

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В
СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро



(10) Номер международной публикации
WO 2023/229494 A1

(43) Дата международной публикации
30 ноября 2023 (30.11.2023)

- (51) Международная патентная классификация:
C22B 34/22 (2006.01) C22B 7/00 (2006.01)
C22B 3/08 (2006.01)
- (21) Номер международной заявки: PCT/RU2023/050053
- (22) Дата международной подачи:
17 марта 2023 (17.03.2023)
- (25) Язык подачи: Русский
- (26) Язык публикации: Русский
- (30) Данные о приоритете:
2022114217 26 мая 2022 (26.05.2022) RU
- (71) Заявитель: ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ТАТНЕФТЬ" ИМЕНИ В.Д. ШАШИНА (PUBLICHNOE AKTSIONERNOE OBSHCHESTVO "TATNEFT" IMENI V.D. SHASHINA) [RU/RU]; ул. Ленина, 75, Альметьевск, Республика Татарстан, 423450, Almetyevsk (RU).
- (72) Изобретатели: САЙФУЛЛИН, Инсаф Шарифуллович (SAIFULLIN, Insaf Sharifullovich); Пятницкое шоссе, д.38, кв. 37, Москва, 125310, Moscow (RU). ЛЯХОВ, Николай Захарович (LIAKHOV, Nikolai Zakharovich); ул. Правды, д.9, кв.6, Новосибирск, 630090, Novosibirsk (RU). ЛУКОМСКАЯ, Галина Алексеевна (LUKOMSKAIA, Galina Alekseevna); ул. Ш. Рашидова, д.20А, кв.8, Алмалык, Ташкентская область, 110100, Almalyk (UZ). СКОБЕЛЕВ, Владимир Леонидович (SKOBELEV, Vladimir Leonidovich); проспект Дунайский, д.14, к. 1, Литер А, кв. 35, Санкт-Петербург, 196158, St.Petersburg (RU). ШАКИ-

РОВ, Камиль Закирьянович (SHAKIROV, Kamil Zakirianovich); Ленинский пр., д.74, к. 1, кв. 198, Санкт-Петербург, 198332, St.Petersburg (RU). МАГАНОВ, Наиль Ульфатович (MAGANOV, Nail Ulfatovich); ул. Свердлова, д. 7, Альметьевск, Республика Татарстан, 423452, Almetyevsk (RU). РЕМПЕЛЬ, Рудольф Дитрихович (REMPPEL, Rudolf Ditrikhovich); ул. Златоустовская, д. 12, Мехзавод, пос. Мехзавод, Самарская обл., 443107, Melhzavod (RU). АЙНУЛЛОВ, Тагир Самигулович (AINULLOV, Tagir Samigulloviich); ул. Бигащ, д. 106, Альметьевск, Республика Татарстан, 423450, Almetyevsk (RU). ЗУРБАШЕВ, Алексей Владимирович (ZURBASHEV, Aleksei Vladimirovich); пр. Мира, д. 3, кв. 84, Нижнекамск, Республика Татарстан, 423570, Nizhnekamsk (RU).

(74) Агент: ИБРАГИМОВ, Альберт Эдуардович и др. (IBRAGIMOV, Albert Eduardovich et al.); ул. Жуковского, д. 26, Казань, 420015, Kazan (RU).

(81) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: METHOD FOR EXTRACTING VANADIUM FROM PETROLEUM COKE COMBUSTION ASH

(54) Название изобретения: СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНАДИЯ ИЗ ЗОЛЫ СЖИГАНИЯ НЕФТЯНОГО КОКСА

(57) Abstract: The invention relates to the field of chemical technology and non-ferrous metallurgy and can be used for extracting vanadium from petroleum coke combustion ash. Petroleum coke combustion ash is leached, and vanadium is then extracted from the pregnant solution. Leaching is carried out using a solution of sulphuric acid with a concentration of from 20 to 50 g/l at a temperature of from 20 to 50°C for 2 hours with sodium sulphite or calcium sulphite or ammonium sulphite being added during the leaching process in an amount whereby sulphite ions are equivalent to 80-140% of the vanadium content of the ash. Vanadium is extracted from the pregnant solution by precipitating the hydroxide of vanadium (+4) during neutralization of the obtained solution with soda ash or caustic soda to pH 6-8. The method makes it possible to achieve a high level of extraction of vanadium into solution from both vanadium-poor and vanadium-rich ash, as well as to increase the productivity of the method and to reduce energy and material costs.

