

10. Nebesnyi, R. V. Methacrylic acid. Obtaining by propionic acid condensation with formaldehyde in the gas phase [Text] / R. V. Nebesnyi, V. V. Ivasiv, V. M. Zhyznevskiy, Z. G. Pikh // Chemical industry of Ukraine. – 2012. – Vol. 1. – P. 3–6.
11. Ivasiv, V. Methacrylic acid obtaining in the presence of vanadium-containing catalysts in gas phase [Text] / V. Ivasiv // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2012. – Vol. 4, Issue 6 (58). – P. 10–12. – Available at: <http://journals.uran.ua/ejet/article/view/5584/5024>
12. Nebesnyi, R. V. Condensation of acetic acid with formaldehyde to acrylic acid over B-P-Mo-Cs-Ox catalysts in gas phase [Text] / R. V. Nebesnyi, V. V. Ivasiv, V. M. Zhyznevskiy, S. V. Shybanov, S. V. Maikova // Visnyk of Lviv Polytechnic National University. Chemistry, technology of substances and its application. – 2010. – Vol. 667. – P. 196–199.
13. Nebesnyi, R. V. Acrylic acid obtaining by gas phase condensation over B–P–Mo–Ca–Ox catalyst [Text] / R. V. Nebesnyi, V. V. Ivasiv, V. M. Zhyznevskiy, S. V. Shybanov, Y. V. Dmytruk // Scientific visnyk of Chernivtsi National University. Chemistry. – 2009. – Vol. 473. – P. 79–81.

Досліджено вилуговування ванадію з відпрацьованих каталізаторів конверсії сірчаного газу в розчинах сірчаної кислоти з додаванням допоміжного агента – перекису водню. При низьких концентраціях H_2SO_4 (до 10 г/л) досягнуто підвищення ступеня вилуговування на 30–40 % для каталізаторів, що містять у своєму складі сульфати рубідію та цезію. Термогідролітичне осадження п'ятивалентного ванадію можливо здійснювати без нейтралізації розчинів та зміни їх сольового складу

Ключові слова: каталізатор, ванадій, вилуговування, пероксид водню, термогідроліз

Исследовано выщелачивание ванадия из отработанных катализаторов конверсии сернистого газа в растворах серной кислоты с добавлением вспомогательного агента – перекиси водорода. При низких концентрациях H_2SO_4 (до 10 г/л) достигнуто повышение степени выщелачивания на 30–40 % для катализаторов, содержащих в своем составе сульфаты рубидия и цезия. Термогидролитическое осаждение пятивалентного ванадия возможно осуществляют без нейтрализации растворов и изменения их солевого состава

Ключевые слова: катализатор, ванадий, выщелачивание, пероксид водорода, термогидролиз

УДК 661.888.1

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.36014

ВПЛИВ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ НА КИСЛОТНЕ ВИЛУГОВУВАННЯ ВАНАДІЮ З ВІДПРАЦЬОВАНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

А. Ю. Нікіфорова

Аспірант*

E-mail: nikiforova_anna@yahoo.com

О. В. Кожура

Кандидат хімічних наук, доцент*

E-mail: kozhuoaleg@gmail.com

О. О. Пасенко

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: zirconia@ukr.net

*Кафедра технології неорганічних речовин і екології

Український державний

хіміко-технологічний університет

пр. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ, Україна, 49005

1. Вступ

Промисловість України є активним споживачем ванадію та його сполук. Основними галузями викоринання ванадію є каталізатори та інгібітори у хімічних процесах, та легуючі добавки до спеціальних видів сталей у металургії. Для цих потреб практично весь ванадій в Україну імпортується. Власні розвідані ванадієві руди України бідні і, з екологічних та економічних причин, їх переробка не проводиться [1, 2]. В таких умовах важливе значення отримують процеси вилучення ванадію із вторинної сировини, промислових відходів та напівпродуктів переробки руд інших металів.

Серед джерел вторинної ванадієвої сировини важливе місце займають відпрацьовані ванадієві каталізатори (ВВК) синтезу сірчаної кислоти. Ці каталізатори відносяться до багатокомпонентної сировини та представляють собою формовану контактну масу, що містить у своєму складі діатомітову основу в порах якої знаходиться плав сульфатованадатів $Me^1_3VO_3SO_4$ (3–3,6 % в перерахунку на ванадій) та піросульфатів лужних металів $Me^1_2S_2O_7$ ($Me^1=K, Rb, Cs$) [3, 4]. Крім того, у відпрацьованих каталізаторах присутні домішки сульфатів заліза, марганцю, сполуки миш'яку тощо. Внаслідок високої токсичності сполук ванадію, жорстких екологічних вимог до поховання забруднених

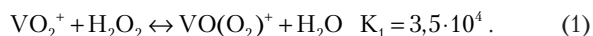
ним відходів та у зв'язку з відсутністю раціональної технології утилізації, підприємства вимушені зберігати відпрацьовані каталізatori на своїх складах [1, 5]. Виходячи з цього, розробка раціональної технології утилізації ВВК є актуальною.

