

Министерство высшего и среднего специального образования  
Республики Узбекистан

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

На правах рукописи

УДК 546.6:546.881

**БЕРДИЕВ АЗИЗ МЕЛИСОВИЧ**

**СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ  
РАСТВОРОВ СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание академической степени магистра

по специальности

5А320401 – химическая технология редких и рассеянных элементов

Научный руководитель:

к.т.н. Абдусаломов А.А.

**Ташкент – 2017**

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>3</b>
<b>ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>11</b>
1.1. Поведение ванадия в водных растворах .....	11
1.2. Сорбционные методы извлечения ванадия .....	24
1.3. Заключение.....	38
<b>ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА И ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....</b>	<b>41</b>
2.1. Характеристики использованных материалов .....	41
2.2. Методики проведения анализа компонентов в растворах .....	47
2.3. Методики проведения экспериментов .....	50
<b>ГЛАВА 3. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ (V) ИЗ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ РАСТВОРОВ ВОЛОКНИСТЫМИ ИОНИТАМИ ФИБАН.....</b>	<b>52</b>
3.1. Исследование влияние pH на сорбцию ванадия (V) волокнистыми ионитами ФИБАН АК-22 и А-6 из минерализованных растворов.....	52
3.2. Исследование равновесных характеристик волокнистых ионитов ФИБАН АК-22 и А-6 при сорбции ванадия (V) из минерализованных растворов.....	54
3.3. Исследование кинетических характеристик волокнистых ионитов ФИБАН АК-22 и А-6 при сорбции ванадия (V) из сернокислородных растворов.....	59
3.4. Исследование динамических характеристик волокнистого ионита ФИБАН АК-22 при сорбции ванадия (V) из минерализованных растворов .....	68
3.5. Сорбция ванадия (V) волокнистыми ионитами ФИБАН из ренийсодержащих минерализованных растворов .....	70
<b>ВЫВОДЫ .....</b>	<b>76</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>77</b>

## ВВЕДЕНИЕ

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

Металлический ванадий, его соединения и сплавы обладают уникальными физико-химическими свойствами, что обуславливает их применение во многих областях – черной и цветной металлургии, авиастроении, космической технике, морском судостроении, атомной энергетике, химической промышленности.

Ванадий – один из главных легирующих элементов. В мире объем производства ванадия растет, составив в 2013 г. 76 тыс. тонн [1]. Более 85 % ванадия используют в черной металлургии как эффективную легирующую добавку при производстве сталей для увеличения их прочности (углеродистых – 38 %, высокопрочных низколегированных – 20 %, легированных – 19 %, инструментальных и штамповочных – 10 %, титановых – 8 %) [2]. Стали используют для изготовления трубопроводов, пружин, болтов, подшипников [3].

Примерно 8 % применяют в цветной металлургии, главным образом в виде алюминий-ванадиевых сплавов для легирования конструкционных материалов на основе титана, применяемых в авиастроении, космической технике и в морском судостроении [2].

Остальная часть потребляемого ванадия (5 %) приходится на химическую промышленность, в частности на производство аккумуляторных батарей и катализаторов производства серной кислоты, процессов крекинга нефти, получения уксусной кислоты и многих других [2].

Металлический ванадий применяют в атомной энергетике (для изготовления оболочек ТВЭЛов, труб) и в производстве электронных приборов.

Спрос на ванадий, по прогнозам, будет расти на 7 процентов в год до 2025 г. [2], благодаря использованию ванадийсодержащих сталей как в традиционных областях, так и для реализации новых технологий по созданию аккумуляторных батарей [2]. В последние годы наблюдается увеличение использование ванадия в сталях, из которых изготавливается усиленная арматура строительных сооружений, плотин, туннелей, мостов и других инженерных объектов для уменьшения катастрофических разрушений в сейсмически активных регионах [2].

Во всем мире в качестве присадок в черной металлургии применяются сплавы ванадия: солван (25-30 % V), феррованадий (35-80 % V), корван (83-86 %), нитрован (78-80 %) [4]. На легирование различных сортов стали расходуется от 2,8 до 52 кг феррованадия на 1 т жидкой стали [4].