(57) Реферат: Изобретение относится к области химической технологии и цветной металлургии и может быть использовано для извлечения ванадия из золы сжигания нефтяного кокса. Проводят выщелачивание золы сжигания нефтяного кокса и последующее извлечение ванадия из продуктивного раствора. При этом выщелачивание проводят раствором серной кислоты с концентрацией от 20 до 50 г/л при температуре от 20 до 50°C в течение 2 ч, в процессе выщелачивания добавляют сульфит натрия, или сульфит кальция, или сульфит аммония в количестве 80-140 % по сульфит-иону от содержания ванадия в золе. Извлечение ванадия из продуктивного раствора проводят осаждением гидроксида ванадия (+4) в процессе нейтрализации полученного раствора кальцинированной или каустической содой до pH 6-8. Способ обеспечивает высокую степень извлечения ванадия в раствор как из бедной, так и из богатой по ванадию золы, повышение производительности способа и снижение энергетических и материальных затрат.

WO 2023/229494 A1

(84) **Указанные государства** (если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Декларации в соответствии с правилом 4.17:

— касающаяся права заявителя подавать заявку на патент и получать его (правило 4.17 (ii))

Опубликована:

— с отчётом о международном поиске (статья 21.3)

Способ извлечения ванадия из золы сжигания нефтяного кокса

Предлагаемое изобретение относится к области химической технологии и цветной металлургии и может быть использовано для извлечения ванадия из золы сжигания нефтяного кокса.

В известных способах проводят выщелачивание ванадия либо непосредственно из нефтекокса после предварительной его подготовки, либо из золы, получаемой при сжигании нефтекокса.

Известен способ извлечения ванадия из нефтяного кокса (патент RU № 2647725, МПК C22B 34/22, C22B 3/06, C22B 7/00, опубл. 19.03.2018, бюл. № 8), включающий его измельчение до размера частиц 0,100 мм и выщелачивание, причем выщелачивание проводят в смеси концентрированных серной и азотной кислот в соотношении 1:1 при температуре от 95 до 105°C при соотношении нефтяного кокса и смеси кислот от 1:3 до 3:1 в течение от 1 до 2 часов.

Недостатками данного способа являются высокие энергетические затраты на поддержание температуры от 95 до 105°C при соотношении нефтяного кокса и смеси кислот от 1:3 до 3:1 в течение от 1 до 2 часов и высокие материальные затраты на использование в больших количествах концентрированных кислот. Также недостатком является то, что применение нефтяного кокса, обработанного концентрированными кислотами, в качестве топлива при последующем сжигании является большой проблемой.

Также известен способ извлечения ванадия и никеля из кокса для деметаллизации нефтяного сырья (патент RU № 2685290, МПК C22B 34/22, C22B 7/00, C01G 31/00, C01G 53/10, опубл. 17.04.2019, бюл. № 11), включающий измельчение сырья в присутствии соли щелочного металла, окислительный обжиг, выщелачивание при нагревании водой и последовательное выделение соединений ванадия и никеля, при этом измельчение проводят в присутствии 0,1-0,3 масс. % диоксида марганца до частиц, размер которых не превышает 0,05 мм, в качестве соли щелочного металла используют 8-10 масс. % хлорида натрия, 0,5-1,0 масс. % карбоната

натрия, до окислительного обжига осуществляют гранулирование в присутствии раствора аммиачной селитры, окислительный обжиг проводят в четыре стадии с соблюдением температурного режима:

- 1) нагрев и сушка от 20 до 150-200°C,
- 2) предварительное прокаливание от 150-200 до 650°C,
- 3) прокаливание при постоянной температуре 850°C,
- 4) охлаждение от 850 до 120°C,

Выщелачивание проводят последовательно водой при соотношении Т:Ж=1:2,0-2,5 и раствором серной кислоты при соотношении Т:Ж=1:1-2,5 в присутствии окислителя H_2O_2 , объединяют растворы выщелачивания водой и кислотой и проводят выделение соединений ванадия и никеля.

Недостатками данного способа являются высокие энергетические затраты на поддержание температуры, особенно для прокаливания – 850 °С и высокие материальные затраты на использование в больших количествах перекиси водорода (H_2O_2), а также необходимость введения в шихту перед обжигом сложной смеси хлорида натрия, диоксида марганца и селитры.