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Утилізацію ВВК проводять по напрямкам, що включають як кислотне [6–8] так і лужне вилугування [9, 10], а також вилугування з використанням відновників [11, 12]. Кислотне вилугування є найбільш привабливим з точки зору витрат реагентів, можливості повторного використання оборотних розчинів та спрощення процесу переробки сольових компонентів ВВК. Останніми роками для конверсії сірчистого газу намітилася тенденція широкого використання низькотемпературних ванадієвих каталізаторів з промоторами на основі суміші сульфатів калію, цезію та рубідію (СВД–КДК, basf–04–100) [3, 4], висока вартість компонентів яких вимагає комплексного підходу для їх утилізації після втрати активності.

Зі зростанням атомного радіусу катіонів лужних металів, що входять до складу подвійних сульфатованадатів, розчинність солей знижується [13, 14], що призводить до погіршення показників вилугування ванадію.

Зміщення рівноваги у бік розчинення V (V) з низькотемпературних ВВК можливе за рахунок його зв'язування в добре розчинні комплексні сполуки. У кислих розчинах ($[H^+] \geq 0,01M$) V (V) утворює добре розчинні оксопероксокомплекси з пероксидом водню [15]:



Крім підвищення розчинності ванадію, пероксид водню здатний окиснювати залишкові кількості V (IV), що має покращувати показники подальшого процесу термогідролітичного осадження цільового компоненту у вигляді малорозчинних солей декаванадієвої кислоти.

Пероксокомплекси ванадію є термічно нестійкими та на стадії осадження, яку здійснюють при 90–95 °C протягом 3 год. вони швидко розкладаються і на повноту осадження ванадію не впливають. В умовах термогідролізу мінімальна розчинність сполук V (V) досягається при рН=1,8–1,9. Для досягнення вказаного рівня рН в розчини кислотного вилугування зазвичай вносять лужні реагенти, що змінює їх катіонний склад та є небажаним при подальшій утилізації рідкіснометалевих промоторів. Проведення термогідролізу без зв'язування надлишкової кислотності веде до отримання маточних розчинів з завищеним вмістом ванадію. Поряд з цим, маточні розчини після одного циклу операцій вилугування-осадження, при звичайних відношеннях Т:Р=1:4 є ненасиченими по сольовим компонентам (сульфатам калію, рубідію, цезію), а їх концентрування випарюванням пов'язане з непродуктивними енерговитратами. При поверненні розчинів термогідролітичного осадження на стадію вилугування можна досягти додаткового концентрування їх по промоторам та знехтувати вимогами щодо повноти осадження ванадію [16]. Внесення пероксиду водню, таким чином, є перспективним для

покращення показників кислотного вилугування, не повинно впливати на умови осадження ванадію та, за рахунок збереження сольового складу має сприяти повторному використанню робочих розчинів.

3. Мета та задачі дослідження

Метою дослідження було встановити технологічні параметри операції кислотного вилугування ванадію з використанням пероксиду водню у якості комплексоутворювача при переробці низькотемпературних ВВК.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- визначити вплив початкових концентрацій сірчаної кислоти та кількості внесеного пероксиду водню на перебіг процесу вилугування ванадію із низькотемпературних ВВК;
- встановити основні технологічні параметри процесу сірчаноокислого вилугування ванадію з ВВК в присутності пероксиду водню.

4. Матеріали та методи дослідження впливу пероксиду водню на кислотне вилугування ванадію з низькотемпературних ВВК

4. 1. Досліджувані матеріали та обладнання, що використовувались в експерименті

В експериментах використовували реактиви кваліфікації не нижче ч.д.а. та дистильовану воду. В якості сировини використовували відпрацьовані ванадієві каталізatori марки СВД–КДК сірчаноокислотного цеху ДП «Схід ГЗК» м. Жовті Води наступного складу (%): SiO₂ – 50; K₂O (Cs₂O, Rb₂O) – 13; V₂O₅ – 6,4; вологість – 2; SO₃ – до 100.

