металлов из водных растворов.

**Во второй главе** дана характеристика ванадийсодержащих объектов, описана методика получения адсорбента на основе ММ и его физико-химические свойства, определяющие адсорбционную активность по отношению к оксоанионам металлов.

В качестве объектов для извлечения ванадия использовали раствор после двух стадийного кислотного выщелачивания ванадия из содовой шихты, полученной из шлака ОАО «НТМК», модельные растворы с регулируемым соотношением ванадия и марганца и хвостовой раствор ОАО «ЧМЗ» (табл. 1).

Таблица 1 – Состав различных ванадийсодержащих растворов

	Раствор после двух стадийного выщелачивание содовой шихты	Модельный раствор				Хвостовой раствор ОАО «ЧМЗ
		1	2	3	4	
Элемент	г·дм <sup>-3</sup>	г·дм <sup>-3</sup>				г·дм <sup>-3</sup>
V	15,02	15,0	15,0	15,0	15,0	0,10
Mn	4,52	5,0	6,0	8,0	10,0	2,42
Ca	1,20	1,2	1,2	1,2	1,2	0,49
Mg	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,08
Na	4,40	4,40	4,40	4,40	4,40	2,67
K	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,12
Fe	2,47	2,47	2,47	2,47	2,47	0,21
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	24,80	33,0	36,4	40,0	43,4	10,40
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	-	-	-	-	1,03
Сухой остаток	-	-	-	-	-	13,30

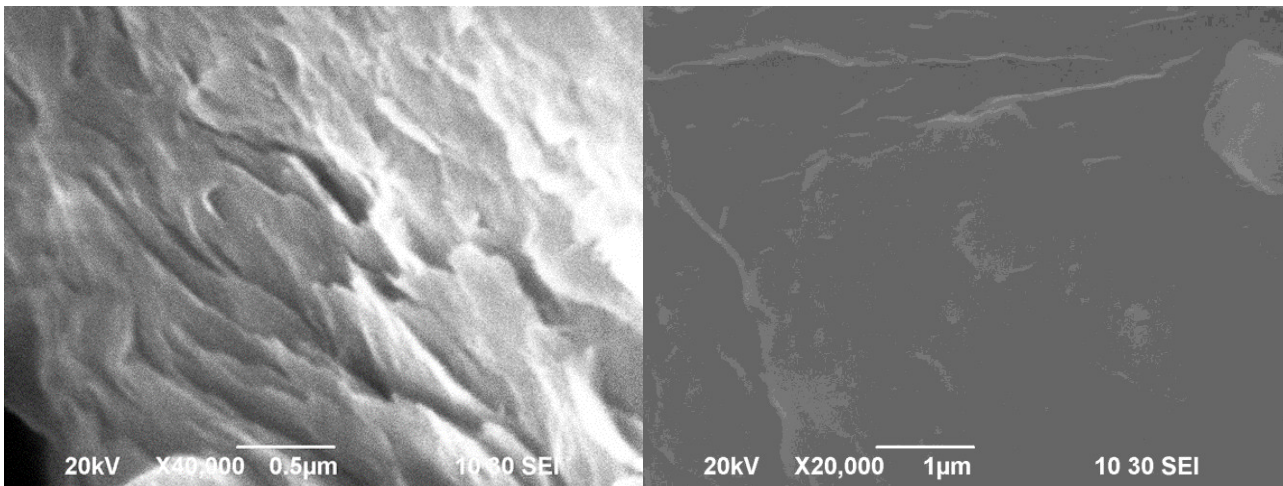
Поскольку соединения ванадия при различных концентрациях и значениях рН находятся в водных растворах преимущественно в виде анионов разнообразного состава, нами был получен адсорбент соединений ванадия с положительно заряженной поверхностью. Адсорбент на основе ММ синтезировали в следующей последовательности. На первом этапе проводили замену ионов кальция на ионы натрия в ММ состава (Na,Ca)<sub>0,3</sub>(Al,Mg)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O. Далее получали водную суспензию ММ (5 мас. %) и добавляли модификатор в количестве 12 мас. % от массы ММ. В качестве модификатора использовали катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ) – хлорид дидецилдиметиламмония или хлорид октадециламина. Состав ММ на разных стадиях синтеза приведен в табл.2.

Таблица 2 – Состав ММ на разных стадиях синтеза

Компоненты в пересчете на оксиды	ММ(Са-форма) мас.%	ММ (Na-форма) мас.%	Модифицированный ММ, мас.%
SiO <sub>2</sub>	51,9	51,9	47,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,1	17,1	15,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,9	7,9	7,2
MgO	1,2	1,2	1,1
CaO	1,5	-	-
Na <sub>2</sub> O	0,21	1,7	1,6
K <sub>2</sub> O	0,3	0,3	0,24
H <sub>2</sub> O	8,8	8,8	8,0
п.п.п.	10,3	10,3	9,3
C <sub>22</sub> H <sub>48</sub> ClN	-	-	10,0

Установлено, что структура ММ в ходе синтеза изменяется. На ультрамикротографии (рис.1 а) показана слоистая структура ММ после первой стадии синтеза. После второй стадии синтеза (набухания и модификации КПАВ) частицы ММ диспергируются до поперечных размеров менее 100 нм в виде равномерно распределенных в объеме слоистых пакетов (рис.1.б). В ходе исследования было установлено, что частицы ММ склонны к обратимой коагуляции (пептизации).





а

б

Рисунок 1 – Ультрамикрофотографии ММ, полученные на сканирующем микроскопе JEOL JSM–6390 LA; а – ММ после первой стадии интеркаляции, б – ММ после второй стадии интеркаляции

При синтезе сорбента, первые порции КПАВ расходовались на взаимодействие с отрицательно заряженной поверхностью ММ с формированием первого адсорбционного слоя, (рис. 2. а ). Последующие порции КПАВ расходовались на формирование второго адсорбционного слоя, заряженного положительно (см. рис. 2.б ).