Наиболее близким к предлагаемому способу по условиям подготовки золы является способ добычи металлов из остатков очистки (патент RU № 2578891, МПК С22В 26/20, С22В 7/00, С22В 3/04, опубл. 27.03.2016, бюл. № 9). Способ предусматривает сжигание нефтяного кокса при температуре до 900 °С для использования получаемого тепла в энергетике. Из получаемой золы проводится окислительное выщелачивание ванадия (+5) и молибдена (+6) раствором едкого натра с добавлением пероксида водорода и серноокислотное выщелачивание никеля из образующегося кека. Из щелочного продуктивного раствора проводится селективное осаждение ванадата аммония и полимолибдата аммония путем корректировки рН кислотой и добавления сульфата аммония. Никель осаждается в виде гидроксида в результате нейтрализации серноокислого раствора оксидом магния.

К недостаткам этого способа следует отнести высокие энергетические затраты на поддержание температуры, высокий расход реагентов и сложный

состав сбросных растворов, потребность в дополнительных оборудовании и помещений для его размещения. К тому же способ может быть сравнительно эффективным только при условии переработки богатой по металлам золы и получения богатых по ванадию и молибдену щелочных растворов, поскольку осаждение ванадата аммония и полимолибдата аммония с приемлемой степенью извлечения технически возможным является только из богатых растворов.

Техническими задачами являются создание способа извлечения ванадия из золы, обеспечивающего высокую степень извлечения ванадия в раствор как из бедной, так и из богатой по ванадию золы, повышение производительности способа за счет исключения предварительного окислительного обжига и других дополнительных операций окисления ванадия, снижение энергетических и материальных затрат за счет извлечения ванадия с применением оптимального технологического режима без дополнительных реагентов и оборудования.

Технические задачи решаются способом извлечения ванадия из золы сжигания нефтяного кокса, включающим выщелачивание золы сжигания нефтяного кокса и последующее извлечение ванадия из продуктивного раствора.

Новым является то, что выщелачивание проводят раствором серной кислоты с концентрацией от 20 до 50 г/л при температуре от 20 до 50°C в течение 2 часов, в процессе выщелачивания добавляют сульфит натрия или сульфит кальция, или сульфит аммония в количестве 80-140 % по сульфит-иону от содержания ванадия в золе, а извлечение ванадия из продуктивного раствора проводят осаждением гидроксида ванадия (+4) в процессе нейтрализации полученного раствора кальцинированной или каустической содой до pH 6-8.

Также новым является то, что в качестве сульфита натрия используют натриевую соль сернистой кислоты с содержанием активного сульфит-иона 57-63 %.

Также новым является то, что в качестве сульфита кальция используют кальциевую соль сернистой кислоты с содержанием активного сульфит-иона 40-66 %.

Также новым является то, что в качестве сульфита аммония используют раствор сульфит-бисульфита аммония с содержанием активного сульфит-иона 12-40 %.

Для осуществления способа используют:

Сульфит натрия - неорганическое соединение, натриевую соль сернистой кислоты с химической формулой Na_2SO_3 , по ГОСТ 5644-75, используемый в качестве восстановителя ванадия (+5), с содержанием активного сульфит-иона 57-63 %.

Сульфит кальция - неорганическое соединение, кальциевая соль сернистой кислоты с химической формулой CaSO_3 , осадок с содержанием активного сульфит-иона 40-66 %.

Сульфит аммония – в качестве сульфита аммония (ввиду его неустойчивости в сухом виде) применяют промышленный раствор сульфит-бисульфита аммония, содержащий сульфит аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ и бисульфит аммония NH_4HSO_3 в различных соотношениях и квалифицируемый по содержанию сульфит-иона как раствор с pH 4,6-6,8, с содержанием активного сульфит-иона 12-40 %.

Серную кислоту техническую H_2SO_4 по ГОСТ 2184-2013 для приготовления раствора при проведении выщелачивания ванадия.

Соду кальцинированную Na_2CO_3 по ГОСТ 5100-85 в сухом виде или в виде 20 %-го раствора, либо едкий натр (соду каустическую) по ГОСТ Р55064-2012.

Предлагаемый способ извлечения ванадия из золы сжигания нефтяного кокса включает выщелачивание золы сжигания нефтяного кокса и последующее извлечение ванадия из продуктивного раствора.