Зразки ВВК звільняли від сторонніх включень, подрібнювали до класу крупності – 0,5 мм, матеріал усереднювали і висушували при 120 °C до постійної маси.

Вилугування здійснювали при 25 °C на установці, що складалася з трьохгорлої колби об'ємом 500 мл в одне горло якої був вставлений термометр контролю температури, інше горло слугувало для відбору проб, через центральне горло пропускали вал пропелерної механічної мішалки з частотою обертання 600 об/хв. Колбу розміщували у рідинному термостаті, що підтримував температуру ± 0,5 °C. Відбір проб розчинів вилугування виконували шприцом, що був обладнаний трубочкою з фільтром Шота на кінці.

Для вилугування в реактор вносили 50 г каталізатору, розраховану кількість води, сірчаної кислоти, по досягненню суспензією заданої температури, в неї вносили пероксид водню, процес проводили при співвідношенні твердої і рідкої фаз Т:Р=1:4. Час необхідний для завершення вилугування встановлювали шляхом відбору проб розчину кожні 5хв та аналізом їх на загальний вміст ванадію методом оксидиметричного титрування [17]. Після завершення вилугування суспензію фільтрували, осад основи каталізатору промивали 25 мл дистильованої води, промивні води об'єднували з фільтратом, доводили об'єм розчину до 250 мл та визначали в ньому концентрації V(IV), V(V) і H₂O₂.

4. 2. Методика аналітичного визначення концентрацій чотирьох-, п'ятивалентного ванадію та пероксиду водню при їх сумісній присутності в розчині

Для визначення концентрацій V(IV), V(V) і H₂O₂ при одночасній їх присутності в розчині використовували видозмінену методику оксидиметричного титрування. Для цього відбирали дві аликвоти, до першої додавали встановлену кількість 0,1N розчину солі Мора (nFe²⁺₁) у надлишку по відношенню до V(V) і H₂O₂, триразовий надлишок сірчаної кислоти (1:1) та витримували розчин протягом часу, за який досягалася рівновага відновлення п'ятивалентного ванадію (nV⁺⁵) і перекису водню (nH₂O₂) (30 хв). Отриманий розчин титрували 0,1N перманганатом калію (nMnO₄⁻₁) для встановлення суми надлишку солі Мора та загальної кількості ванадію титруванням 0,1N розчином солі Мору (nFe²⁺_{II}).

В другій аликвоті визначали сумарну кількість ванадію (IV) та пероксиду водню, титруванням перманганатом (nMnO₄⁻_{II}) в присутності ортофосфорної кислоти. Кількості V(V), V(IV) та H₂O₂ у аликвотах встановлювали шляхом розв'язання системи рівнянь (2):

$$\begin{cases} nV^{+4} = \frac{nMnO_{4I}^- + nMnO_{4II}^- - nFe^{2+}}{2}; \\ nV^{+5} = nFe^{2+}_{II} - nV^{+4}; \\ nH_2O_2 = nMnO_{4II}^- - nV^{+4}. \end{cases} \quad (2)$$

5. Результати дослідження кислотного вилугування ванадію з низькотемпературних ВВК у присутності пероксиду водню

Розчинність сполук V (V) та стійкість пероксиду водню з підвищенням температури зменшується, що обумовлює доцільність проведення вилугування без підведення додатково тепла. Встановлення впливу кислотності розчинів та концентрації пероксиду водню на параметри процесу вилугування визначали при температурі 25 °С.

На рис. 1 представлена залежність ступеню вилугування ванадію із каталізатору СВД-КДК в часі при концентрації сірчаної кислоти 20 г/л та різних початкових концентраціях пероксиду водню.

З підвищенням кількості внесеного пероксиду водню концентрація ванадію в розчині збільшується, а час досягнення рівноваги зменшується. Максимальне вилучення ванадію, у всіх випадках, досягається протягом однієї години. В подальших

дослідженнях вилугування проводили протягом 90 хвилини.