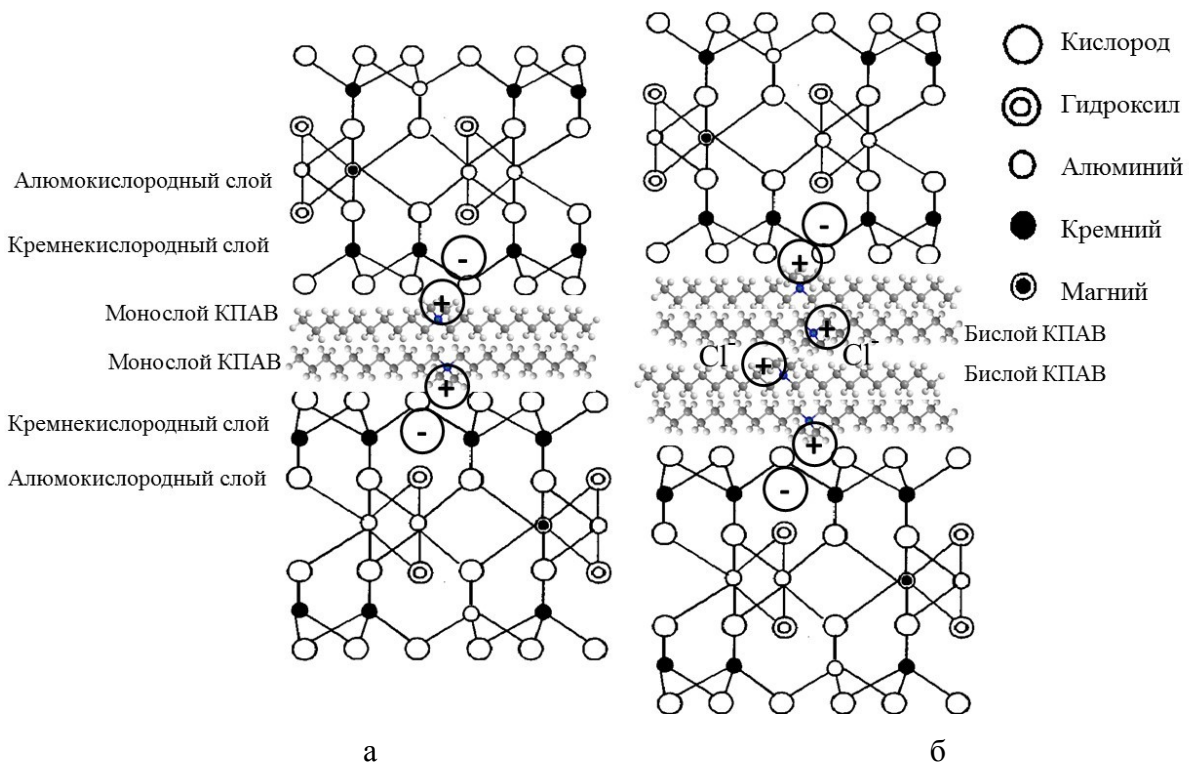


Рисунок 2 – Схема модификации поверхности ММ дидецилдиметиламмоний хлоридом; а – мономолекулярный адсорбционный слой, б – бимолекулярный адсорбционный слой

Рентгенографические исследования ММ показали, что в диапазоне его концентраций в водном растворе 5 - 10 масс. % укрупнения частиц не происходит. Суспензию ММ изучали на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 (Cu-K $\alpha$ , графитовый монохроматор) (рис.3). Кривые описывают интенсивность дифракционного сигнала воды, исходного ММ, модифицированного ММ 5 масс. % и 10 мас.%. При диспергировании ММ в воде уменьшается относительная интенсивность пиков ММ (красная линия и желтая линия) и не происходит их уширения. Это связано с диспергированием большей части ММ в водном растворе с образованием частиц, не дающих брэгговских рефлексов, т.е. обладающих аморфной структурой. Поскольку уширения линий пиков не происходит, можно считать, что диспергирование и модификация ММ в водном растворе приводит к образованию высокодисперсных частиц (менее 100 нм) и к увеличению межслоевого пространства от 0.8...1.5 нм до 5 нм.

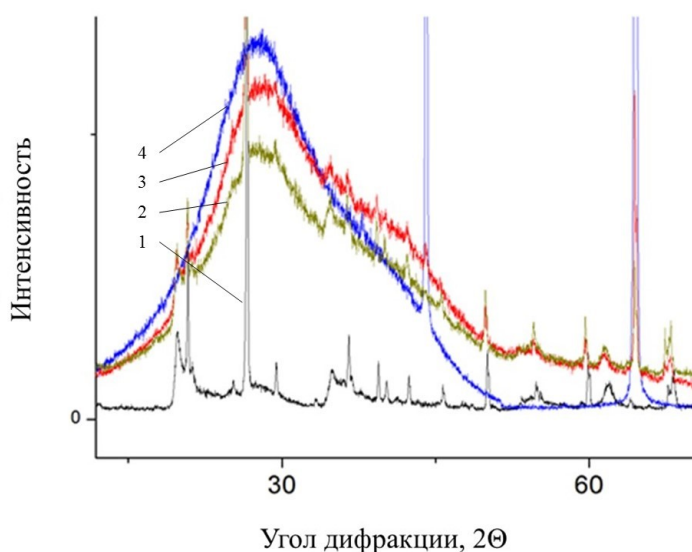


Рисунок 3 – Дифрактограммы золя ММ. 1 – сухого ММ - (чёрная линия); 2 - концентрация золя ММ 10 мас. % (жёлтая линия); 3 – концентрация золя ММ 5 мас. % (красная линия); 4 – дифрактограммы воды (синяя линия)

Полученные результаты хорошо согласуются с результатами реологических исследований. Это выражается в снижении напряжения сдвига для модифицированного ММ по сравнению с исходным, вследствие увеличения межслоевого пространства.

Дополнительная информация, косвенно указывающая на изменения в структуре ММ, была получена из микроэлектрофоретических исследований. Из рис. 4 а. следует, что введение в структуру ММ все возрастающих количеств КПАВ приводит не только к снижению отрицательного заряда межслоевого пространства, обусловленного силикатными группировками, но и к перезарядке поверхности. В ходе модификации изменяется как знак, так и величина поверхностного заряда от -91 мВ до +196 мВ, для дидецилдиметиламмоний хлорида и до +54 мВ для хлорида октадециламина. На рис.4. б. показано, что при введении в систему с модифицированным ММ оксоанионов ванадия происходит снижение положительного заряда

поверхностных слоев ММ. Это, в свою очередь, должно приводить к разупорядочению растворителя в межслоевом пространстве и самопроизвольному сжатию слоев. Такими структурными изменениями можно объяснить высокие значения адсорбции и селективности модифицированного ММ.

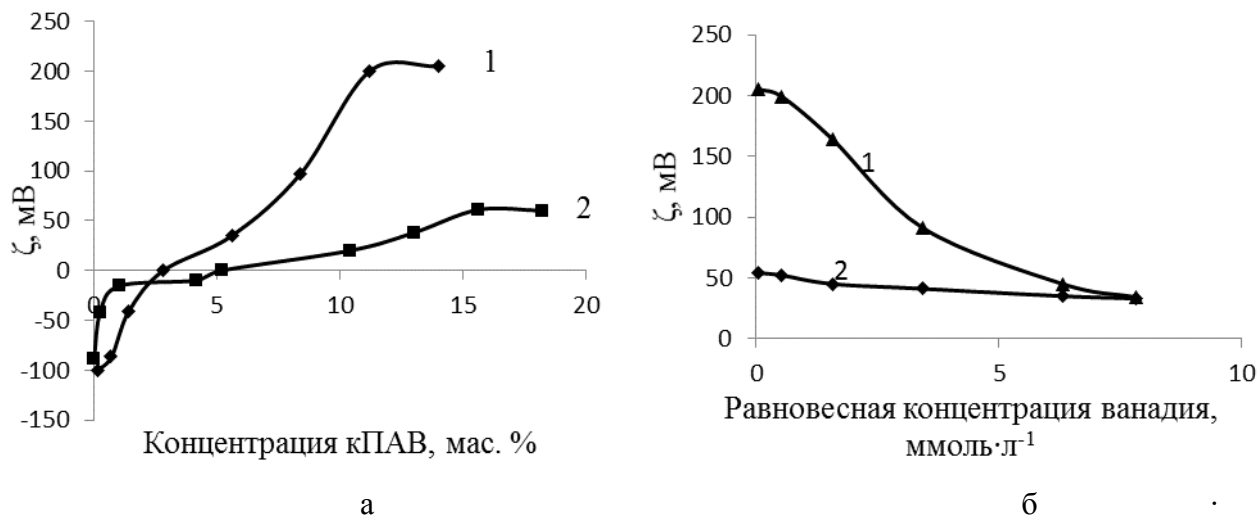


Рисунок 4. а – Зависимость электрокинетического ( $\zeta$ -потенциала) от концентрации КПАВ: 1 – хлорида дидецилдиметиламмония, 2 – хлорида октадециламина; б – зависимость  $\zeta$ -потенциала от концентрации ванадия в растворе

**В третьей главе** представлены закономерности адсорбции и характер взаимодействия оксосоединений ванадия с поверхностью модифицированного ММ.

Достижение высоких величин адсорбции оксоанионов показано на рис. 5. Сравнение величин адсорбции полиоксосоединений V, Mo и W на модифицированном ММ проводили при температуре 298 К и рН 3,4(рис.5.б).