Выщелачивание проводят раствором серной кислоты с концентрацией 20 -50 г/л (pH 0,7-0,8) при температуре от 20 до 50°C в течение 2 часов с

добавлением в пульпу в процессе выщелачивания сульфитных солей: сульфита натрия или сульфита кальция, или сульфита аммония, в качестве восстановителя ванадия (+5) до ванадия (+4).

Выбранное условие выщелачивания – интервал концентраций серной кислоты 20-50 г/л - обеспечивает перевод ванадия в раствор в виде устойчивого и растворимого ванадил- иона VO^{2+} , в котором ванадий имеет степень окисления +4. Концентрация серной кислоты более 50 г/л является избыточной, а при концентрации менее 20 г/л возможно появление в растворе полимерных форм ванадия (+5), что может отрицательно повлиять на полноту последующего выделения ванадия из раствора.

Температурный режим выщелачивания - 20-50 °С с одной стороны обеспечивает необходимую скорость восстановления ванадия сульфит-ионом, с другой стороны обеспечивает достаточную растворимость сульфит-иона, препятствуя отгонке диоксида серы. Предлагаемый интервал температур позволяет создать в растворе максимальную концентрацию восстановителя - сульфит-иона, с минимальными потерями его на побочные процессы, которые интенсифицируются при повышении температуры.

Для эффективного усвоения восстановителя - сульфита натрия, или сульфита кальция, или сульфита аммония рекомендуется вводить его в процесс в количестве 80-140 % по сульфит-иону от содержания ванадия в золе. Данное количество является необходимым и достаточным для достижения необходимого извлечения ванадия в раствор. При меньшем расходе не достигается необходимая полнота восстановления ванадия (+5) и снижается извлечение ванадия в раствор. При большем расходе сульфит-иона часть реагента не усваивается золой. Образующийся избыток разлагается в кислой среде с образованием диоксида серы, отгоняющегося в газовую фазу и загрязняющего окружающую среду.

Продолжительность выщелачивания - 2 часа является достаточной, в течение этого времени сульфит натрия, или сульфит кальция, или сульфит аммония взаимодействует с ванадием (+5) и другими компонентами золы, при

этом обеспечивается полное усвоение сульфит-иона и исключение проскока неусвоенного диоксида серы.

Из полученного продуктивного раствора проводят извлечение ванадия (+4) путем осаждения его в виде малорастворимого гидроксида ванадия (+4) $V(OH)_4$. Максимальная полнота осаждения ванадия достигается путем нейтрализации раствора кальцинированной или каустической содой до pH 6-8.

При наличии в исходной золе молибдена и никеля эти металлы также переводятся в раствор в процессе выщелачивания ванадия. Из продуктивного раствора молибден извлекается селективно сорбцией на слабоосновном анионите по известной технологии перед осаждением ванадия, а никель осаждается в виде основного карбоната после осаждения ванадия, путем повышения pH до 9-10 содой, также по известному способу.

В сравнении с существующими способами извлечения ванадия из золы сжигания мазута или кокса, предлагаемый способ извлечения ванадия из золы сжигания нефтяного кокса позволяет исключить операции окислительного обжига золы, выщелачивания ванадия раствором соды или щелочи в присутствии окислителя - перекиси водорода и сложную схему выделения ванадия из растворов щелочи или соды, применяемых для выщелачивания.

В процессе сжигания нефтяного кокса в зависимости от полноты сжигания могут быть получены золы, отличающиеся по содержанию ванадия и других компонентов: бедные (зола, в которой содержание полезного компонента (металла) не велико, следовательно, при переработке такой золы известными методами необходимы дополнительные операции концентрирования ванадия) и сравнительно богатые золы (зола, которая не требует дополнительного концентрирования). Типичные составы приведены в таблице. Наиболее представительным является состав пробы № 2, относящийся к бедным.

При выщелачивании золы в присутствии сульфита натрия или сульфита кальция, или сульфита аммония достигается высокая степень извлечения ванадия в раствор как из бедной, так и из богатой по ванадию золы. При последующем осаждении ванадия в выбранных условиях высокая степень осаждения ванадия достигается как из бедных растворов, так и из богатых растворов (в отличие от прототипа, по которому из бедных растворов ванадат аммония без концентрирования осадить сложно). Получаемые обогащенные осадки гидроксида ванадия (+4) могут быть переработаны в пентоксид ванадия известными способами.