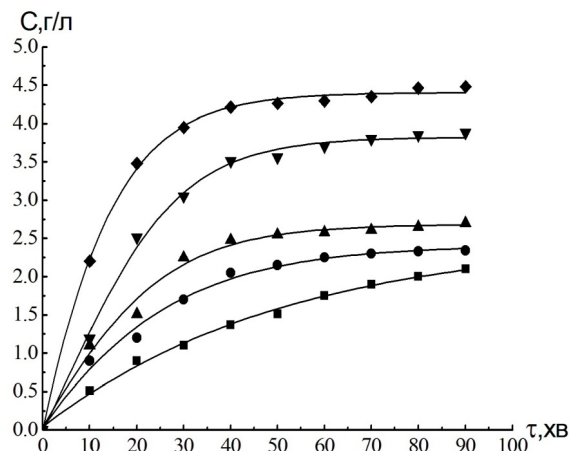


Рис. 1. Залежність зміни концентрації ванадію С у часі τ при різних співвідношеннях кількості перекису водню до загальної кількості ванадію в каталізаторі (nH₂O₂/nV): ■ – без H₂O₂; ● – 0,5:1; ▲ – 1:1; ▼ – 2:1; ◆ – 3:1. Концентрація сірчаної кислоти 20 г/л

Для дослідження впливу концентрації сірчаної кислоти та пероксиду водню на вилучення ванадію, форму знаходження його в розчині та ступінь розкладання H₂O₂ застосовували центральне композиційне планування (ЦКП). Мінімальному значенню кислотності для повного факторного експерименту (ПФЕ) відповідає концентрація сірчаної кислоти 5 г/л, максимальному – 20 г/л, мольне відношення кількості доданого пероксиду до ванадію, внесеного з каталізатором, варіювалося у межах від 0,5 до 1,5. Одержані експериментальні дані представлені у табл. 1. Обробку статистичних даних проводили за допомогою програмного пакету "STATISTICA". Результати обчислень графічно представлені у вигляді поверхонь відгуку. Матриця ЦКП, умови проведення і результати експерименту представлені в табл. 1.

Таблиця 1

ЦКП вилугування ванадію пероксидом водню в сірчано-кислотному середовищі

Системи дослідів	C(H ₂ SO ₄), г/л	n(H ₂ O ₂)/n(V)	Ступінь вилугування, %	Підвищення ступеня вилугування, %	Концентрація відновленого ванадію, г/л	Загальні втрати H ₂ O ₂ , %	Втрати H ₂ O ₂ при розкладанні на діатоміті, %	Втрати H ₂ O ₂ на відновлення ванадію, %
ПФЕ	20	1,5	85,72	35,53	3,103	88,78	87,37	12,63
	5	1,5	83,76	26,39	0,609	94,08	97,79	2,21
	20	0,5	64,67	20,34	1,851	71,41	73,57	26,43
	5	0,5	23,67	11,76	-0,056	87,51	99,35	0,65
Досліди у «зіркових точках»	23,105	1	40,77	22,40	1,747	86,1	89,53	10,47
	1,895	1	76,62	20,08	0,701	94,64	95,95	4,05
	12,5	1,707	87,01	30,64	1,760	93,51	94,32	5,68
	12,5	0,293	52,20	4,36	0,601	73,33	85,31	14,69
Досліди в центрі плану	12,5	1	64,14	23,26	1,033	86,79	93,86	6,14
	12,5	1	65,17	24,56	1,196	89,43	93,19	6,81

На рис. 2 представлена залежність зміни ступеня вилучення ванадію від кислотності розчину та кількості перексиду водню. Показано, що збільшення концентрації сірчаної кислоти сприяє вилуговуванню, проте її вплив поступається дії перексида. Підвищення кислотності призводить до значного покращення показників вилуговування у діапазоні малих концентрацій перексиду та майже не впливає на нього при високих співвідношеннях $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{V})$.

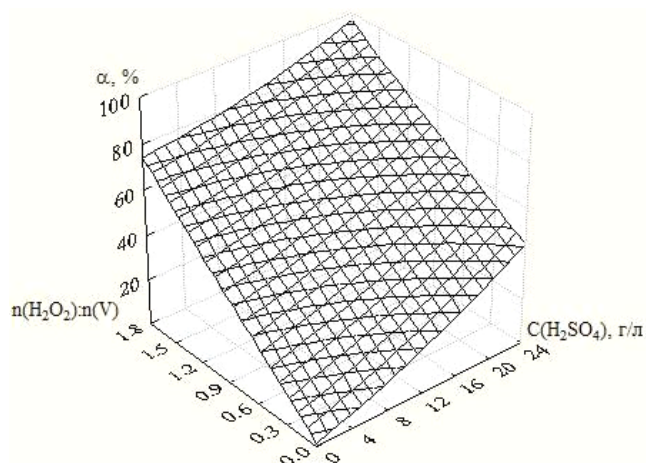


Рис. 2. Залежність ступеня вилуговування ванадію α від концентрації сірчаної кислоти $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ при різних співвідношеннях кількостей перексиду водню та ванадію $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{V})$ у каталізаторі

