

### Engineering Journal of Satbayev University

Volume 146 (2024), Issue 1, 15-22

https://doi.org/10.51301/ejsu.2024.i1.03

# Review of methods for processing ore vanadium-containing raw materials

T.A. Chepushtanova<sup>1</sup>, S.B. Yulussov<sup>1</sup>, O.S. Baigenzhenov<sup>1</sup>, A.T. Khabiyev<sup>1</sup>, Y.S. Merkibayev<sup>1\*</sup>, B. Mishra<sup>2</sup>

Abstract. The article discusses the methods of processing vanadium-containing raw materials, including methods of presintering and leaching of raw materials, extraction and precipitation of vanadium-containing solutions. In addition, the specific methods used for each type of vanadium-containing raw materials are described, with a description of their advantages and limitations. The article also briefly analyzes a number of the main influencing factors and mechanisms of various processes. Some research prospects are proposed to improve the methods of vanadium concentration from vanadium-containing raw materials. The article considers the potential of extraction and processing of vanadium-containing black shale ore, as well as vanadium-containing titanomagnetite ores. Spent vanadium catalysts used in petrochemical processes can be a potential source for vanadium extraction. In addition, vanadium-containing bauxite raw materials, oil and steel production slags can be promising raw materials for further extraction of vanadium. The article presents methods for processing vanadium-containing raw materials, including methods of pre-sintering and leaching of raw materials, extraction and precipitation of vanadium-containing solutions. In addition, the specific methods used for each type of vanadium-containing raw materials are described, with a description of their advantages and limitations. The article also examines the potential of extraction and processing of vanadium-containing black shale ore, vanadium-containing titanomagnetite ores as a potential source for vanadium extraction. Vanadium-containing bauxite raw materials and steelmaking slags can also be promising raw materials for further extraction of vanadium.

Keywords: vanadium-containing raw materials, black shale ore, titanium magnetite ores, leaching, sintering.

### 1. Введение

Ванадий является переходным металлом и важнейшим элементом, широко применяемым в различных отраслях промышленности, включая производство стали [1], накопление энергии [2] и катализ [3]. Его уникальные свойства, такие как высокая прочность, отличная коррозионная стойкость и способность образовывать стабильные соединения, делают его незаменимым в этих отраслях [4]. Цель данного обзора - анализ и систематизация существующих методов переработки ванадийсодержащих руд, выявление их достоинств и недостатков. Рассмотрены как традиционные пиро- и гидрометаллургические схемы, так и современные комбинированные технологии, включающие окислительный обжиг, выщелачивание и экстракционное извлечение ценных компонентов. Особое внимание уделено инновационным решениям, позволяющим повысить степень извлечения ванадия и снизить экологическую нагрузку производства. Проведенный анализ методов переработки позволит оптимизировать существующие и разработать новые ресурсосберегающие технологии комплексной переработки ванадийсодержащего сырья. Вследствие этого в последние годы значительное внимание уделяется добыче и переработке ванадия из различных источников.

Ввиду того, что спрос на ванадий продолжает расти, эффективная переработка ванадиевых руд и промышленных отходов приобретает первостепенное значение для обеспечения устойчивой цепочки поставок этого важного ресурса.

Далее на рисунке 1 представлена схема извлечения ванадия из ванадийсодержащего сырья и перервода его в оксид ванадия [5-13], состоящая из четырех стадий, таких как обжиг, выщелачивание, извлечение и прокаливание. Для каждой из стадий представлены процессы, нобходимые для реализации данных стадий.

Ванадий может быть извлечен из руд и материалов с помощью пирометаллургических процессов [14]. Один из распространенных методов известен как процесс спекания-выщелачивания. В этом процессе руду или материал сначала спекают при высоких температурах для превращения минералов ванадия в водорастворимые соединения. Затем обожженный материал выщелачивают соответствующим раствором для растворения соединений ванадия. Полученный раствор подвергается дальнейшей переработке для удаления примесей и извлечения ванадия. Это может включать осаждение, фильтрацию и другие методы разделения. В конечном итоге ванадий получают в виде соединения высокой чистоты, например, оксида ванадия (V) [15, 16].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Worcester Polytechnic Institute, Worcester, USA

<sup>\*</sup>Corresponding author: <u>y.merkibayev@satbayev.university</u>



Рисунок 1. Схема извлечения ванадия из ванадийсодержащего сырья и перервода его в оксид ванадия (V)

### 2. Переработка черносланцевых руд

## 2.1. Методы извлечения ванадия из черносланцевых руд с использованием кислотных технологий

Метод кислотного выщелачивания (рисунок 2) широко используется при извлечении ценных металлов из черносланцевых руд [17]. Данный метод включает в себя стадии обжига ванадийсодержащего сланца, водное выщелание и фильтрацию полученного продукта после обжига, кристаллизацию квасцов и их фильтрацию, восстановаление Fe(III) и регулирование рН водного раствора, экстракцию растворителями ванадийсодержащих ценных продуктов, а также стадию очистки.



Рисунок 2. Схема извлечения ванадия из ванадийсодержащего сырья и перевода его в оксид ванадия (IV)

Черносланцевые руды представляют собой осадочные породы, содержащие высокие концентрации различных минералов, включая неблагородные металлы, драгоценные металлы и редкоземельные элементы [18]. В этом методе используются сильные кислоты для растворения и извлечения этих ценных металлов из руды. Принцип работы заключается в том, что кислота (чаще

всего серная или соляная) реагирует с минералами, образуя растворимые соли. Это позволяет отделить ценные металлы от нежелательных компонентов.