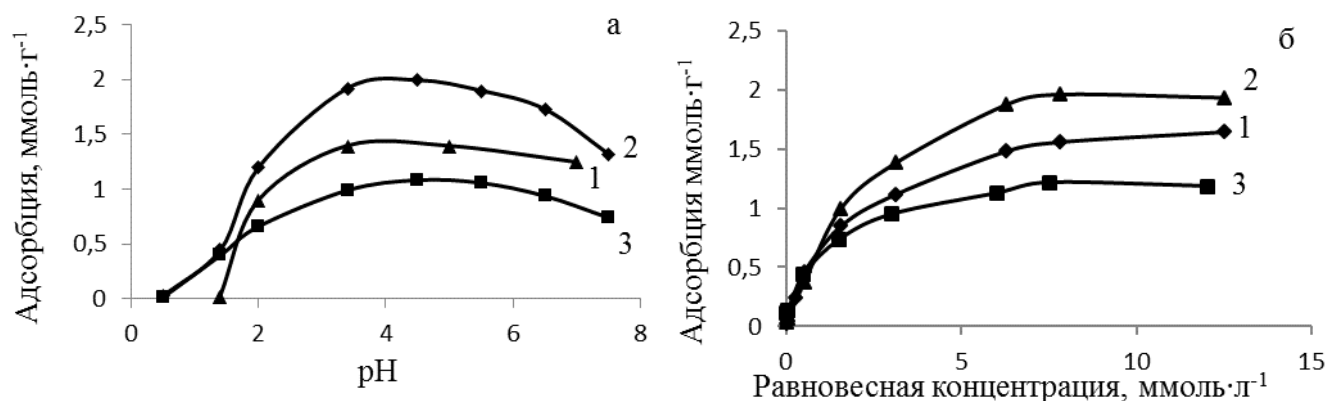


Рисунок 5. а – влияние рН среды на величину предельной емкости 1-ванадия, 2- молибдена, 3- вольфрама. б - изотермы адсорбции 1-ванадия, 2 – молибдена, 3 – вольфрама

Полученные экспериментальные результаты показывают, что наиболее полное извлечение оксоанионов происходит в кислой области значений рН от 3,4 до 4,1. Формы

сорбируемых ионов и концентрации образования полиоксоанионов при оптимальных значениях pH представлены в табл.2. Полученные предельные значения при указанных в табл.3. условиях значительно (в 3-3,5 раза) превышают эти значения для известных анионитов.

Таблица 3 – Сводная таблица предельных значений сорбции модифицированного ММ

Элемент	$A_{\infty}$ при $pH=3,4$ , $ммоль \cdot г^{-1}$	pH – оптимальный для извлечения	Концентрация образования полиоксоаниона, $ммоль \cdot л^{-1}$	Форма сорбируемого иона при оптимальном pH
V	1,65	3,4	$10^{-4}$	Декаванадат-ионы ( $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ , $HV_{10}O_{28}^{5-}$ )
Mo	1,96	3,9	$10^{-4}$	Окта - и гептамолибдат-ионы ( $Mo_8O_{26}^{4-}$ , $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$ )
W	1,21	4,1	$10^{-5}$	Додекавольфрамат-ионы ( $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$ , $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ )

По степени адсорбции оксоанионы могут быть расположены в ряд  $H_2W_{12}O_{40}^{6-} < H_2V_{10}O_{28}^{4-} < H_2Mo_7O_{24}^{4-}$ . Наиболее высокая величина адсорбции характерная для соединений молибдена, по-видимому, связана с его способностью при определенных условиях образовывать наиболее длинноцепочечные полианионы.

Исходя из того, что ответственность за эффективность адсорбции, в первую очередь, несет вводимый в структуру сорбента модификатор, изучали его взаимодействие с оксоанионами в водных растворах. Часть сведений о характере взаимодействия модификатора – хлорида дидецилдиметиламмония с оксо соединениями ванадия, получали из концентрационных диаграмм состояния ПАВ в растворах неиндифферентных электролитов, разработанных ранее проф. Свиридовым В.В.

Рассмотрение диаграмм состояния (рис.6). позволяет судить о химическом составе и границах существования фаз в гетерогенных системах. Кривые 1 на диаграммах характеризуют зависимость критической концентрации мицеллообразования (ККМ) КПАВ от концентрации ванадия в растворе. Они отделяют истинный раствор КПАВ и извлекаемого иона (концентрации ниже кривой 1) от мицеллярно-коллоидного раствора КПАВ (выше кривой 1). Присутствующие в растворе ионы ванадия выполняют роль противоионов, регулирующих толщину диффузной части двойного электрического слоя (ДЭС) мицелл КПАВ. Кривая 2 отделяет мицеллярно-коллоидную фазу от фазы гидрофобного малорастворимого соединения. Выше кривой 2 в растворе существуют только малорастворимые соединения анионов ванадия с КПАВ. Тройная точка (ТТ) диаграммы в которой сходятся обе кривые, характеризует сосуществование трех фаз и оптимальное соотношение концентраций КПАВ и извлекаемого иона, при которых ионы КПАВ максимально связываются с извлекаемыми ионами в малорастворимые соединения. Кроме того, в точке ТТ определяется произведение растворимости (ПР) этих соединений.

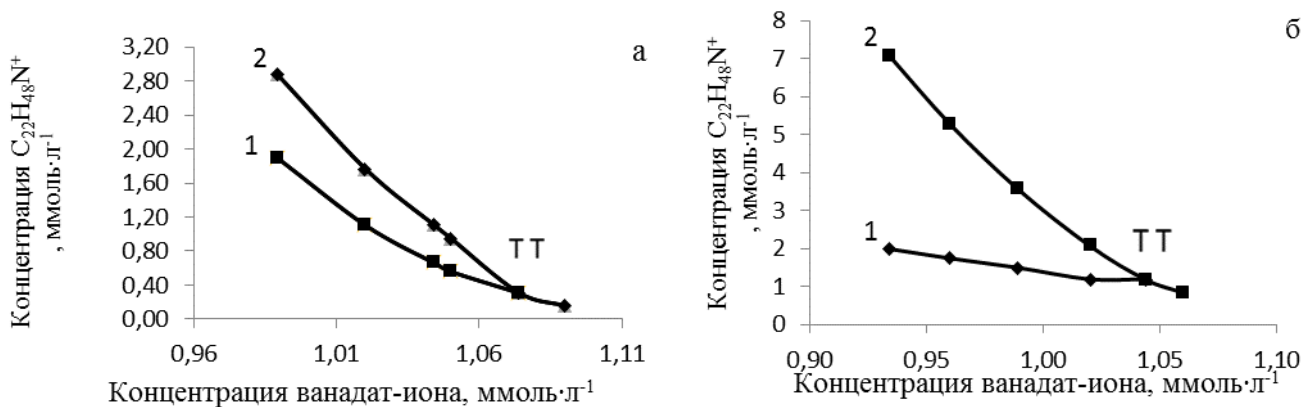


Рисунок 6 – Диаграммы состояния водных растворов дидецилдиметиламмоний хлорида и оксоанионов ванадия: а – при рН=3,4, б– при рН= 7,5

Сравнение диаграмм состояния позволяет сделать следующие выводы. При подкислении раствора от рН 7,5 до 3,4 снижается равновесная концентрация КПАВ в растворе, что связано с более интенсивным взаимодействием противоположно заряженных ионов КПАВ и оксосоединений ванадия. Кроме того, область между кривыми 1 и 2 при рН=3,4 значительно сужается в кислой области, т.е. уменьшается количество мицеллярной фазы КПАВ. Стехиометрическое соотношение КПАВ и оксоаниона ванадия определяется из положения ТТ на диаграмме и соответственно равны для рН=3,4 – 2:1, для рН 7,5 – 3:1. Из этого следует, что по мере увеличения значения рН раствора растет расход КПАВ, требуемый для образования малорастворимого соединения.