Для оцінки впливу перексиду водню на процес вилуговування отримано залежність ступеня вилучення ванадію із каталізаторів СВД КДК у розчині сірчаної кислоти (рис. 3). В діапазоні концентрацій кислоти 5–20 г/л розчинність V (V) швидко зростає, після 25 г/л – зростання уповільнюється. Шляхом віднімання даних по ступеню вилучення ванадію сірчаною кислотою (рис. 3) від даних комплексного вилуговування (рис. 2), отримано залежність, що дозволяє оцінити вплив H_2O_2 на процес вилуговування (рис. 4).

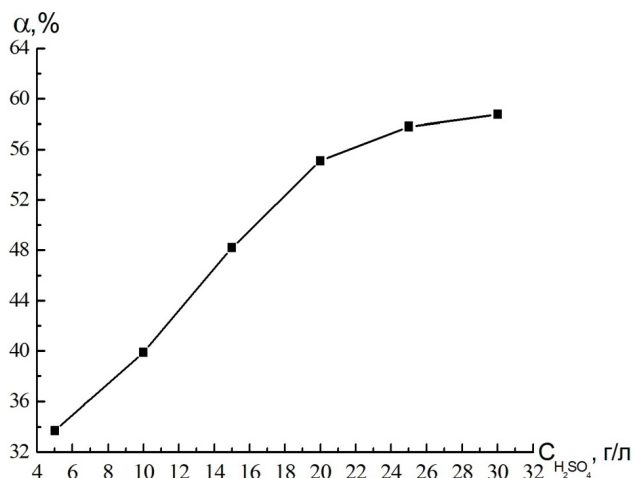


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення ванадію α від концентрації сірчаної кислоти $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$

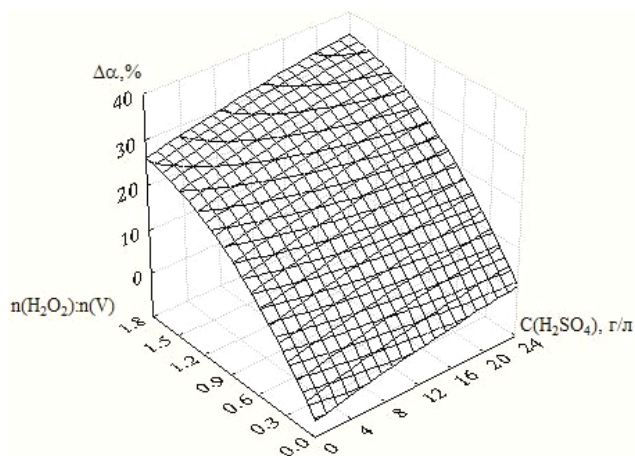
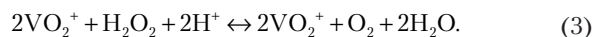


Рис. 4. Залежність підвищення ступеня вилуговування ванадію $\Delta\alpha$ від концентрації сірчаної кислоти $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ при різних співвідношеннях кількостей перексиду водню та ванадію $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{V})$

Внесення перексиду підвищує вилучення ванадію на 30–40 % при співвідношеннях $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{V}) > 1,6:1$ у всьому діапазоні кислотності та мало залежить від неї. Зменшення відношення $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{V})$ погіршує показники, але позитивний вплив присутності H_2O_2 на процес зберігається.

Перексид водню, залежно від кислотності розчинів вилуговування, може виступати як окисником, так і відновником ванадію [15]. На рис. 5 представлена зміна концентрацій V (IV) у розчинах від їх кислотності та кількості внесеного перексиду.

Збільшення концентрації сірчаної кислоти та перексиду водню сприяє відновленню V (V):



При низькій кислотності основною взаємодією є утворення пероксокомплексу (1).