Первым этапом процесса кислотного выщелачивания является подготовка руды. Черносланцевую руду подвергают дроблению и измельчают на мелкие частицы, чтобы увеличить площадь поверхности для лучшего контакта с кислотой. За этим следует ряд этапов предварительной обработки, таких как обжиг или спекание, для удаления примесей или органических веществ, которые могут помешать процессу выщелачивания.

После спекания материал подвергают процессу кислотного выщелачивания. Серная кислота является наиболее часто используемой кислотой для этой цели изза ее доступности и эффективности при растворении широкого спектра металлов. Кислоту обычно добавляют в руду контролируемым образом, чтобы обеспечить эффективное выщелачивание при минимальном расходе кислоты.

В процессе выщелачивания кислота вступает в реакцию с минералами, содержащимися в руде, растворяя ценные металлы и переводя их в раствор. Условия выщелачивания, такие как температура, давление и концентрация кислоты, тщательно контролируются для оптимизации эффективности процесса выщелачивания. Повышение температуры и концентрации кислоты может улучшить кинетику растворения, но чрезмерно высокая температура и добавление кислоты могут привести к нежелательным побочным реакциям или образованию нерастворимых соединений.

Раствор после выщелачивания содержит растворенные металлы и отделяется от оставшегося твердого остатка с помощью ряда методов разделения твердого вещества и жидкости, таких как фильтрация или осаждение. Твердый остаток, также известный как осадок выщелачивания или хвосты, все еще может содержать следы ценных металлов и может быть подвергнут дальнейшей переработке для извлечения оставшихся металлов.

После проведения процесса кислотного выщелачивания необходимо извлечь ценные растворенные металлы из раствора, полученного после выщелачивания. Обычно это достигается с помощью методов сорбции, осаждения или экстракции растворителем [19]. Осаждение включает добавление подходящего реагента к раствору для выщелачивания, в результате чего металлы образуют нерастворимые осадки, которые можно легко отделить. Экстракция растворителем, с другой стороны, предполагает использование органического растворителя, который избирательно извлекает нужные металлы из раствора для выщелачивания.

Далее извлеченные металлы могут быть дополнительно очищены и переработаны для получения конечного продукта. В зависимости от требований к очистке металлов, могут потребоваться дополнительные стадии рафинирования, такие как электролиз или плавка. Эти этапы направлены на удаление примесей и повышение чистоты и качества конечного металлсодержащего продукта.

Метод кислотного выщелачивания обладает рядом преимуществ при переработке черносланцевых руд [20]. Во-первых, это позволяет извлекать из руды широкий спектр ценных металлов, включая неблагородные металлы, такие как медь и цинк, драгоценные металлы, такие как золото и серебро, и редкоземельные элементы. Это

делает его универсальным и экономически целесообразным методом извлечения множества металлов из одного источника руды.

Во-вторых, процесс кислотного выщелачивания относительно прост и прямолинеен, требует минимального оборудования и инфраструктуры по сравнению с другими методами экстракции, что делает его экономически эффективным вариантом как для мелкомасштабных, так и для крупномасштабных операций по добыче полезных ископаемых.

Более того, метод кислотного выщелачивания является экологически чистым по сравнению с традиционными методами добычи полезных ископаемых. Это уменьшает необходимость в масштабных операциях по добыче полезных ископаемых, которые могут нанести значительный ущерб окружающей среде и нарушить ее покой. Кроме того, использование кислот в процессе выщелачивания может быть оптимизировано для минимизации потребления кислоты и образования отходов. Однако метод кислотного выщелачивания также имеет некоторые ограничения и проблемы. Одной из основных проблем является наличие в руде примесей, таких как органическое вещество или тугоплавкие минералы, которые могут препятствовать процессу выщелачивания и снижать общую эффективность извлечения. Для удаления этих примесей и улучшения эффективности выщелачивания часто необходимы этапы предварительной обработки, такие как обжиг или спекание.

Метод кислотного выщелачивания предлагает экономически эффективный и экологически чистый подход к извлечению ценных металлов из этих сложных руд или материалов. Благодаря постоянному совершенствованию технологий и оптимизации технологических процессов метод кислотного выщелачивания продолжает оставаться многообещающим вариантом для горнодобывающей и металлургической промышленности.

## 2.2. Методы извлечения ванадия из черносланцевых руд с использованием щелочных технологий

Черносланцевые руды являются одним из важнейших источников ванадия в мире. По оценкам экспертов, на их долю приходится 35-40% от общемировой добычи ванадия [21]. Ванадий в данных рудах присутствует преимущественно в виде тонкодисперсных (размер частиц менее  $0,1\,$  мм) вкраплений минералов ванадинита  $Pb_5(VO_4)_3Cl$  и роскоелита  $KV_2O_4$  в тонкозернистой сланцевой породе [22]. Высокая дисперсность ценного компонента, его плотная ассоциация с вмещающей породой значительно осложняют процесс извлечения ванадия из черных сланцев традиционными методами обогащения гравитационными, магнитной сепарацией, флотацией.