Очевидно, что такие же соединения образуются на ММ, модифицированным КПАВ. Эти предположения согласуются с результатами ИК-спектроскопии. Спектры модифицированного ММ, модификатора – КПАВ, КПАВ и оксосоединений ванадия, чистого ММ, модифицированного ММ после сорбции ванадия получены на приборе Nicolet 6700 методом НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения).

На ИК-спектре хлорида дидецилдиметиламмония (см.рис.7 спектр 1) присутствуют два расщипленных пика на  $2851.1$  и  $2917.0$   $cm^{-1}$ , что соответствует валентным колебаниям алифатической С-Н группы. В спектре (см. рис. 7, спектр 2) есть пики соответствующие КПАВ и пики  $760$  и  $530$   $cm^{-1}$ , соответствующие деформационным колебаниям ( $V - O \cdots H$ ) и деформационным колебаниям ( $V - O - V$ ), а также пики  $816$   $cm^{-1}$  и  $959$   $cm^{-1}$ , которые соответствуют вибрационным колебаниям ( $V-O$ ). В ИК-спектре чистого ММ наблюдаются пики в области  $3629.3$ ,  $3425.7$  и  $1036.6$   $cm^{-1}$ , (см. рис.7, спектр 3). Эти пики характерны для колебаний ОН-группы в кристаллической структуре, ОН-гидратной группы и для колебаний соединений кремния соответственно. На ИК-спектре модифицированного монтмориллонита (см. рис.7, спектр 4) присутствуют оба характеристических пика соответствующих кПАВ и монтмориллониту. На спектре (рис 7, спектр 5) по сравнению со спектром(рис. 7, спектр 4) нет новых пиков, следовательно не образовалось новых ковалентных химических связей. Кроме

того, из спектра (рис. 7, спектр 5) ММ с адсорбированными соединениями ванадия следует, что пик с интенсивностью  $985\text{ см}^{-1}$ , принадлежащий соединениям кремния, смещается в более длинноволновую область с интенсивностью  $1006\text{ см}^{-1}$ , что соответствует валентным колебаниям ( $\text{V}=\text{O}$ ). Также наблюдается увеличение интенсивности пика при  $531\text{ см}^{-1}$ , что соответствует деформационными колебаниями ( $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ ).

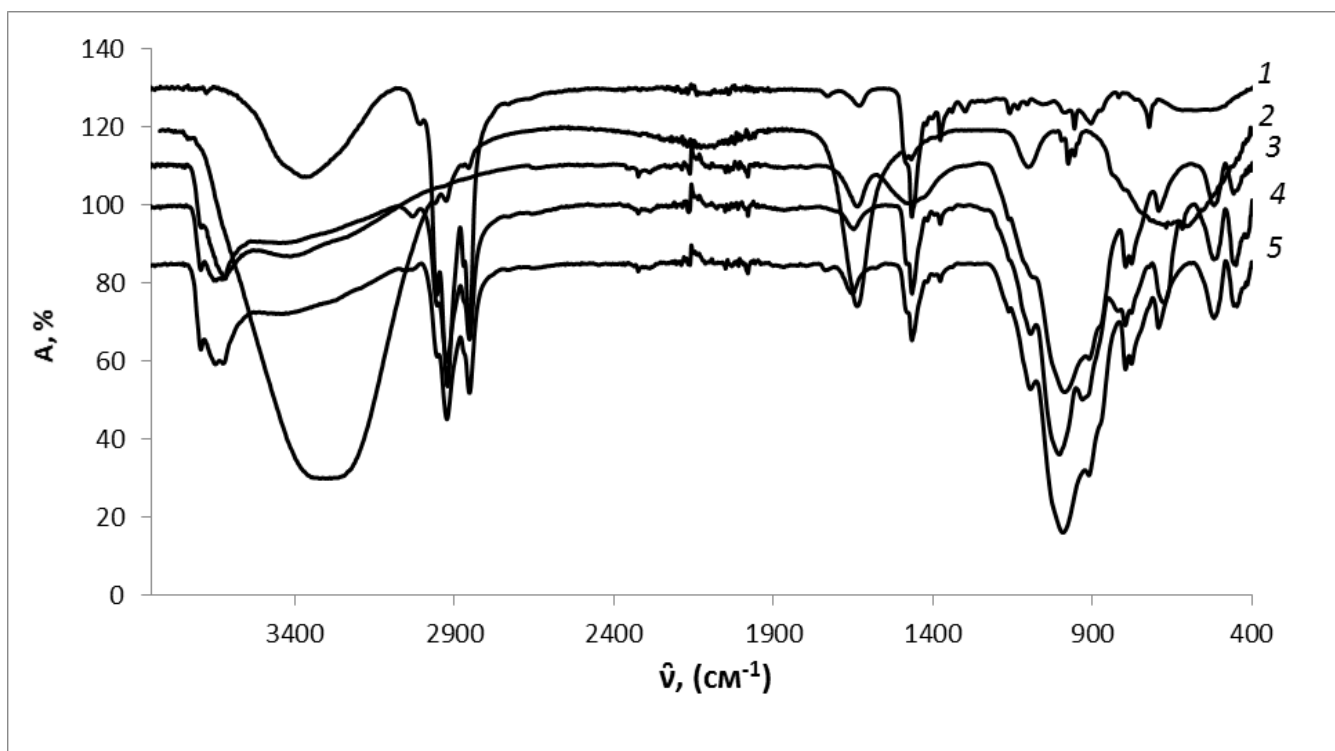
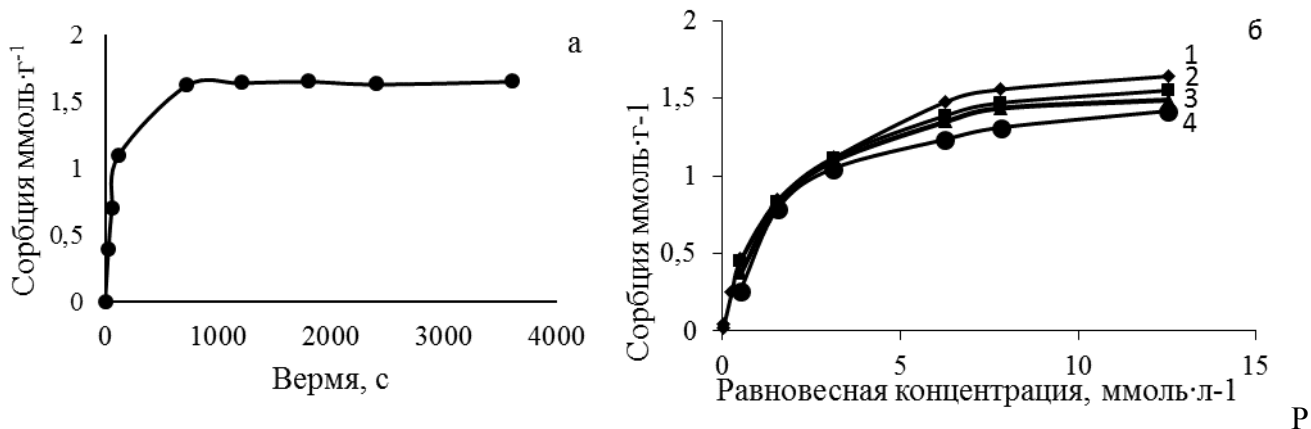


Рисунок 7 - ИК-спектры: 1 –КПАВ, 2- КПАВ с оксоанионом ванадия, 3 –чистого ММ, 4 – модифицированного ММ, 5 - модифицированного ММ после адсорбции оксоанионов ванадия

Спектроскопические исследования позволяют сделать вывод об образовании соединений типа «ионных ассоциатов», поскольку в спектрах не обнаружено новых интенсивных линий, соответствующих химическому взаимодействию.