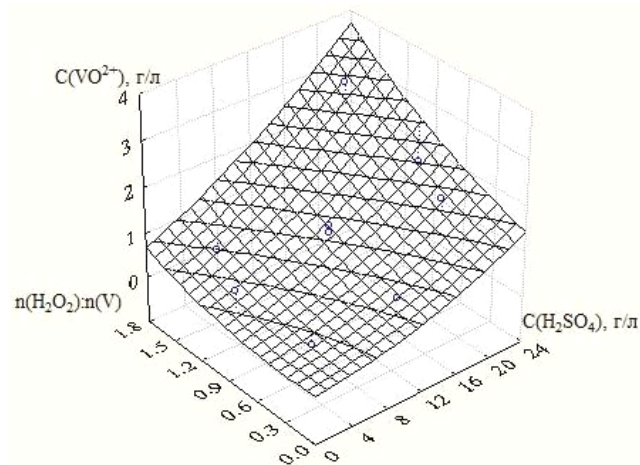


Рис. 5. Залежність концентрації V (IV) у розчинах вилуговування від концентрації сірчаної кислоти $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ при різних співвідношеннях кількостей перексиду водню та ванадію $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{V})$

ВВК представляють собою багатокомпонентну сировину в процесі вилугування якої пероксид водню частково розкладається. Його втрати пов'язані з процесами відновлення п'ятивалентного ванадію, розкладанням на поверхні діатоміту та у розчині під впливом домішкових іонів. Втрати пероксиду водню на процес відновлення V (V) визначали із стехіометрії реакції (3) по зміні концентрації V (IV). З даних по кінцевій концентрації пероксиду визначали сумарні його втрати в процесі вилугування та частку втрат на процес відновлення ванадію. На рис. 6 представлена зміна цієї частки від концентрації сірчаної кислоти при різних співвідношеннях $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ до $n(\text{V})$.

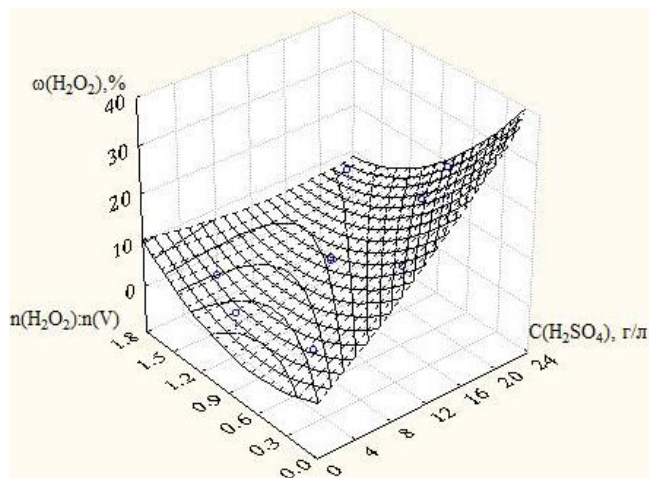


Рис. 6. Залежність частки пероксиду водню, що витрачається на процес відновлення V (V), від концентрації сірчаної кислоти $C(\text{H}_2\text{SO}_4)$ при різних співвідношеннях кількостей пероксиду водню та ванадію $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{V})$

Частка пероксиду водню, що каталітично розкладається під впливом домішок у розчині та на поверхні діатоміту, як різниця між даними по загальній його втраті в процесі вилугування та даними рис. 6 представлена на рис. 7.

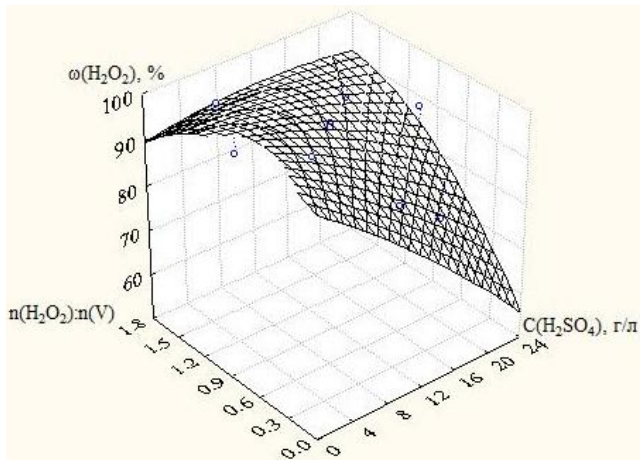


Рис. 7. Залежність частки пероксиду водню, що розкладається під впливом домішок та на поверхні діатоміту від концентрації сірчаної кислоти $C(\text{H}_2\text{SO}_4)$ при різних співвідношеннях кількостей пероксиду водню та ванадію $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{V})$

При підвищенні кислотності розчину та низькому вмісті пероксиду основні витрати останнього пов'язані з відновленням ванадію і процент розкладання його на домішках незначний. В той же час зі зростанням початкової концентрації пероксиду в системі, швидкість його розкладання на домішках зростає у всьому діапазоні кислотностей.