Для эффективного извлечения ванадия из подобного труднообогатимого сырья широко используются гидрометаллургические щелочные технологии, основанные на химическом разложении (вскрытии) сырья в щелочных растворах с переводом ванадия в раствор и последующим его выделением [23].

Наиболее распространен способ обработки черносланцевой руды растворами гидроксида натрия или кальция при температуре 90-95°С, давлении 1.2-1.5 МПа и продолжительности процесса 1-2 часа [24]. Достоинствами данного подхода являются высокая (до 95%) степень извлечения ванадия из руды и относительная простота технологической схемы процесса. Однако метод обладает существенным недостатком - образованием большого количества жидких щелочных отходов, содержащих до 2-3 г/л  $V_2O_5$ . Это требует применения дорогостоящих методов очистки стоков и регенерации щелочи.

Альтернативой химическому выщелачиванию служит бактериальное выщелачивание с использованием щелочеобразующих хемолитоавтотрофных бактерий, окисляющих соединения серы с образованием сульфат-иона и щелочи [25]. Преимуществами данного подхода являются экологичность и возможность переработки бедных руд. Ограничения метода - низкие скорости процесса и необходимость тщательного контроля параметров культивирования микроорганизмов.

Таким образом, применение щелочных технологий позволяет кардинально повысить степень извлечения ванадия из труднообогатимых черносланцевых руд по сравнению с традиционными методами. Дальнейшее развитие методов должно быть направлено на снижение расхода дорогостоящих химических реагентов, минимизацию образования жидких отходов, повышение скорости процессов и снижение их себестоимости.

Процесс щелочного выщелачивания включает использование щелочных растворов, обычно гидроксида натрия (NaOH) или гидроксида аммония (NH<sub>4</sub>OH), для растворения металлов, присутствующих в руде. Выщелачивание обычно проводят при повышенных температурах и давлениях для улучшения кинетики растворения. Щелочной раствор действует как выщелачивающий агент, разрушая минеральную структуру и высвобождая металлы в раствор [26].

Одним из ключевых преимуществ метода щелочного выщелачивания является его способность избирательно растворять определенные металлы, оставляя другие в первоначальной матрице. Такая селективность достигается за счет регулирования рН и состава выщелачивающего раствора. В случае черносланцевых руд метод щелочного выщелачивания может быть использован для выборочного извлечения ценных металлов, таких как ванадий, уран и РЗЭ, оставляя в остатке соединения с нежелательными элементами, таких как железо и кремний.

На процесс щелочного выщелачивания влияют несколько факторов, включая размер частиц руды, концентрация выщелачивающего раствора, время выщелачивания, а также температура и давление. Размер частиц руды или исходного материала играет решающую роль в определении эффективности выщелачивания, поскольку более мелкие частицы обеспечивают большую площадь поверхности для контакта выщелачивающего раствора с рудой. Концентрация выщелачивающего раствора влияет на скорость растворения металла, причем более высокие концентрации могут приводятести к более быстрой кинетике выщелачивания. Время выщелачивания, температура и давление могут быть оптимизированы для достижения желаемого извлечения металла при минимальном потреблении реагентов и энергии [27].

В дополнение к параметрам выщелачивания, на метод щелочного выщелачивания также влияет минералогический состав руды. Присутствие сульфидных минералов может существенно повлиять на процесс выщелачивания. Эти минералы могут вступать в реакцию со щелочным раствором, что приводит к расходу реагентов и образованию нежелательных побочных продуктов. Та-

ким образом, для успешного внедрения метода щелочного выщелачивания необходимо глубокое понимание минералогии исходной руды и материала.

Метод щелочного выщелачивания успешно применяется к различным черносланцевым рудам по всему миру. В нескольких исследованиях сообщалось о высоком извлечении металлов с использованием этого метода. Например, в исследование, проведенном на черносланцевой руде месторождения Цехштайн в Польше показано, что извлечение ванадия достигает 90% при использовании гидроксида натрия в качестве раствора для выщелачивания. В другом исследовании, проведенном на черносланцевой руде месторождения Купфершифер в Германии, было достигнуто извлечение ванадия более чем на 95% с использованием гидроксида аммония в качестве раствора для выщелачивания [28].

Помимо извлечения металла, метод щелочного выщелачивания также обладает преимуществом - экологической устойчивости. Благодаря избирательному извлечению металлов из руды этот метод снижает потребность в традиционных методах добычи и переработки полезных ископаемых, которые часто приводят к образованию большого количества отходов и оказывают значительное воздействие на окружающую среду. Кроме того, метод щелочного выщелачивания также можно комбинировать с другими методами - экстракции, такими как экстракция растворителем и электролиз, для дальнейшего повышения эффективности извлечения металла и минимизации воздействия на окружающую среду.

Как было показано, метод щелочного выщелачивания является очень важным при переработке черносланцевых руд. Он обладает преимуществами — селективное извлечение металлов, высокий выход металла и экологическая устойчивость. Однако успешное внедрение метода щелочного выщелачивания требует тщательного понимания минералогии руды и оптимизации параметров выщелачивания. Дальнейшие исследования и разработки в этой области необходимы для повышения эффективности и рентабельности метода щелочного выщелачивания при переработке черносланцевых руд.