Выявленный характер взаимодействия оксосоединений ванадия с модифицированной поверхностью ММ подтверждается анализом термодинамических параметров адсорбции. Для их расчета использовали равновесные концентрации, которые устанавливались в течение 15 минут при различных температурах (рис.8).



исунок 8.а – Зависимость сорбции ванадия на модифицированном ММ от времени, б - Зависимость адсорбция ванадии на модифицированном ММ при различных температурах: 1 – 294К; 2 – 313К; 3 – 333К; 4 – 343К

Установлено, что изотермы адсорбции удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра:  $A = A_{\infty} \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}$  где  $K$  – равновесная константа адсорбции,  $A$  – величина адсорбции моль/г,  $A_{\infty}$  – предельная величина адсорбции моль/г,  $C$  – равновесная концентрация адсорбата моль/л.

Расчеты термодинамических параметров проводили в соответствии с термодинамическими уравнениями:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  ;  $\Delta G = -RT \ln K$

Энтальпию процесса  $\Delta H$  определяли из уравнения изобары Вант-Гоффа в интегральном виде:  $\ln K = \frac{\Delta H}{RT} + const$  (в предположении что  $\Delta H$  в указанном интервале температур не изменяется).

Таблица 4 – Термодинамические параметры сорбционного процесса

Термодинамический параметр	Модифицированный бентонит			
Температура, К	294	313	333	343
Предельная адсорбция ммоль·г <sup>-1</sup>	1.65	1.54	1.48	1.42
Константа адсорбции	198	185	168	150
$\Delta G$ , кДж/моль	-22.7	-24.0	-25.3	-25.7
$\Delta H$ , кДж/моль	-4.44			
$T\Delta S$ , Дж/моль·К	18,26	19,56	20,86	21,26

На основании термодинамических параметров процесса, представленных в табл.4 можно сделать следующие выводы. Адсорбция поливанадат-ионов на поверхности ММ протекает самопроизвольно ( $\Delta G < 0$ ). Знак теплового эффекта адсорбции ( $\Delta H < 0$ ) указывает на протекание экзотермического процесса, а величина теплового эффекта соответствует физической адсорбции. На протекание физической адсорбции также указывает слабое взаимодействие

молекул адсорбата с поверхностью адсорбента, что проявляется при регенерации адсорбента солевым раствором.

Кроме того, удалось установить некоторые особенности процесса. Дело в том, что обычно процесс сорбции на жестких (недеформируемых) сорбентах сопровождается уменьшением энтропии ( $\Delta S < 0$ ), что объясняется упорядочением частиц сорбтива на поверхности сорбента. В рассмотренной нами системе величина  $\Delta S > 0$ , что может быть объяснено разупорядочением молекул растворителя и сжатием поверхностных слоев адсорбента. Более того, структурная составляющая  $T\Delta S$  значительно превосходит по своей величине энергетическую составляющую  $\Delta H$  и следовательно определяет эффективность и селективность процесса адсорбции.

**В четвертой главе** описаны технологические методы извлечения оксосоединений ванадия из растворов выщелачивания и хвостовых растворов.

По существующей технологической схеме концентрированный ванадийсодержащий раствор после выщелачивания подкисляют и отправляют на гидролитическое осаждение минеральными кислотами при pH 1,1-1,9 и исходной концентрации раствора не ниже 3 г·л<sup>-1</sup>. В состав твердой фазы при этом, переходят присутствующие в растворе примеси Na, Ca, Mg, Cr, Ti, Si, Mn, Fe, P, S в количестве 2-4 мас.%. Для получения товарного продукта –пентоксида ванадия более высокой степени чистоты требуется дополнительное использование дорогостоящих технологических операций. Другим недостатком этого метода является достаточно высокое содержание (0,4-0,02 г·л<sup>-1</sup>) соединений ванадия в растворах, подлежащих сбросу в окружающую среду. В предложенной технологической схеме эти недостатки устраняются при более высокой чистоте получаемого продукта.

В основу извлечения полиоксосоединений ванадия из концентрированных водных растворов выщелачивания положен метод «микрофлотации», впервые разработанный и реализованный И.А. Каковским для извлечения кобальта из разбавленных водных растворов. Для решения нашей задачи возникла необходимость усовершенствования этого метода за счет использования в процессе микрофлотации коллоидного сорбента-носителя ММ.

На первой стадии извлечения соединений ванадия предпочтение отдано процессу микрофлотации с коллоидным носителем ММ по сравнению с ионно-осадительной флотацией (без носителя). Это обусловлено более высокой скоростью и полнотой извлечения соединений ванадия с модифицированным ММ, связанных с их специфической адсорбцией на твердой фазе, а также с увеличением размера флотируемых частиц (рис.9 а). Кинетика флотации описывается уравнением, аналогичным уравнению первого порядка химической реакции:

$\alpha = 1 - e^{-\kappa t}$ ; где  $\alpha$  – степень извлечения;  $\kappa$  – константа скорости флотации коллоидных частиц. Рассчитанная по уравнению константа скорости флотации с модифицированным ММ



составляет  $9,6 \cdot 10^{-3} \text{c}^{-1}$ , значительно превышающая константу скорости для ионно-осадительной флотации  $2,6 \cdot 10^{-3} \text{c}^{-1}$ .

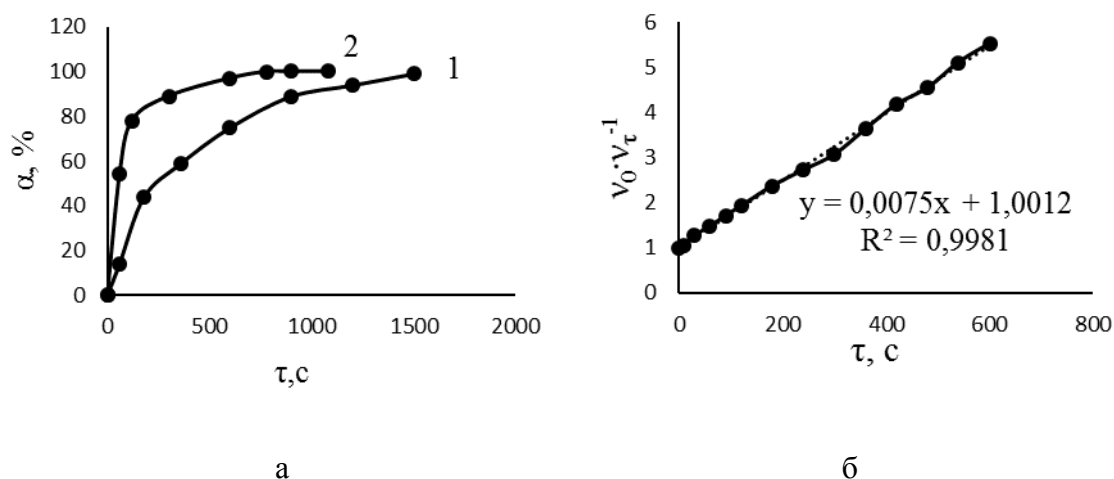


Рисунок 9 – а - Зависимость степени извлечения от времени 1 – для флотации соединений ванадия и КПАВ, 2 – для флотации соединений ванадия и КПАВ с ММ; б- Кинетика коагуляции модифицированного ММ в присутствие коагулирующего иона  $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$

На рис.9 б представлена кинетика коагуляции, приводящая к укрупнению начальных коллоидных частиц. Процесс коагуляции протекает как бимолекулярная реакция и может быть описан уравнением:  $-\frac{dv}{dt} = 8\pi RDv^2$ , где  $v$  – количество частиц,  $t$  – время,  $D$  – коэффициент диффузии,  $R$  – радиус частицы. Константу коагуляции рассчитывали из уравнения:  $K_{\theta}^{\text{эксн}} = \frac{1}{v_0\theta}$ , где  $v_0$  – исходное количество частиц золя, а  $\theta$  - время половинной коагуляции.