Содержание ванадия в земной коре составляет  $1,5 \cdot 10^{-2}$  % мас.; в почвах – около 0,01% (в основном в гумусе); в пресных и морских водах –  $1 \cdot 10^{-7}$ - $2 \cdot 10^{-7}$  %; в мировом океане –  $3 \cdot 10^{-7}$  % мас.[5, 6]. Ванадий является геохимическим индикатором. Определяемое отношение V/Cr в рубинах и сравнение его в рубинах различных месторождений позволяет моделировать этапы генезиса [7].

Ванадий находится преимущественно в рассеянном состоянии и обнаруживается в железных рудах, нефтях, асфальтах, битумах, горючих сланцах, углях и др. [4]. Одним из главных источников загрязнения природных вод ванадием являются нефть и продукты ее переработки. В природных водах ванадий встречается в очень малой концентрации: в воде рек – 0,2-4,5 мкг/дм<sup>3</sup>, в морской воде – в среднем 2 мкг/дм<sup>3</sup> [8-10]. В воде ванадий(V) образует устойчивые комплексные анионы  $(V_4O_{12})^{4-}$  и  $(V_{10}O_{28})^{6-}$  [8]. В миграции ванадия существенна роль растворенных комплексных соединений его с органическими веществами, особенно с гумусовыми кислотами. Локально высокие концентрации металла, до 70 мкг/л, обнаруженные в пресных водах, часто связаны с выщелачиванием его из вулканических потоков лавы и урановых месторождений. Концентрации

ванадия в поверхностных водах, обусловленные промышленными отходами, малы и, в основном, находятся в пределах естественного содержания (до 65 мкг/л) [11]. В литературных источниках приводится информация о концентрациях ванадия в поверхностных водах промышленных отходов до 2 мг/л [11].

Ванадий добывается в основном в Южно-Африканской Республике, Китае (на северо-западе) и России (на Урале) из ванадийсодержащих титаномагнетитовых руд. Подтвержденные мировые запасы ванадия в месторождениях этих руд составляют 10,15 млн. т  $V_2O_5$  [4]. Из них 52,2 % находится в ЮАР, 25,6 % – в Китае, 6,5 % – в Австралии, 4,8 % – в Новой Зеландии, 1,6 % – в Венесуэле и 9,3 % в других странах. Общие запасы  $V_2O_5$  за рубежом достигают 47,6 млн. т. Запасы ванадия в Российской Федерации сопоставимы с его запасами в ЮАР. В основном учтенные запасы ванадия РФ сосредоточены в титаномагнетитовых рудах месторождений Урала (Гусевогорское, Качканарское, Первоуральское, Волковское) [4].

Наряду с основным сырьевым продуктом – ванадийсодержащим шлаком, образующимся при переработке титаномагнетитовых руд, ванадий извлекают из высоковязких нефтей и природных битумов, остаточных растворов переработки урановых руд, а также из техногенного сырья – отработанных катализаторов серноокислотного производства, зольных остатков теплоэлектростанций, использующих жидкое топливо [2, 12].

В настоящее время около 80 % ванадия в зарубежных странах получают из титаномагнетитовых руд, в России они являются основой сырьевой базы ванадия (~ 97 % запасов) и отличаются низким содержанием титана (2-3 %) в титаномагнетите и могут перерабатываться в доменных печах [4].

Содержание ванадия в этих рудах – от 0,07 до 0,1 %, отношение Ti/V обычно равно 10. На долю титаномагнетита – минерала-носителя при среднем его содержании 15-20 % приходится 70-90 % ванадия [4].