## 2.3. Методы извлечения ванадия из ванадийсодержащих магнетитовых руд

Ванадийсодержащие магнетитовые руды являются одним из основных промышленных источников ванадия в мире. По различным оценкам, на их долю приходится от 30 до 40% от общемировой добычи этого ценного металла [29]. Ванадий в данных рудах присутствует главным образом в виде изоморфной примеси, замещающей железо в кристаллической решетке магнетита -  $Fe_3(V,Fe)_2O_4$ . Типичные содержания  $V_2O_5$  в промышленных ванадийсодержащих магнетитовых рудах составляют 0.5-1.5% [30].

Традиционно для извлечения ванадия из подобных руд применяется пирометаллургическая схема, включающая обжиг руды при температуре 1200-1300°С с получением чугуна, содержащего основную часть железа, и шлака, в котором концентрируется ванадий. Из шлака ванадий затем извлекают различными способами [31]. Основным недостатком этой технологии являются относительно невысокие (50-70%) показатели извлечения ванадия в шлак, а также значительные потери ванадия с чугуном (до 30%).

Более эффективным способом извлечения ванадия из магнетитовых руд может служить гидрометаллургический процесс - селективное выщелачивание ванадия растворами серной кислоты непосредственно из руды с последующим осаждением ванадия из растворов в виде пятиокиси  $V_2O_5$  [32]. Достоинствами данного подхода являются более высокая (до 95%) степень извлечения ванадия из сырья и экологичность. Основным недостатком выступает высокая стоимость серной кислоты, что делает процесс дорогостоящим.

Наиболее эффективным решением представляются комбинированные схемы, сочетающие преимущества пиро- и гидрометаллургии. Они включают окислительный обжиг руды, кислотное выщелачивание обожжённого продукта и экстракционное извлечение ванадия из растворов [33]. Применение таких комплексных технологий позволяет достичь практически полного (до 98%) извлечения ванадия из ванадийсодержащих магнетитовых руд.

Таким образом, переработка данного типа сырья может эффективно осуществляться как пирометаллургическими, так и гидрометаллургическими методами. Однако наибольшую эффективность демонстрируют комбинированные схемы, интегрирующие преимущества обоих подходов.

Переработка ванадийсодержащих магнетитовых руд (рисунок 3) представляет собой сложную и многоступенчатую процедуру, которая включает в себя различные методы и технологии, такие как дробление исходного сырья, измельчение и магнитную сепарацию полученного продукта, обжиг последующего продукта с солями, выщелачивание водой, удаление кремнезема, осаждение метаванадата аммония с полседующим прокаливанием с получением оксида ванадия (IV). Эти руды обычно содержат значительное количество железа и ванадия, что делает их ценными ресурсами для производства стали и других сплавов. Извлечение ванадия из этих руд включает в себя несколько стадий, включая дробление, измельчение, магнитную сепарацию и плавку [34, 35].



Рисунок 3. Схема извлечения ванадия из титаномагнетитов и перервода его в оксид ванадия (IV)

Первым этапом переработки ванадийсодержащих магнетитовых руд является дробление и измельчение руды для уменьшения ее крупности. Обычно это делается с помощью щековых дробилок и шаровых мельниц, которые измельчают руду на более мелкие частицы. Целью этого этапа является увеличение площади поверхности руды, что обеспечивает лучший контакт с химическими веществами, используемыми в последующих процессах переработки. Как только руда будет из-

мельчена, она подвергается магнитной сепарации, чтобы отделить магнетит от других минералов. Это достигается с помощью магнитных сепараторов, которые используют магнитные свойства магнетита для притягивания и отделения его от немагнитных минералов. Магнетитовый концентрат, полученный в результате этого процесса, богат железом и ванадием.

Следующим этапом переработки ванадийсодержащих магнетитовых руд является выплавка магнетитового концентрата. Плавка включает, нагрев концентрата в печи до высоких температур, обычно превышающих 1200 °С. Этот процесс направлен на отделение железа и ванадия от других примесей, присутствующих в концентрате. Вовремя плавки магнетитовый концентрат смешивается с флюсами, такими как известняк и кремнезем, которые помогают удалить примеси и облегчают образование расплавленного шлака. Шлак, содержащий большую часть примесей, затем удаляется из печи, в то время как расплавленный металл, состоящий в основном из железа и ванадия, сливается и собирается. После плавки расплавленный металл подвергается дальнейшей обработке для получения чистого ванадия.

Одним из распространенных методов является извлечение ванадия из расплавленного металла с использованием процесса продувки кислородом. Это включает продувку кислорода через расплавленный металл, который вступает в реакцию с ванадием с образованием оксида ванадия (V) ( $V_2O_5$ ). Затем  $V_2O_5$  может быть подвергнут дальнейшей обработке с получением различных соединений ванадия или преобразован в феррованадий, который используется в сталелитейной промышленности [36, 37, 38, 39, 40, 41].

Другим методом извлечения ванадия из расплавленного металла является процесс осаждения метаванадата аммония ( $NH_4VO_3$ ). В этом способе метаванадат аммония осаждают из расплавленного металла путем добавления хлорида или карбоната аммония. Осажденный метаванадат аммония может быть подвергнут дальнейшей переработке с получением соединений ванадия или преобразован в феррованадий [42].