6. Обговорення результатів кислотного вилугування ванадію з низькотемпературних ВВК у присутності пероксиду водню

Вилугування низькотемпературних ВВК розчинами сірчаної кислоти (рис. 1, крива 1, рис. 3) характеризується низькою ступінню вилучення ванадію у розчин. Введення на стадію кислотного вилугування пероксиду водню сприяє зв'язуванню V (V) в пероксокомплекс та зміщенню рівноваги процесу у напрямку розчинення активної маси каталізатору. При цьому ступінь вилугування зі збільшенням концентрації вільної кислоти зростає слабо. Високі вилучення (до 95 %) можуть бути досягнуті при концентраціях сірчаної кислоти 5–10 г/л у випадку внесення 20–60 % надлишку пероксиду водню по відношенню до загальної кількості ванадію (рис. 2, 4).

Збільшення концентрації вільної сірчаної кислоти призводить до підсилення процесу відновлення V (V) у сполуки V (IV) (рис. 5). Накопичення у розчинах вилугування чотирьохвалентного ванадію є небажаним, оскільки на відміну від V (V), він не осаджується термогідролітично.

У процесі вилугування пероксид водню частково розкладається: при низьких кислотностях цей процес практично повністю відбувається за рахунок каталітичної дії домішок, при високих – зростає витрата пероксиду на відновлення V (V). Слід зазначити, що зворотного осадження ванадію на основу каталізатору не відбувається, цьому може запобігати повільне встановлення рівноваги між полімеризованими формами V (V) у розчині та осадом малорозчинної декаванадієвої кислоти (рис. 1, 3).

Наявність у складі ВВК піросульфатів та продуктів їх гідролізу при використаному відношенні Т:Р веде до накопичення у розчині надлишкової сірчаної кислоти (5–10 г/л). При такій кислотності з використанням пероксиду водню досягається вилучення 90–95 % ванадію у розчин. Виникає можливість передати на стадію осадження розчину з достатньо низьким вмістом кислоти. Це дозволяє знизити витрати луку при термогідролітичному осадженні ванадію, а при умові повернення фільтратів на наступний цикл вилугування – взагалі відмовитися від корегування рН, та відповідно – уникнути зміни катіонного складу розчинів.

При проведенні термогідролізу низький вміст кислоти у розчинах вилугування дозволяє скоротити витрати кислоти на стадії вилугування та луку при термогідролітичному осадженні ванадію. Термогідроліз слабких розчинів може бути проведено також без корегування рН та внесення сторонніх катіонів. В цьому випадку утворюється крупнозернистий осад, що добре фільтрується, у який переходить близько 90 % ванадію. Залишкова концентрація ванадію у таких фільтратах складає 1–1,5 г/л. При виведенні

фільтратів на стадію концентрування та вилучення сульфатів калію, рубідію, цезію їх необхідно очищувати від ванадію та інших домішок важких металів, що легко досягається шляхом їх осадження вапняковим молоком. При поверненні таких розчинів на стадію вилуговування необхідності у їх очищенні не виникає, що скорочує зв'язування ванадію у проміжні продукти, підвищує його скрізне вилучення та дозволяє сконцентрувати фільтрати по цінним водорозчинним компонентам.

7. Висновки

В результаті проведених досліджень встановлено, що підвищення концентрації сірчаної кислоти в діапазоні 5–25 г/л сприяє збільшенню вилучення

ванадію в розчини вилуговування на 5–10 % при переробці низькотемпературних ВВК. Введення в кислій розчині пероксиду водню в кількості, що перевищує еквівалентну по відношенню до загальної кількості ванадію в сировині ($n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{V})=(1,5-2,0):1$), підвищує ступінь вилучення до 40 %. При концентраціях сірчаної кислоти більше 15 г/л стає помітним побічний процес відновлення п'ятивалентного ванадію пероксидом водню.

Рекомендованими параметрами для стадії вилуговування є концентрація сірчаної кислоти 5–10 г/л, мольне відношення пероксиду до ванадію (1,7–2,0):1, час вилуговування агітаційному режимі 1 година при 20–25 °С, що дозволяє довести до 90–95 % ступінь вилучення ванадію при кислотній переробці каталізаторів з промоторами на основі суміші сульфатів калію, цезію та рубідію.