Чугун, получаемый из железованадиевого концентрата, образующегося при обогащении титаномагнетитовых руд методом магнитной сепарации, подвергают операции деванадации в присутствии твердого окислителя, в результате чего ванадий концентрируется в шлаке. Шлак, смешанный с кальцинированной содой (до 12 %) или известняком, направляется на окислительный обжиг в трубчатых вращающихся печах. Обожженная шихта из печи с температурой 550-620 °С после охлаждения поступает на выщелачивание вначале водой, а затем серной кислотой. Образующиеся растворы, содержащие 15-25 г/л, смешиваются до pH 1,6-1,9 и нагреваются до 80 °С. Выпавший осадок – поливанадат (натрия, марганца, железа) – отфильтровывают и подвергают сушке и плавке при температуре около 1100 °С. Химический концентрат ванадия содержит 87-88 % оксида ванадия.

Извлечение ванадия из шлака в химический концентрат составляет 68-70 % [4]. При осаждении ванадия гидролитическим способом образуется маточный раствор, который из-за значительного количества примесей, как правило, сбрасывается в хвостохранилище.

Переработка таких растворов целесообразна как с позиции повышения извлечения ванадия из шлака, так и выполнения экологических требований по охране окружающей среды в связи с высокой токсичностью соединений ванадия. Концентрация ванадия в отработанных растворах достигает 200 мг/дм<sup>3</sup> и выше [13, 14] при нормируемом его содержании в сточных водах, поступающих на биологические очистные сооружения, ~5 мг/дм<sup>3</sup> [15].

Соединения ванадия весьма токсичны, причем степень токсичности зависит от вида соединения, растворимости его в биосредах, валентности ванадия и условий поступления его в организм. С увеличением валентности ванадия степень токсичности возрастает при нахождении его как в виде аниона, так и в виде катиона. Наиболее токсичные соединения пятивалентного ванадия тормозят синтез жирных кислот, ингибируют некоторые ферментные системы. Монополярные аэрозоли пятиоксида ванадия несколько токсичнее, чем биполярные [15]. Токсическое действие ванадия на

организм млекопитающих и человека характеризуется широким спектром функциональных, биохимических и морфологических нарушений. Токсичность ванадия того же класса, что и свинца, мышьяка [11, 15, 16].

По требованиям СанПиНа предел допустимых концентраций ванадия в минерализованных водах составляет  $0,4 \text{ мг/дм}^3$  [17]. Бюро стандартов Индии лимитировало содержание ванадия в поверхностных водах до  $0,2 \text{ мг/дм}^3$  [18]. Предельно допустимая концентрация ванадия в воде водоемов хозяйственнопитьевого и культурно-бытового водопользования составляет  $0,1 \text{ мг/дм}^3$ , ПДК<sub>вр</sub> –  $0,001 \text{ мг/дм}^3$  (лимитирующий показатель вредности – токсикологический) [15-17].

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

Учитывая сравнительно низкие концентрации ванадия в сбросных растворах, образующихся при пиро- и гидрометаллургической переработке ванадийсодержащих шлаков, извлечение и концентрирование его целесообразно осуществлять с использованием сорбционного метода, отличающегося достаточной простотой, экономической эффективностью, высокой селективностью и сравнительно низкими удельными расходами химических реагентов.

Хотя для извлечения ванадия из растворов, в основном, из производственных стоков, предложены материалы различного типа, в том числе сильноосновные аниониты, хелатообразующие ионообменные смолы, активные угли и неорганические адсорбенты, а также волокнистые аниониты на основе целлюлозы, сведения о сорбционном извлечении ванадия из высокоминерализованных растворов, влиянии типа ионитов и характера функциональных групп на сорбцию и десорбцию ионов ванадия, обоснования влияния pH, температуры и других параметров на

селективность сорбционного процесса крайне ограничены и порой противоречивы [13].

Целью настоящей работы является определение и оптимизация условий сорбции ванадия из серноокислых растворов азотсодержащими анионитами различного типа.

Поскольку волокнистые сорбенты на основе целлюлозы проявили достаточно высокую сорбционную способность по ванадию, в работе использовали волокнистые азотсодержащие иониты типа ФИБАН с развитой системой мезо- и микропор, полученные путем полимераналогичных превращений полиакрилонитрильных волокон [19].

Наряду с волокнистыми ионитами ФИБАН определенный интерес для извлечения ванадия представляют гранулированные слабоосновные и сильноосновные сорбенты, синтезированные в последние годы и отличающиеся специфической структурой (иониты Россион) и селективностью (иониты Lewatit и Cybber).