В последние годы растет интерес к гидрометаллургическим методам переработки ванадийсодержащих магнетитовых руд. Эти методы предполагают использование химических растворов для извлечения ванадия из руды. Одним из таких методов является процесс кислотного выщелачивания, который включает выщелачивание измельченной руды серной или соляной кислотой. Затем выщелачивающий раствор обрабатывают для удаления примесей и извлечения ванадия в виде соединения ванадия.

Другим гидрометаллургическим методом является процесс щелочного выщелачивания, при котором для извлечения ванадия из руды используются щелочные растворы, такие как гидроксид или карбонат натрия. Далее раствор для выщелачивания обрабатывают для удаления примесей и извлечения ванадия в виде соединения ванадия.

Известен способ извлечения ванадия из магнетита с помощью биовыщелачивания с использованием биогенных органических кислот, что указывают путь к тестированию различных видов микроорганизмов для оптимизации процесса извлечения [43].

Переработка ванадийсодержащих магнетитовых руд включает в себя комбинацию физических и химических методов, включая дробление, измельчение, магнитную сепарацию, плавку и гидрометаллургические процессы. Каждый этап технологического процесса имеет решающее значение для эффективного извлечения ванадия из руды. Выбор метода переработки зависит от различных факторов, таких как состав руды, желаемый ванадиевый продукт и экономические соображения.

#### 3. Выводы

В заключение, в этой обзорной статье всесторонне рассмотрены различные источники, содержащие ванадий, включая черную сланцевую руду, титаномагнетитовые руды, отработанные ванадиевые катализаторы, остатки бокситов, нефтяные остатки и соответствующие технологии их переработки. Результаты исследований, представленные в этой статье, демонстрируют потенциал этих источников в качестве жизнеспособных и устойчивых альтернатив для производства ванадия.

Черная сланцевая руда, которая в изобилии встречается во многих регионах, была определена как перспективный источник ванадия из-за ее высокого содержания ванадия. Добыча и извлечение ванадия из черной сланцевой руды были тщательно изучены, и для достижения эффективного извлечения ванадия были разработаны различные технологии переработки, такие как кислотное и щелочное выщелачивание. Эти технологии показали многообещающие результаты с точки зрения высоких показателей извлечения ванадия и низкого воздействия на окружающую среду.

Титаномагнетитовые руды, еще один важный источник ванадия, широко изучались на предмет содержания в них ванадия. Извлечение ванадия из этих руд включает в себя ряд сложных процессов, включая магнитную сепарацию, обжиг и кислотное выщелачивание. Разработка передовых технологий, таких как селективное восстановление и прямое выщелачивание, еще больше повысила эффективность извлечения ванадия из титаномагнетитовых руд.

Отработанные ванадиевые катализаторы, которые образуются в качестве отходов различных промышленных процессов, также были признаны потенциальными источниками ванадия. Переработка этих отработанных катализаторов не только способствует извлечению ванадия, но и способствует снижению загрязнения окружающей среды. Для извлечения ванадия из отработанных катализаторов использовались различные методы, такие как кислотное выщелачивание, прокаливание и экстракция растворителем, что позволило получить значительный выход ванадия.

Бокситы и нефтяные остатки стали нетрадиционными источниками ванадия. Извлечение ванадия из бокситовых остатков, отходов производства глинозема, показало себя многообещающим с помощью различных методов, таких как обжиг, выщелачивание и осаждение. Аналогичным образом, переработка нефтяных остатков, таких как нефтяной кокс и тяжелая нефтяная зола-унос, продемонстрировала потенциал извлечения ванадия с использованием таких методов, как прямое выщелачивание.

Таким образом, разведка и использование ванадийсодержащих источников, обсуждаемые в этой обзорной

статье, открывают многообещающие возможности для устойчивого производства ванадия. Кроме того, использование этих источников не только удовлетворяет растущий спрос на ванадий, но и способствует сокращению образования отходов и загрязнения окружающей среды. Продолжение исследований и разработок в этой области, несомненно, приведет к дальнейшему прогрессу в производстве ванадия, сделав его более экономически выгодным и экологически устойчивым.

#### Финансирование

Данное исследование было профинансировано Комитетом по науке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант ПЦФ с ИРН - BR21881939 КН МНВО РК)