Установлено, что экспериментальная константа близка к константе быстрой коагуляции. При этом размеры частиц увеличиваются от 0,1 мкм до 5 мкм. Для сравнения размеры частиц, образующихся при взаимодействии ванадат-соединений с КПАВ составляют 0,4-1 мкм (рис. 10).

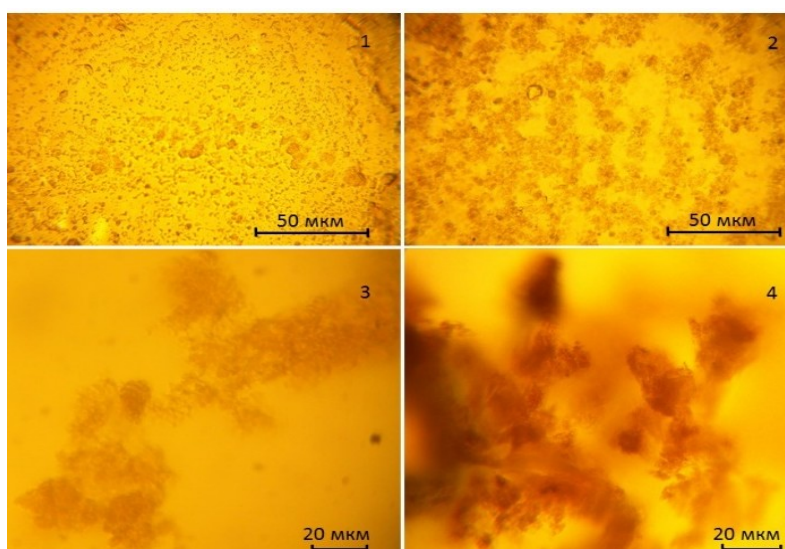


Рисунок 10 - Микрофотографии осадков при ионно-осадительной флотации: 1 – КПАВ с декаванадат ионами; 2 – модифицированного ММ с декаванадат ионами; 3 – КПАВ с декаванадат ионами при большем разрешении; 4 – модифицированного ММ с декаванадат ионами при большем разрешении

Наибольшая степень извлечения ванадия из раствора приходится на рН 3,4 - 4,5, где образуются соединения КПАВ с ионами  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$  и  $HV_{10}O_{28}^{5-}$ . Кроме того, в этой области значений рН наблюдается наиболее высокая степень выделения вещества –  $\alpha$ , меньшая степень перехода раствора в пену –  $\beta$ , и наибольшие коэффициенты концентрирования –  $\gamma$ . (табл. 5).

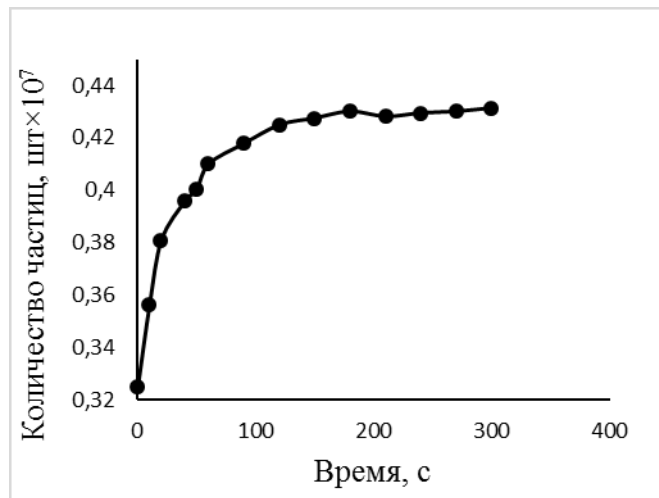


Рисунок 11 – Зависимость количества частиц от времени при пептизации ММ

После завершения процесса коагуляции ММ представлял собой рыхлый хлопьевидный осадок, который при перемешивании быстро оседал. При введении к скоагулированному ММ раствора хлорида аммония с концентрацией  $0,1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ , и небольшого количества КПАВ (1 мас. % от массы ММ), при интенсивном перемешивании ( $200\text{-}300 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$ ) в течение 30 минут, происходило его диспергирование (пептизация) до прежних размеров частиц с восстановлением первоначальных адсорбционных свойств. На рис. 11 приведена зависимость количества частиц от времени при пептизации ММ, из которой видно, что количество частиц восстанавливается практически до исходного значения.

Наличие у модифицированного ММ склонности к обратимой коагуляции позволяет многократно использовать адсорбент и осуществлять большое количество циклов «адсорбция / регенерация».

После стадии флотации и выделения ванадия из флотопродукта проводили гидролитическое осаждение малорастворимых ванадиевых поликислот. При этом в растворе остается по литературным и экспериментальным данным ОАО «ЧМЗ» от  $0,2$  до  $0,5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$  ванадия.

В связи с этим, наряду с микрофлотационным извлечением оксосоединений ванадия, изучали адсорбцию ванадия из разбавленных (хвостовых) растворов на пористой загрузке с модифицированным ММ, исследованным ранее, в качестве коллоидного носителя. Пористая загрузка представляла собой набухшую сульфатную целлюлозу, стабилизированную полиакриламидом, в фазе которой прочно закреплялись частицы ММ. Для определения объемной емкости модифицированного ММ изучали зависимость равновесной концентрации ванадия от объема раствора, пропущенного через загрузку (рис. 12 а.). Полная обменная емкость

(ПОЕ) при адсорбции ванадия на сульфатной целлюлозе с модифицированным ММ составила  $235,7 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ , динамическая обменная емкость (ДОЕ) -  $119,3 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ , статическая обменная емкость (СОЕ) -  $116,4$ . После насыщения всего объема адсорбента проводили десорбцию полиоксоанионов ванадия раствором хлорида аммония (рис. 12 б).

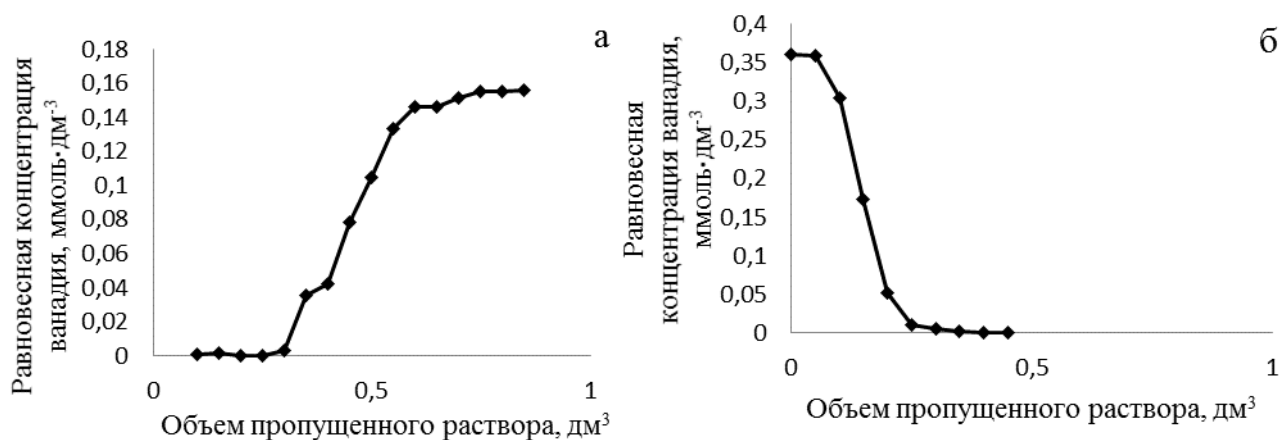


Рисунок 12 – Зависимость концентрации ванадия от объема раствора прошедшего через загрузку: а – при адсорбции полиоксоанионов ванадия, б – при десорбции полиоксоанионов ванадия

Основными преимуществами адсорбции на загрузке с коллоидным носителем по сравнению с известными анионитами, являются: возможность увеличения линейной скорости потока через загрузку до  $10 \text{ м}\cdot\text{ч}^{-1}$  (что в условиях эксперимента соответствует объемной скорости потока  $0,6 \text{ дм}^3\cdot\text{ч}^{-1}$ ) ( $5 \text{ м}\cdot\text{ч}^{-1}$  для анионитов), увеличение сорбционной емкости более чем в 2 раза, повышение концентрации ванадия в промывном растворе более чем в 3 раза, по сравнению с анионообменными смолами.