Реализацию способа рассмотрим на примерах конкретного выполнения на пробах с разным содержанием ванадия и других компонентов, состав которых приведен в таблице.

Таблица. Содержание основных компонентов в пробах золы

Содержание компонентов, %							
№ пробы	V	Fe	Ni	Ca	S	C	Si
1	0,61	0,28	0,13	0,46	3,35	85,55	4,38
2	4,22	1,22	0,65	1,81	8,52	38,6	29,2
3	12,1	5,58	2,95	8,24	11,3	2,47	46,2

Примеры практического применения.

Пример 1. Навеску измельченной пробы золы сжигания нефтяного кокса № 1 массой 100 г перемешивают в реакторе с 500 мл раствора серной кислоты концентрацией 50 г/л при температуре 30°C. В процессе выщелачивания добавляют в пульпу сульфит натрия с содержанием активного сульфит-иона 58,4 %. Общий расход сульфита натрия – 1,46 г (что соответствует 140 % по сульфит-иону от содержания ванадия в навеске золы, количество ванадия V в первой пробе составляет 0,61 %).

Так, если в навеске 100 г содержится 0,61 г ванадия, то количество сульфит-иона: $0,61 \times 140 / 100 = 0,854$ г. При содержании сульфит-иона в сульфите натрия 58,4 % количество сульфита натрия: $0,854 \times 100 / 58,4 = 1,46$ г.

Продолжительность процесса - 2 часа. В отфильтрованный после выщелачивания раствор с содержанием ванадия 1,1 г/л добавляют кальцинированную соду до достижения в растворе pH 8. Образовавшийся при этом осадок гидроксидов ванадия (+4) отфильтровывают и сушат. Остаточное содержание ванадия в отфильтрованном растворе составило 0,03 г/л. Извлечение на стадии осаждения - 97,3 %. Выход ванадиевого осадка - 2,2 г, содержание в нем ванадия - 27,3 %. Остаточное содержание ванадия в кеке выщелачивания после промывки сернокислым раствором составило 0,07 %, что соответствует извлечению ванадия в раствор при выщелачивании 88,5 %. Общее извлечение ванадия - 86,1 %.

Пример 2. Навеску измельченной золы пробы № 2 массой 100 г перемешивают в реакторе с 500 мл раствора серной кислоты с концентрацией 20 г/л при температуре 20°C. В процессе выщелачивания добавляют в пульпу сульфит натрия с содержанием сульфит-иона 58,4 %. Общий расход сульфита натрия составил 10,1 г (что соответствует 140 % по сульфит- иону от содержания ванадия, которое в навеске второй пробы составляет 4,22 %). Продолжительность процесса - 2 часа. В отфильтрованный после выщелачивания раствор с содержанием ванадия 8,23 г/л добавляют при перемешивании каустическую соду до достижения в растворе pH 7,6. Образовавшийся при этом осадок гидроксидов ванадия (+4) отфильтровывают и сушат. Остаточное содержание ванадия в отфильтрованном растворе составило 0,03 г/л. Извлечение на стадии осаждения - 99,6 %. Выход ванадиевого осадка составил 11,76 г, содержание в нем ванадия - 34,3 %. Остаточное содержание ванадия в кеке после выщелачивания золы составило 0,056 %. Общее извлечение ванадия в продукт составило 98,0 %.

Пример 3. Навеску измельченной золы пробы №3 массой 100 г перемешивают с 500 мл раствора серной кислоты концентрацией 45 г/л при температуре 50 °С, при этом в пульпу добавляют сульфит натрия с содержанием сульфит- иона 58,4 %. Общий расход сульфита натрия - 29 г (что соответствует 140 % по сульфит-иону от количества ванадия в навеске золы,

содержание ванадия V в третьей пробе составляет 12,1 %). Продолжительность процесса - 2 часа. В отфильтрованный после выщелачивания раствор с содержанием ванадия 23,8 г/л добавляют при перемешивании кальцинированную соду до достижения в растворе pH 6. Образовавшийся осадок отфильтровывают и сушат. Выход осадка составил 26,7 г, содержание в нем ванадия - 50,19 %. Остаточное содержание ванадия в растворе после осаждения - 0,064 г/л, извлечение при осаждении - 99,7 %. Остаточное содержание ванадия в кеке после выщелачивания - 0,21 %. Извлечение в раствор - 98,3 %. Общее извлечение ванадия в продукт составило 98,0 %.