### References / Литература

- [1] Yang, M., Yang, J. (2024). Vanadium extraction from steel slag: Generation, recycling and management, *Environmental Pollution*, (343), 123126. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.123126
- [2] Zhang, B., Feng, Ch., Ni, J., Zhang, J. & Huang, W. (2012). Simultaneous reduction of vanadium (V) and chromium (VI) with enhanced energy recovery based on microbial fuel cell technology. *Journal of Power Sources*, (204), 34–39. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.013
- [3] Gao, Z., Zhang, D., Hou, L., Li, X. & Wei, Y. (2019). Understanding of the corrosion protection by V(IV) conversion coatings from a sol-gel perspective. *Corrosion Science*, 108196. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108196
- [4] Zharski, M., Orekhova, S.E., Kurilo, I.I., Bychek, I.V. & Kryshilovich, E.V. (2012). Vanadium-containing wastes recycling for enterprises using fuel oil: high expectations. *Proceedings of BSTU*. Chemistry and Technology of Inorganic Substances, Issue 3
- [5] Tong, Sh., Ai, L., Hong, L., Sun, C., Li, Y. & Yuan, Y. (2024). Reduction of chengde vanadium titanium magnetite concentrate by microwave enhanced Ar–H<sub>2</sub> atmosphere, *International Journal of Hydrogen Energy*, 49(D), 42-48. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.219
- [6] Xiang, J., Bai, L., Lu, X., Luo, M., Huang, Q., Zhang, Sh. & Lv, X. ()2023. Selective recovery of vanadium from high-chromium vanadium slag by a mechanically activated low-sodium salt roasting-water leaching process, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(6), 111304. https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111304
- [7] Zhu, X., Li, W., Tang, S., Zeng, M., Bai, P., Chen, L. (2006). Selective recovery of vanadium and scandium by ion exchange with D201 and solvent extraction using P507 from hydrochloric acid leaching solution of red mud. *Chemosphere*, (175), 365-372. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.083
- [8] Taty Costodes, V.C., Mausse, C.F., Molala, K. & Lewis, A.E. (2006). A simple approach for determining particle size enlargement mechanisms in nickel reduction. *International Journal* of Mineral Processing, 78(2), 93-100. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2005.09.001
- [9] Li, H., Ren, Q., Tian, J., Tian, Sh., Wang, J., Zhu, X., Shang, Y., Liu, J. & Fu, L. (2004). Efficient recovery of vanadium from calcification roasted-acid leaching tailings enhanced by ultrasound in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. *Minerals Engineering*, (205), 108492. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108492
- [10] Padh, B., Das, M. & Reddy, B.R. (2023). A roast-leach process for the recovery of vanadium from vanadium-bearing gasifier slag (VBGS) using citric acid as a green reagent: Leaching studies and statistical analysis for sustainable processing. *Hydrometallurgy*, (216), 106020. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106020

- [11] Luo, Y., Che, X., Cui, X., Zheng, Q. & Wang, L. (2021). Selective leaching of vanadium from V-Ti magnetite concentrates by pellet calcification roasting-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leaching process. *International Journal of Mining Science and Technology*, 31(3), 507-513. https://doi.org/10.1016/10.1016/j.ijmst.2021.02.002
- [12] Zhou, Zh., Jin, J., Zhu, Y., Han, Y., Bai, Z. & Tang, Zh. (2023). Effect of roasting temperature on vanadium extraction, kinetics, phase transformation, and microstructure evolution of vanadium-bearing shale during suspension oxidation roasting process. Advanced Powder Technology, 34(11), 104233. https://doi.org/10.1016/10.1016/j.apt.2023.104233
- [13] Bespalova, Zh.I., Panenko, I.N. (2018). The Formation of Vanadium-Containing Coatings in a Stagewise Microarc Oxidation Process. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 54(5), 822–829
- [14] Peng, H. (2019). A Literature Review on Leaching and Recovery of Vanadium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 103313. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103313
- [15] Volkov, A., Kologrieva, U., Kovalev, A., Wainstein, D. & Vakhrushev, V. (2020). Vanadium Chemical Compounds Forms in Wastes of Vanadium Pentoxide Production. *Materials*, (13), 4889. https://doi.org/10.3390/ma13214889
- [16] Li, W., Guo, R., Li, Y. & Dong, Zh. (2022). Recovery of vanadium from direct acid leaching solutions of weathered crust vanadium-titanium magnetite via solvent extraction with N235. *Hydrometallurgy*, (213), 105913. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105913
- [17] Hu, X., Yue, Y., & Peng, X. (2018). Release kinetics of vanadium from vanadium titano-magnetite: The effects of pH, dissolved oxygen, temperature and foreign ions. *Journal of Environmental Sciences*, (64), 298-305. <a href="https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.07.001">https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.07.001</a>
- [18] Li, Q., Gu, Sh., Yu, L., Han, F. & Dong, J. (2024). Separation of vanadium and chromium from vanadium-chromium slag by high-temperature heating. *Separation and Purification Technology*, (336), 126098. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.126098
- [19] Yee, S.L., Wan, H., Chen, M., Li, L., Li, J. & Ma, X. (2022). Development of a cleaner route for Aluminum–Vanadium alloy production. *Journal of Materials Research and Technology*, (16), 187-193. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.11.125
- [20] Chen, L., Wang, Zh., Qin, Zh., Zhang, G., Yue, H., Liang, B. & Luo, D. (2021). Dissolution behavior and mechanism of low valence vanadium of vanadium-iron spinel in sulfuric acid solution. *Journal of Materials Research and Technology*, (12), 1391-1402. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.036.
- [21] Ajruni, A.T. (2015). Chernoslancevye mestorozhdenija vanadija. Gornyi zhurnal, (4), 46-50
- [22] Ivanov, I.P. (2019). Mineralogija chernyh slancev. M.: Nauka
- [23] Ivanov, V.P. (2019). Shhelochnye tehnologii pererabotki vanadijsoderzhashhego syr'ja. *Cvetnye metally*, (8), 23-28
- [24] Smirnov, S.V., Lebedev, P.A. (2021). Shhelochnoe vyshhelachivanie vanadija iz chernoslancevyh rud. Cvetnye metally, (1), 16-22
- [25] Lazarev, S.I., Kogan, V.M. (2021). Biovyshhelachivanie vanadija iz chernyh slancev. *Izvestija vuzov: Cvetnaja* metallurgija, (5), 12-18
- [26] Loukola-Ruskeeniemi, K., Hyvönen, E., Airo, M.-L., Lerssi, J. & Arkimaa, H. (2023). Country-wide exploration for graphite- and sulphide-rich black shales with airborne geophysics and petrophysical and geochemical studies. *Journal of Geochemical Exploration*, (244), 107123. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2022.107123
- [27] Kologrieva, U., Volkov, A., Zinoveev, D., Krasnyanskaya, I., Stulov, P. & Wainstein, D. (2021). Investigation of Vanadium-Containing Sludge Oxidation Roasting Process for Vanadium Extraction. *Metals*, (11), 100. <a href="https://doi.org/10.3390/met11010100">https://doi.org/10.3390/met11010100</a>
- [28] Makhambetov, E.N., Vorobkalo, N.R., Baisanov, A.S. & Mynzhasar, E.A. (2023). Smelting of vanadium-containing al-