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- исследование равновесных, кинетических и динамических характеристик сорбции ванадия из серноокислых растворов азотсодержащими волокнистыми ионитами ФИБАН и гранулированными ионитами Россион, Lewatit и Cybber;
- исследование десорбции ванадия с выбранных материалов реагентным способом;
- изучение селективности волокнистых ионитов при извлечении ванадия из минерализованных растворов;
- сравнение сорбционных характеристик ионитов при извлечении ванадия из сбросных растворов предприятия ОАО «Евраз Ванадий-Тула» и выдача рекомендаций по их использованию.

В работе получены следующие существенные научные результаты.

Впервые систематическими исследованиями определены равновесные, кинетические и динамические характеристики сорбции ванадия (V) из сернокисло-хлоридных растворов азотсодержащими волокнистыми (ФИБАН) и гранулированными (Россион и СУВВЕР) ионитами.

Установлено, что сорбция ванадия (V) в виде декаванадат-иона из сернокисло-хлоридных растворов ( $\text{pH} \geq 2$ ) волокнистыми азотсодержащими ионитами (ФИБАН АК-22 и А-6) протекает во внешнедиффузионной области и отличается низкой скоростью. Эффективные коэффициенты диффузии ванадия (V) в ионите ФИБАН АК-22 имеют порядок  $10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ . Скорость же сорбции ванадия (V) в виде оксокатиона из растворов ( $\text{pH} 1$ ) волокнистым катионитом ФИБАН К-1 значительно выше: коэффициент диффузии имеет порядок  $10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Максимальный коэффициент распределения ванадия (V) при сорбции из сернокисло-хлоридных растворов всеми изученными анионитами наблюдается в интервале значений  $\text{pH} 3 \div 4$ .

Практическая ценность работы. Установленное в работе различие в скоростях сорбции волокнистыми ионитами ФИБАН АК-22 и А-6 позволяет рекомендовать их для отделения ванадия (V) от других металлов в аналитической практике.

Определены оптимальные режимы извлечения ванадия (V) азотсодержащим наноструктурированным ионитом Россион-62 из сбросных растворов предприятия ОАО «Евраз Ванадий-Тула», образующихся при переработке ванадийсодержащих титаномагнетитовых руд. Проведённая апробация этого сорбционного процесса показала, что сквозная степень извлечения ванадия (V) составила 89,6 %.

На защиту выносятся:

1. Сорбционные характеристики азотсодержащих волокнистых (ФИБАН) и гранулированных (Россион и СУВВЕР) ионитов, полученные при извлечении ванадия (V) из сернокисло-хлоридных растворов.

2. Закономерности кинетического разделения ванадия (V) и других металлов при совместной сорбции их из сернокисло-хлоридных растворов.

3. Результаты апробации сорбции ванадия (V) наноструктурированным азотсодержащим ионитом Россион-62 из сбросных растворов, образующихся при переработке ванадийсодержащих титаномагнетитовых руд.

# ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1. Поведение ванадия в водных растворах

Ванадий (V) – элемент пятой первой подгруппы V группы четвертого периода системы Д.И. Менделеева. Атомный номер ванадия равен 23, атомная масса – 50,9415, радиус атома – 0,134 нм, ионные радиусы:  $V^{+2}$  – 0,072;  $V^{+3}$  – 0,065;  $V^{+4}$  – 0,061;  $V^{+5}$  – 0,040 нм [4, 5]. Его относят к так называемым переходным элементам.

Ванадий – серебристо-серый металл. Устойчив на воздухе, но выше  $\sim 300$  °C начинает окисляться. При 600–700 °C окисление идет очень быстро с образованием легкоплавкого пентаоксида ванадия. Ванадий реагирует с плавиковой и азотной кислотами, смесью азотной и соляной кислот, при нагревании – с концентрированной серной кислотой. С соляной кислотой почти не реагирует. Расплавы щелочей в присутствии кислорода воздуха разрушают ванадий с образованием ванадатов [20].