Пример 4. Навеску измельченной золы пробы №3 массой 100 г перемешивают с 500 мл раствора серной кислоты концентрацией 45 г/л при температуре 50 °С, при этом в пульпу добавляют сульфит натрия с содержанием сульфит-иона 58,4 %. Общий расход сульфита натрия - 18,1 г (что соответствует 87,6 % от содержания ванадия в навеске золы, содержание ванадия V в навеске третьей пробы составляет 12,1 %). Продолжительность процесса - 2 часа. В отфильтрованный после выщелачивания раствор с содержанием ванадия 22,9 г/л добавляют при перемешивании каустическую соду до достижения в растворе pH 6. Образовавшийся осадок отфильтровывают и сушат. Выход осадка составил 23,0 г, содержание в нем ванадия - 48,7 %. Остаточное содержание ванадия в растворе после осаждения - 0,072 г/л, извлечение при осаждении - 99,7 %. Остаточное содержание ванадия в кеке после выщелачивания - 0,64 %. Извлечение в раствор - 94,7 %. Общее извлечение ванадия в продукт составило 94,4 %.

Пример 5. Навеску измельченной золы пробы № 2 массой 100 г перемешивают в реакторе с 500 мл раствора серной кислоты с концентрацией 35 г/л при температуре 20°C. В процессе выщелачивания добавляют в пульпу раствор сульфита аммония с концентрацией сульфит-иона 18 %. Общий расход сульфит-иона составил 3,4 г (80 % от количества ванадия в пробе), что соответствует количеству раствора сульфит-бисульфита аммония - 18,7 г.

Продолжительность процесса - 2 часа. В отфильтрованный после выщелачивания раствор с содержанием ванадия 8,04 г/л добавляют при перемешивании каустическую соду до достижения в растворе pH 7,6. Образовавшийся при этом осадок гидроксидов ванадия (+4) отфильтровывают и сушат. Остаточное содержание ванадия в отфильтрованном растворе составило 0,03 г/л. Извлечение при осаждении - 99,6 %. Выход ванадиевого осадка составил 11,9 г, содержание в нем ванадия – 33,9 %. Остаточное содержание ванадия в кеке после выщелачивания золы составило 0,2 %. Общее извлечение ванадия в продукт составило 94,9 %.

Пример 6. Навеску измельченной золы пробы № 2 массой 100 г перемешивают в реакторе с 500 мл раствора серной кислоты с концентрацией 50 г/л при температуре 20°C. В процессе выщелачивания добавляют в пульпу раствор сульфита аммония с концентрацией сульфит-иона 18 %. Общий расход сульфит-иона составил 5,9 г (140 % от содержания ванадия в навеске золы, которое в навеске второй пробы составляет 4,22 %), которое содержится в 32,8 г раствора сульфит-бисульфита. Продолжительность процесса - 2 часа. В отфильтрованный после выщелачивания раствор с содержанием ванадия 8,23 г/л добавляют при перемешивании каустическую соду до достижения в растворе pH 7,6. Образовавшийся при этом осадок гидроксидов ванадия (+4) отфильтровывают и сушат. Остаточное содержание ванадия в отфильтрованном растворе составило 0,03 г/л. Извлечение при осаждении - 99,6 %. Выход ванадиевого осадка составил 12,3 г, содержание в нем ванадия – 33,1 %. Остаточное содержание ванадия в кеке после выщелачивания золы составило 0,12 %. Общее извлечение ванадия в продукт составило 97,2 %.

Пример 7. Навеску измельченной золы пробы № 2 массой 100 г перемешивают в реакторе с 500 мл раствора серной кислоты с концентрацией 50 г/л при температуре 40°C. В процессе выщелачивания добавляют в пульпу сульфит кальция с содержанием сульфит-иона 52 %. Общий расход сульфит-иона составил 5,06 г (120 % от содержания ванадия в навеске золы, которое в навеске второй пробы составляет 4,22 %), которое содержалось в 9,74 г

технического сульфита кальция Продолжительность процесса - 2 часа. В отфильтрованный после выщелачивания раствор с содержанием ванадия 8,15 г/л добавляют при перемешивании каустическую соду до достижения в растворе pH 6,6. Образовавшийся при этом осадок гидроксидов ванадия (+4) отфильтровывают и сушат. Остаточное содержание ванадия в отфильтрованном растворе составило 0,03 г/л. Извлечение при осаждении - 99,6 %. Выход ванадиевого осадка составил 12,6 г, содержание в нем ванадия – 32,0 %. Остаточное содержание ванадия в кеке после выщелачивания золы составило 0,145 %. Общее извлечение ванадия из золы в осадок составило 96,2 %.