- loys with using non-standard reducing agents. CIS Iron and Steel Review, (25), 21–25
- [29] Loginov, Ju.V. (2018). Resursy vanadija v Rossii i mire. *Mineral nye resursy*, (5), 45-50
- [30] Ivanov, I.I. (2015). Mineralogija zhelezorudnyh mestorozhdenij. M.: Metallurgija
- [31] Sidorov, V.A. (2010). Pirometallurgija vanadijsoderzhashhih rud. *Ekaterinburg: UGTU*
- [32] Lazarev, S.I., Morozov, Ju.P. (2018). Gidrometallurgicheskaja shema pererabotki vanadijsoderzhashhih titanomagnetitov. *Cvetnye metally*, (8), 16-22
- [33] Petrov, I.V., Smirnov, S.A. (2020). Kombinirovannaja tehnologija izvlechenija vanadija. *Cvetnaja metallurgija*, (3), 14-19
- [34] Hukkanen, E., Walden, H. (1985). The production of vanadium and steel from titanomagnet1tes. *International Journal of Miner*al Processing, 15(1-2), 89-102. <a href="https://doi.org/10.1016/0301-7516(85)90026-2">https://doi.org/10.1016/0301-7516(85)90026-2</a>
- [35] Hu, B., Zhang, C., Yang, M., Liu, Q., Wang, M. & Wang, X. (2021). A clean metallurgical process for vanadium precipitation from chromium-containing vanadate solution. *Hydrometallurgy*, (205), 105742. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105742
- [36] Dzhumankulova, S.K., Zhuchkov, V.I., Alybaev, Zh.A. & Bekenova, G.K. Review of state and prospects for development of vanadium production in the Kazakhstan Republic. *Metallurgist*, 64(1-2), 2020. <a href="https://doi.org/10.1007/s11015-020-00968-z">https://doi.org/10.1007/s11015-020-00968-z</a>
- [37] Lewis, C.-E.M., Fernando, J.F.S., Siriwardena, D.P., Firestein, K.L., Zhang, C., Treifeldt, J.E. & Golberg, D.V. (2022). Vanadium-Containing Layered Materials as High Performance Cathodes for Aqueous Zinc-Ion Batteries. Advanced Materials Technologies, 7(4), 2100505
- [38] Nasimifar, A., & Mehrabani, J. (2022). A review on the extraction of vanadium pentoxide from primary, secondary, and co-product sources. *International Journal of Mining and Geo-Engineering*, 56(4), 361-382. https://doi.org/10.22059/ijmge.2022.319012.594893

- [39] Kovalev, A., Wainstein, D., Vakhrushev, V., Volkov, A. & Kologrieva, U. (2019). Features of the Microstructure and Chemical Compositions of Vanadium-Containing Slags Including Determination of Vanadium Oxidation Degrees. *Materials*, (12), 3578. <a href="https://doi.org/10.3390/ma12213578">https://doi.org/10.3390/ma12213578</a>
- [40] Kologrieva, U., Volkov, A., Zinoveev, D., Krasnyanskaya, I., Stulov, P. & Wainstein, D. (2021). Investigation of Vanadium-Containing Sludge Oxidation Roasting Process for Vanadium Extraction. *Metals*, (11), 100
- [41] Hryh, E., Rutqvist, E., Björkvall, J. & Nyborg, L. (2014). Development of methodology for surface characterization of vanadium containing slag. Surface and Interface Analysis, (46), 984–988
- [42] Rybenko, I.A., Golodova, M.A., Nokhrina, O.I. & Rozhikhina, I.D. (2018). To the question of improving steel processing technology by converter vanadium slag. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 411, 012067. https://doi.org/10.1088/1757-899X/411/1/012067
- [43] Abdulvaliyev, R.A., Akcil, A., Gladyshev, S.V., Tastanov, E.A., Beisembekova, K.O., Akhmadiyeva, N.K. & Deveci, H. (2015). Gallium and vanadium extraction from red mud of Turkish alumina refinery plant: Hydrogarnet process. *Hydrometallurgy*, (157), 72–77. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.07.007
- [44] Rezaei, H., Shafaei, S.Z., Abdollahi, H., Ghassa, S., Boroumand, Z. & Nosratabad, A.F. (2023). Spent-medium leaching of germanium, vanadium and lithium from coal fly ash with biogenic carboxylic acids and comparison with chemical leaching. *Hydrometallurgy*, (217), 106038. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106038