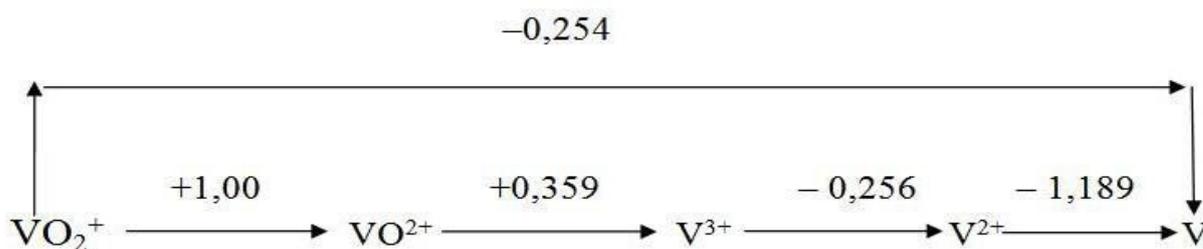
Состояние ванадия в растворах, как показали многочисленные исследования, отличается многообразием и чрезвычайной сложностью из-за наличия ионов ванадия в различных степенях окисления. Известны химические соединения 2-, 3-, 4- и 5- валентного ванадия.

Гидратированные ионы в кислом растворе имеют следующие цвета: V(II) – фиолетовый, V(III) – зеленый, V(IV) – голубой, V(V) – желтый [21].

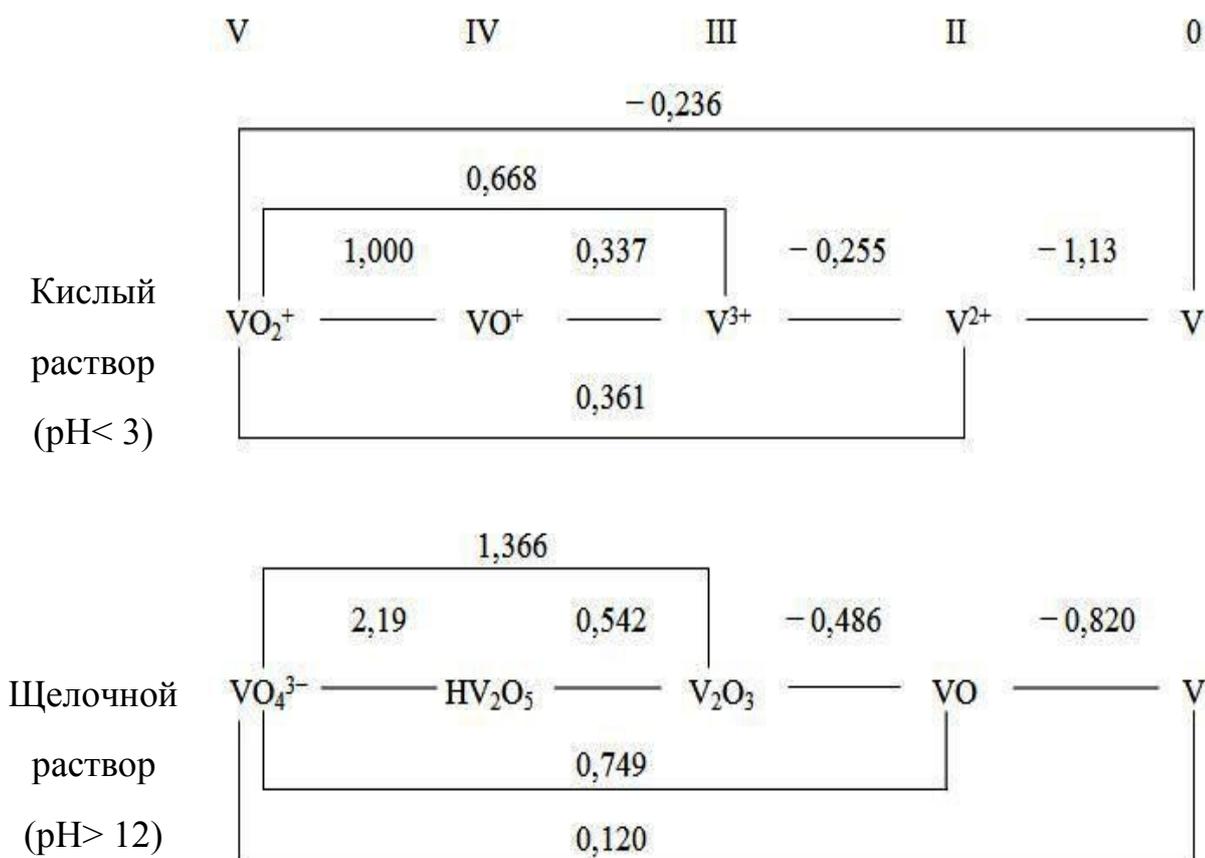
Соединения двух низших валентностей малоустойчивы и являются сильными восстановителями. Сравнительно устойчивы соединения четырехвалентного ванадия. В кислой среде нормальный потенциал  $V(V)/V(IV) = 1,01$  В. Характерен легкий переход ванадия от пятивалентного состояния к четырехвалентному и обратно.