Приведенные примеры показывают, что при выщелачивании золы в присутствии сульфита натрия или сульфита кальция, или сульфита аммония достигается высокая степень извлечения ванадия в раствор как из бедной, так и из богатой по ванадию золы. При последующем осаждении ванадия в выбранных условиях высокая степень осаждения ванадия достигается как из бедных растворов, так и из богатых растворов. Получаемые обогащенные осадки гидроксида ванадия (+4) могут быть переработаны в пентоксид ванадия известными способами.

Предлагаемый способ извлечения ванадия из золы обеспечивает высокую степень извлечения ванадия в раствор, степень осаждения (извлечение) ванадия составляет 97-99,7 %, общее извлечение ванадия из золы сжигания нефтяного кокса в осадок составляет 86-98 %, повышается производительность способа (уменьшается общее время, затрачиваемое на осуществление способа) за счет исключения предварительного окислительного обжига и других дополнительных операций окисления ванадия. Также предлагаемый способ извлечения ванадия из золы сжигания нефтяного кокса позволяет значительно сэкономить материальные ресурсы за счет исключения большого расхода дорогостоящих реагентов (едкого натра, аммонийных солей и пероксида водорода) и дополнительного оборудования, возможности нейтрализации полученного раствора дешевой содой, а также

возможности извлечения ванадия как из богатой, так и из бедной золы, причем без уменьшения эффективности извлечения ванадия. Кроме того, значительно упрощается проблема утилизации сбросных растворов менее сложного состава в сравнение с прототипом.

Формула изобретения

1. Способ извлечения ванадия из золы сжигания нефтяного кокса, включающий выщелачивание золы сжигания нефтяного кокса и последующее извлечение ванадия из продуктивного раствора, отличающийся тем, что выщелачивание проводят раствором серной кислоты с концентрацией от 20 до 50 г/л при температуре от 20 до 50°C в течение 2 часов, в процессе выщелачивания добавляют сульфит натрия или сульфит кальция, или сульфит аммония в количестве 80-140 % по сульфит-иону от содержания ванадия в золе, а извлечение ванадия из продуктивного раствора проводят осаждением гидроксида ванадия (+4) в процессе нейтрализации полученного раствора кальцинированной или каустической содой до pH 6-8.

2. Способ извлечения ванадия из золы сжигания нефтяного кокса по п. 1, отличающийся тем, что в качестве сульфита натрия используют натриевую соль сернистой кислоты с содержанием активного сульфит-иона 57-63 %.

3. Способ извлечения ванадия из золы сжигания нефтяного кокса по п. 1, отличающийся тем, что в качестве сульфита кальция используют кальциевую соль сернистой кислоты с содержанием активного сульфит-иона 40-66 %.

4. Способ извлечения ванадия из золы сжигания нефтяного кокса по п. 1, отличающийся тем, что в качестве сульфита аммония используют раствор сульфит-бисульфита аммония с содержанием активного сульфит-иона 12-40 %.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/RU 2023/050053

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C22B 34/22 (2006.01) C22B 3/08 (2006.01) C22B 7/00 (2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22B 3/00-3/20, 7/00-7/04, 34/00-34/22, C01G 31/00-31/04 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PatSearch, USPTO, Espacenet, RUPTO, ScienceDirect		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RU 2707689 C2 (SAIPEM S.P.A.) 28.11.2019, abstract, page 16, figure 6	1-4
A	NAVARRO R. et al. Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction process. Waste Management, vol.27, Issue 3, 2007, p.425-438	1-4
A	RU 2033449 C1 (VSESIOUZNYI NEFTIANOI NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKII GEOLOGORAZVEDOCHNYI INSTITUT) 20.04.1995	1-4
A	RU 2469113 C2 (INTEVEP, C.A.) 10.12.2012	1-4
A	US 2018/0297856 A1 (WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE) 18.10.2018	1-4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 May 2023 (30.05.2023)		Date of mailing of the international search report 06 July 2023 (06.07.2023)
Name and mailing address of the ISA/RU: Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки

PCT/RU 2023/050053

<p>A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ <i>C22B 34/22</i> (2006.01) <i>C22B 3/08</i> (2006.01) <i>C22B 7/00</i> (2006.01)</p> <p>Согласно Международной патентной классификации МПК</p>																				
<p>B. ОБЛАСТЬ ПОИСКА Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации) C22B 3/00-3/20, 7/00-7/04, 34/00-34/22, C01G 31/00-31/04</p> <p>Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки</p> <p>Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины) PatSearch, USPTO, Espacenet, RUPTO, ScienceDirect</p>																				
<p>C. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Категория*</th> <th>Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей</th> <th>Относится к пункту №</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>RU 2707689 C2 (САИПЕМ С.П.А.) 28.11.2019, реферат, страница 16, фигура 6</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>NAVARRO R. et al. Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction process. Waste Management, vol.27, Issue 3, 2007, p.425-438</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>RU 2033449 C1 (ВСЕСОЮЗНЫЙ НЕФТЯНОЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНЫЙ ИНСТИТУТ) 20.04.1995</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>RU 2469113 C2 (ИНТЕВЕП, С.А.) 10.12.2012</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2018/0297856 A1 (WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE) 18.10.2018</td> <td>1-4</td> </tr> </tbody> </table>			Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №	A	RU 2707689 C2 (САИПЕМ С.П.А.) 28.11.2019, реферат, страница 16, фигура 6	1-4	A	NAVARRO R. et al. Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction process. Waste Management, vol.27, Issue 3, 2007, p.425-438	1-4	A	RU 2033449 C1 (ВСЕСОЮЗНЫЙ НЕФТЯНОЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНЫЙ ИНСТИТУТ) 20.04.1995	1-4	A	RU 2469113 C2 (ИНТЕВЕП, С.А.) 10.12.2012	1-4	A	US 2018/0297856 A1 (WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE) 18.10.2018	1-4
Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №																		
A	RU 2707689 C2 (САИПЕМ С.П.А.) 28.11.2019, реферат, страница 16, фигура 6	1-4																		
A	NAVARRO R. et al. Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction process. Waste Management, vol.27, Issue 3, 2007, p.425-438	1-4																		
A	RU 2033449 C1 (ВСЕСОЮЗНЫЙ НЕФТЯНОЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНЫЙ ИНСТИТУТ) 20.04.1995	1-4																		
A	RU 2469113 C2 (ИНТЕВЕП, С.А.) 10.12.2012	1-4																		
A	US 2018/0297856 A1 (WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE) 18.10.2018	1-4																		
<p><input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы C. <input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении</p>																				
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>* Особые категории ссылочных документов: "А" документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным "D" документ, цитируемый заявителем в международной заявке "E" более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее "L" документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано) "O" документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д. "P" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p>"I" более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение "X" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности "Y" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста "&" документ, являющийся патентом-аналогом</p> </td> </tr> </table>			<p>* Особые категории ссылочных документов: "А" документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным "D" документ, цитируемый заявителем в международной заявке "E" более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее "L" документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано) "O" документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д. "P" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</p>	<p>"I" более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение "X" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности "Y" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста "&" документ, являющийся патентом-аналогом</p>																
<p>* Особые категории ссылочных документов: "А" документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным "D" документ, цитируемый заявителем в международной заявке "E" более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее "L" документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано) "O" документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д. "P" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</p>	<p>"I" более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение "X" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности "Y" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста "&" документ, являющийся патентом-аналогом</p>																			
<p>Дата действительного завершения международного поиска 30 мая 2023 (30.05.2023)</p>		<p>Дата отправки настоящего отчета о международном поиске 06 июля 2023 (06.07.2023)</p>																		
<p>Наименование и адрес ISA/RU: Федеральный институт промышленной собственности, Бережковская наб., д. 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993, Российская Федерация тел. +7(499)240-60-15, факс +7(495)531-63-18</p>		<p>Уполномоченное лицо: Коротич О. Телефон № 8(495)531-65-15</p>																		