### Құрамында ванадий бар шикізатты өңдеу әдістеріне шолу

Т.А. Чепуштанова<sup>1</sup>, С.Б. Юлусов<sup>1</sup>, О.С. Байгенженов<sup>1</sup>, А.Т. Хабиев<sup>1</sup>, Е.С. Меркибаев<sup>1\*</sup>, Б. Мишра<sup>2</sup>

Андатпа. Мақалада құрамында ванадий бар шикізатты өңдеу әдістері, соның ішінде шикізатты алдын ала агломерациялау және шаймалау, құрамында ванадий бар ерітінділерді алу және тұндыру әдістері қарастырылған. Сонымен қатар, құрамында ванадий бар шикізаттың әр түрі үшін олардың артықшылықтары мен шектеулерін сипаттайтын нақты әдістер келтірілген. Мақалада сонымен қатар әртүрлі процестердің бірқатар негізгі әсер етуші факторлары мен механизмдері қысқаша талданады. Құрамында ванадий бар шикізаттан ванадийді концентрациялау әдістерін жақсарту үшін кейбір зерттеу перспективалары ұсынылады. Мақалада құрамында ванадий бар қара тақтатас кенін, сондай-ақ құрамында ванадий бар титаномагнетит кендерін өндіру және өңдеу әлеуеті қарастырылады. Мұнайхимия процестерінде қолданылатын қалдық ванадий катализаторлары ванадийді алудың әлеуетті көзі бола алады. Сонымен қатар, құрамында ванадий бар боксит шикізаты, мұнай және болат токсиндері ванадийді одан әрі алу үшін перспективалы шикізат болуы мүмкін. Мақалада құрамында ванадий бар шикізатты өңдеу әдістері, соның ішінде шикізатты алдын ала агломерациялау және шаймалау, құрамында ванадий бар ерітінділерді алу және тұндыру әдістері келтірілген. Сонымен қатар, құрамында ванадий бар шикізаттың әр түрі үшін олардың артықшылықтары мен шектеулерін сипаттайтын нақты әдістер келтірілген. Сондай-ақ, мақалада ванадий бар черносланец кенін, құрамында ванадий бар титаномагнетит кендерін өндіру және өңдеу әлеуеті ванадийді алудың әлеуетті көзі ретінде қарастырылады. Құрамында ванадий бар боксит шикізаты және болат өндіретін шлактар ванадийді одан әрі алу үшін перспективалы шикізат бола алады.

Негізгі сөздер: құрамында ванадий бар шикізат, черносланеи кені, титаномагнетит кендері, шаймалау, күйдіру.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Satbayev University, Алматы, Қазақстан

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Вустер политехникалық институты, Вустер, АҚШ

<sup>\*</sup>Корреспонденция үшін автор: <u>v.merkibayev@satbayev.university</u>

### Обзор методов переработки рудного ванадийсодержащего сырья

Т.А. Чепуштанова<sup>1</sup>, С.Б. Юлусов<sup>1</sup>, О.С. Байгенженов<sup>1</sup>, А.Т. Хабиев<sup>1</sup>, Е.С. Меркибаев<sup>1\*</sup>, Б. Мишра<sup>2</sup>

Аннотация. В статье рассмотрены методы переработки ванадийсодержащего сырья, включая методы предварительного спекания и выщелачивания сырья, экстракции и осаждения ванадийсодержащих растворов. Кроме того, приведены конкретные методы, используемые для каждого вида ванадийсодержащего сырья, с описанием их преимуществ и ограничений. В статье также кратко проанализированы ряд основных влияющих факторов и механизмов различных процессов. Предлагаются некоторые перспективы исследований для улучшения методов концентрирования ванадия из ванадийсодержащего сырья. В статье рассматривается потенциал добычи и переработки ванадийсодержащей черносланцевой руды, а также ванадийсодержащих титаномагнетитовых руд. Отработанные ванадиевые катализаторы, используемые в нефтехимических процессах, могут быть потенциальным источником для извлечения ванадия. Кроме того, ванадийсодержащее бокситовое сырье, нефть и шлаки сталелитейного производства могут быть перспективным сырьем для дальнейшего извлечения ванадия. В статье представлены методы переработки ванадийсодержашего сырья, включая метолы предварительного спекания и вышелачивания сырья, экстракции и осаждения ванадийсодержащих растворов. Кроме того, приведены конкретные методы, используемые для каждого вида ванадийсодержащего сырья, с описанием их преимуществ и ограничений. Статья также рассматривает потенциал добычи и переработки ванадийсодержащей черносланцевой руды, ванадийсодержащих титаномагнетитовых руд как потенциального источника для извлечения ванадия. Ванадийсодержащее бокситовое сырье и шлаки сталелитейного производства также могут быть перспективным сырьем для дальнейшего извлечения ванадия.

**Ключевые слова:** ванадийсодержащее сырье, черносланцевая руда, титаномагнетитовые руды, выщелачивание, спекание.

Received: 13 November 2023 Accepted: 15 February 2024

Available online: 29 February 2024

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Satbayev University, Алматы, Казахстан

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Вустерский политехнический институт, Вустер, США

<sup>\*</sup>Автор для корреспонденции: y.merkibayev@satbayev.university