Метод адсорбции на загрузке с коллоидным носителем оправдано использовать при концентрации ванадия  $0,5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ , остаточная концентрация после адсорбции составляла не более  $0,05 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ , что ниже установленных норм по сбросу в открытые водоемы. (ПДК =  $0,1 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ ). ПОЕ модифицированного ММ практически в 2,5 раза выше чем ПОЕ анионообменных смол (для анионообменной смолы АК-22 ПОЕ =  $100 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$  для модифицированного ММ ПОЕ =  $236 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$ ).

Оптимальные режимы адсорбции при постоянных, ранее выявленных характеристиках процесса (значение pH, массовое количество ММ в загрузке), определяли из треугольной диаграммы зависимости концентрации модификатора от скорости потока через загрузку и ПОЕ (рис.13 ).

Уравнение плоскости (3), отображает зависимость ПОЕ от концентрации модификатора и скорости потока через загрузку с инертным носителем, для концентрации КПАВ более 5 мас. % :

$$Y = 146.3 + 12,5X_1 - 40.3X_2 \quad (3)$$

Где Y – ПОЕ,  $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$ , X1 – концентрация модификатора – КПАВ, масс %, X2 – скорость потока,  $\text{дм}^3\cdot\text{ч}^{-1}$

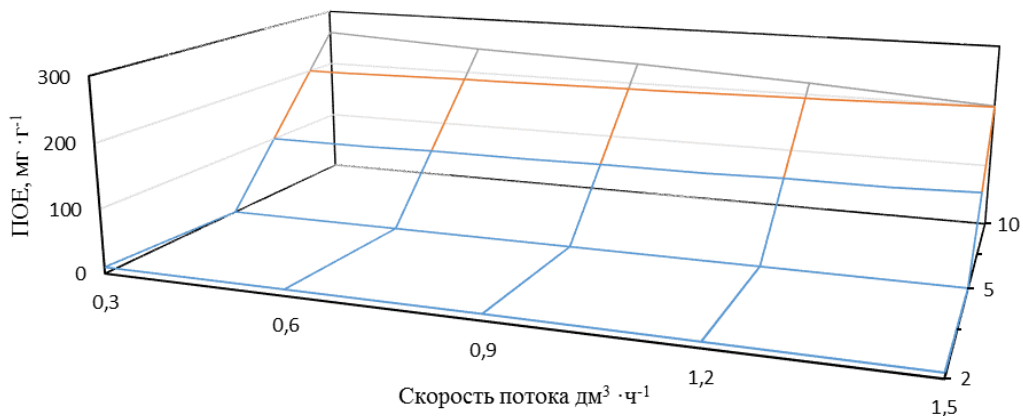


Рисунок 13 – Триангулярная диаграмма, отображающая зависимость ПОЕ от концентрации КПАВ и скорости потока для варианта адсорбции на загрузке из сульфатной целлюлозы с модифицированным ММ

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

Было установлено, что ПОЕ адсорбента снижается со временем по мере увеличения числа циклов адсорбции - регенерации (8-10% от исходного). Экспериментальные исследования показали, что восстановление обменной емкости может быть осуществлено за счет периодической подпитки адсорбционной загрузки разбавленным раствором КПАВ при его прокачке через загрузку в течение 20-30 минут. (рис.14). К таким же результатам приводит подпитка коллоидного носителя при осуществлении процесса микрофлотации. Выявленный нами эффект «подзарядки» адсорбента позволяет использовать его длительное время (ориентировочно в течение года) без замены.

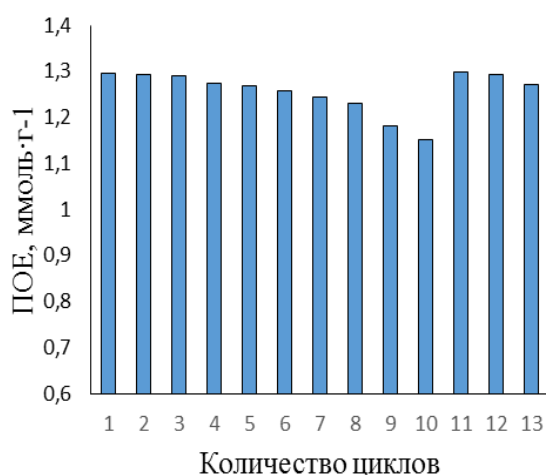


Рисунок 14 – зависимость ПОЕ коллоидного носителя от числа циклов адсорбции – регенерации при подпитке модификатором после 10ого цикла

Регенерацию адсорбента после адсорбции ванадия проводили раствором хлорида аммония с концентрацией  $100 \text{ г·л}^{-1}$ . Полученный концентрированный раствор подвергали гидролитическому осаждению ванадия в виде малорастворимых поликислот.

Очищенные от ванадия растворы направляли на озонирование и адсорбционную очистку для выделения оставшихся примесей перед сбросом в природную среду.

**В пятой главе** описана принципиальная технологическая схема извлечения соединений ванадия из растворов и проведен анализ конечного продукта - пентоксида ванадия.

Фазовый состав пентоксида ванадия определяли на приборе Bruker AXS Advance, Cu-K $\alpha$  (рис. 15). Результаты анализа показали, что сопутствующие примеси в виде катионов меди, никеля, магния, цинка, железа, кальция и др. не переходят в состав конечного продукта вследствие высокой селективности процессов извлечения. Единственным сопутствующим компонентом, переходящим в небольшом количестве (менее 1 мас. %) в продукт, является марганец. Таким образом, продукт обжига содержал фазы V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(95%) и MnV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(5%), а чистота конечного продукта в пересчете на пентоксид ванадия составила 99,01%. Полученный конечный продукт соответствует категории «ч» и может быть использован при получении титановых сплавов и легирующих добавок.