Література

1. Колобов, Г. А. Извлечение редких металлов из отработанных катализаторов [Текст] / Г. А. Колобов, В. И. Иващенко. – Технологии и оборудование для утилизации трудно перерабатываемых отходов цветной металлургии. – Донецк: ДонИМУ, 1995. – С. 116–128.
2. Жуковский, Т. Ф. Ванадиевые ресурсы Украины и технические решения по их переработке [Текст] : сб. науч. статей / Т. Ф. Жуковский // Химия, технология и применение ванадия. – Чусовой: ОАО «ЧМЗ», 2000. – С. 34–35.
3. Мухленов, И. П. Влияние солей щелочных металлов на свойства ванадиевых катализаторов окисления сернистого газа [Текст] / И. П. Мухленов, С. А. Икрамов, Н. П. Матвеева // Журнал прикладной химии. – 1972. – Т. 45. № 6. – С. 1341–1344.
4. Иваненко, С. В., Джораев Р. Р. Активность ванадиевых сернокислотных катализаторов, промотированных соединениями Na, K, Rb, Cs и Mg при различных парциальных давлениях [Текст] / С. В. Иваненко, Р. Р. Джораев // Журнал прикладной химии. – 1995. – № 6 (68). – С. 966–970.
5. Терлихаева, А. М. Комплексная утилизация отработанных ванадиевых катализаторов сернокислого производства [Текст] / А. М. Терлихаева, Ю. Н. Фильцев, В. А. Козлов // Комплексное использование минерального сырья. – 1994. – № 3 (183). – С. 87.
6. Lozano, L. J. Leaching of vanadium from spent sulfuric acid catalysts [Text] / L. J. Lozano, D. Juan // Minerals Engineering. – 2001. – Vol. 14, Issue 5. – P. 543–546. doi: 10.1016/s0892-6875(01)00042-5
7. Mulak, W. Preliminary results of metals leaching from a spent hydrodesulfurization (HDS) catalysts [Text] / W. Mulak, A. Szymerycha, A. Lesniewicz, W. Zyrmick // Physicochem. Prob. Miner. Process. – 2006. – Vol. 40. – P. 69–76.
8. Aarabi-Karagani, M. Leaching of vanadium from LD convertal slag using sulfuric acid [Text] / M. Aarabi-Karagani, F. Rashchi, N. Mostoufi, E. Vahidi // Hydrometallurgy. – 2010. – Vol. 102, Issue 1-4. – P. 14–21. doi: 10.1016/j.hydromet.2010.01.006
9. Mousa, Kh. M. Study of Vanadium Recovery from Spent Catalysts Used in the Manufacture of Sulfuric Acid [Text] / Kh. M. Mousa, K. Safa // Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering. – 2010. – Vol. 11, Issue 2. – P. 49–54.
10. Patent 4640823 USA. Alkali leaching of vanadium bearing residue [Text] / Goddard, J. B. – Published: 03.02.87.
11. Koksalova, P. Reprocessing of spent catalysts from the production of sulfuric acid [Text] / P. Koksalova, M. Mrnka // Chemicky Prumisl. – 1994. – Vol. 44, Issue 6. – P. 182–186.
12. Luis, S. Vanadium recovery by leaching in spent catalysts for sulfuric acid production [Text] // Science and technology. 2000. – V. 8, № 16. – P. 85-90.
13. Подвальная, Н. В. Растворимость гексаванадатов рубидия и цезия в серной кислоте [Текст] / Н. В. Подвальная, В. Р. Миролюбов, В. Л. Волков // Журнал неорганической химии. – 2004. – № 5. – С. 858–861.
14. Чуфарова, Н. Г. Растворимость в системе $\text{RbVO}_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ [Текст] / Н. Г. Чуфарова, А. А. Иванкин, Н. И. Петунина // ЖНХ. – 1984. – № 5. – С. 1308–1311.
15. Guadong, D. Oxidation of vanadium (III) by Hydrogen Peroxide and Oxomonoperoxo Vanadium (V) Ion in Acidic Aqueous Solutions. A Kinetic and Simulation Study [Text] / D. Guodong, H. Espenson // Inorganic Chemistry. – 2005. – Vol. 44, Issue 15. – P. 5514–5522. doi: 10.1021/ic050502j
16. Пасенко, О. О. Вилучення ванадію з відпрацьованих каталізаторів синтезу сірчаної кислоти [Текст] : тез. VI Всеукр. наук. конф. / О. О. Пасенко, А. Ю. Нікіфорова, К. І. Кукурузенко // Хімічні Каразінські читання – 2014. – Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2014. – С. 74
17. Музгин, В. Н. Аналитическая химия ванадия [Текст] / В. Н. Музгин, Л. Б. Хамзина. – М.: Наука, 1981. – 215 с.