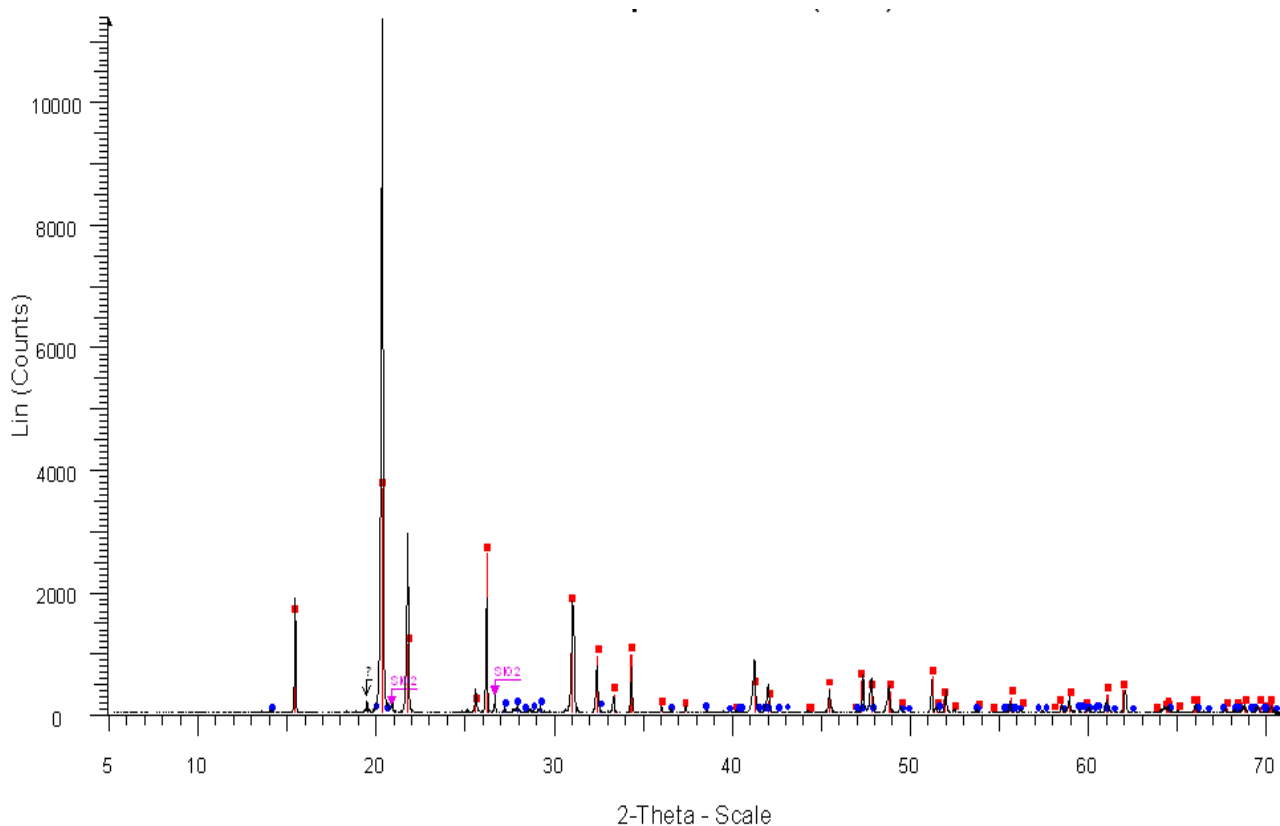


Рисунок 15 – Рентгенограмма пентоксида ванадия, полученного из жидкого полупродукта ОАО «ЧусМЗ»

При извлечении ванадия из раствора после двухстадийного кислотного выщелачивания из содовой шихты, полученной из шлака ОАО «НТМК», конечный продукт - пентоксид ванадия содержал также в основном примесь марганца. По этой причине дополнительно исследовали влияние марганца на извлечение ванадия из модельных растворов и состав конечного продукта. Составы конечных продуктов, полученных из шлака ОАО «НТМК» и из модельных растворов приведены в табл. 6. Установлено, что увеличение концентрации марганца с 4 до 10 г·л<sup>-1</sup>, практически не влияет на полноту извлечения ванадия и чистоту конечного продукта.

Таблица 6 – Состав пентоксида ванадия, полученного изученными методами

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

Общая технологическая схема извлечения ванадия из растворов выщелачивания содовой шихты и хвостовых растворов приведена на рис. 16.



Рисунок 16 – Принципиальная схема извлечения соединений ванадия из технологических растворов

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

Проведены предварительные расчеты затрат на получение пентоксида ванадия предложенными методами в сравнении с известными технологиями. Технология получения

пентоксида ванадия с модифицированным ММ высокой чистоты (более 99 мас.%) позволяет увеличить рентабельность производства на 38,5 % за счет снижения затрат на многократную перекристаллизацию, связанную с достижением той же степени чистоты по существующей технологии. В расчете рентабельности производства не учитывали возможность получения прибыли при выделении марганца.

### **Заключение**

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

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

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

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

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

6. Установлена возможность многократного использования коллоидного носителя ММ за счет его периодической подпитки модификатором при использовании разработанных методов.

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

8. Показана возможность, получения диоксида марганца (наряду с пентоксидом ванадия) на стадии очистки хвостовых растворов.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

*Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:*

1. Ординарцев, Д.П. Сорбционное извлечение ванадия из кислых растворов. / Д.П. Ординарцев, А.В. Свиридов, С.С. Набойченко, В.В. Свиридов // Бутлеровские сообщения. – 2016. - Т 45. - № 2. - С. 22-28. (0,6 п.л. / 0,2 п.л.).
2. Ординарцев, Д.П. Термодинамическое описание процесса сорбции ванадия на углеродсодержащем сорбенте / Д.П. Ординарцев, А.В. Свиридов, В.В. Свиридов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16. - №2. - С. 14-20. (0,62 п.л. / 0,2 п.л.).
3. Свиридов А.В., Ординарцев Д.П., Свиридов В.В. Микрофлотационное извлечение ванадия из кислых растворов / А.В. Свиридов, Д.П. Ординарцев, В.В. Свиридов // Цветные металлы. – 2017. – № 2. – С. 20-24. (0,4 п.л. / 0,15 п.л.).
4. Ordinarstsev D.P. A procedure for Preparing Vanadium Pentoxide of Improved Quality / D.P. Ordinarstsev, A.V. Sviridov, V.V. Sviridov // Russian Journal of Applied Chemistry. 2014. - Vol. 87. - No. 11. - P. 1773-1776. (0,3 п.л. / 0,1 п.л.).
5. Ординарцев, Д.П. Сорбционное извлечение соединений ванадия из кислых растворов высокодисперсным модифицированным алюмосиликатом / Д.П. Ординарцев, А.В. Свиридов, С.С. Набойченко, В.В. Юрченко // Metallurg. – 2017. - № 10. - С. 79-82 (0,3 п.л. / 0,1 п.л.).

*Патент на изобретение:*

6. Способ получения пентоксида ванадия из ванадийсодержащего шлака: пат. 2515154 Рос. Федерации: МПК<sup>51</sup> С 22 В 34/22 / Свиридов А.В., Ординарцев Д.П., Свиридов В.В., Юрьев Ю.Л.; заявитель и патентообладатель Свиридов А.В., Ординарцев Д.П., Свиридов В.В., Юрьев Ю.Л. - № 2012145321/02, заявл. 24.10.2014. опубл. 10.05.2014. Бюл. №13. – 7 с.

*Тезисы докладов:*

7. Ordinarstsev D.P. Technique of waste water treatment in terms of vanadium with subsequent recovery of pure vanadium pentoxide / D.P. Ordinarstsev // Materials of the XII International scientific-practical Symposium and exhibition "Clean water of Russia". – Yekaterinburg, 2013. - P. 484. (0,1 п.л. / 0,1 п.л.).
8. Ординарцев Д.П. Технология очистки сточной воды от ванадия с последующим извлечением пятиоксида ванадия в чистом виде / Д.П. Ординарцев // Eurasia Green: Международный конкурс научно-исследовательских проектов молодых ученых и студентов. Изд-во Урал. гос. экон. ун-та. - Екатеринбург, 2013. – № 87. - С.65-66. (0,07 п.л. / 0,07 п.л.).
9. Ординарцев Д.П. Технология очистки сточной воды от ванадия с последующим извлечением пентоксида ванадия / Д.П. Ординарцев, А.В. Свиридов, В.В. Свиридов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: сб. тезисов докладов XXIII Российской молодежной научной конференции. – Екатеринбург, 2013. - С. 187-188. (0,1 п.л. / 0,03 п.л.).

*Другие публикации:*

10. Ординарцев Д.П. Селективное извлечение ванадия из сточной воды с последующим получением мелкодисперсного порошка пентоксида ванадия / Д.П. Ординарцев, А.В. Свиридов, В.В. Свиридов // Производственно-технический и научно-практический журнал «Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение». - М.: Орион, 2014. - Т1. - №73. - С.24-29. (0,5 п.л. / 0,2 п.л.).