Для обобщения данных о стандартных потенциалах переходов между степенями окисления элементов, в том числе ванадия, можно использовать диаграмму Латимера.

Для ее изображения записывают в ряд окисленные и восстановленные формы этих переходов (электрохимических полуреакций) и соединяют их стрелками по направлению восстановления с указанием соответствующего значения нормального потенциала  $E^\circ$  (в вольтах). При этом следует учитывать, что значения потенциала  $E^\circ$  приняты в расчете на один электрон. Такая диаграмма, построенная для ванадия, существующего в кислых растворах, имеет вид [20]:



Авторами [13] приводятся следующие диаграммы для ванадия, находящегося в кислых ( $\text{pH} < 3$ ) и щелочных растворах ( $\text{pH} > 12$ ):



Ионы V(II) малоустойчивы в растворах, они восстанавливают даже ионы водорода. Соединения V(III) тоже сильные восстановители. Соединения ванадия (V) – сильные окислители, но только в кислых растворах. В щелочных растворах они устойчивы [20].

Во всех степенях окисления ванадий, как правило, имеет координационное число 6. В степенях окисления (IV) и (V) также образуются соединения с координационным числом 4 (например, в мета-, ди- и ортованадатах), 5 и 8 [20].

Химия водных растворов ванадия усложняется из-за существования в растворах многочисленных ионов и полиионов, переход которых в равновесное состояние зависит от значения pH и окислительного-восстановительного потенциала в системах, а также его концентрации и содержания других элементов. Ионное состояние ванадия (IV) и (V) в водных растворах, гетерогенные равновесия в водно-солевых системах, включающих его соединения, детально рассмотрены в литературных источниках [6, 13, 20-33].

Диаграммы «pH – потенциал» (рис. 1) и «pH – lg C» (рис. 2 – для ванадия (IV) и (V); рис. 3-5 – для ванадия (V)) – графическое изображение равновесий в системах, содержащих твердые фазы и водные растворы, позволяют представить термодинамически стабильное состояние ванадия в зависимости от показателей, определяющих возможность образования химических соединений в растворах.

Ванадий существует в водном растворе в степени окисления (IV) при определенных значениях pH, концентрации металла и окислительного потенциала (рис. 1, 2), как правило, в виде ванадил-иона  $VO^{2+}$  [13, 29].

Ванадий (V) находится в растворе в виде катиона  $VO_2^+$ , нейтральных соединений  $VO(OH)_3$ , анионов: декаванадата ( $V_{10}O_{26}(OH)_2^{4-}$ ,  $V_{10}O_{27}(OH)^{5-}$  и  $V_{10}O_{28}^{6-}$ ), монованадата –  $VO_2(OH)_2^-$ ,  $VO_3(OH)^{2-}$  и  $VO_4^{3-}$  и поливанадата –  $V_2O_6(OH)^{3-}$ ,  $V_2O_7^{4-}$ ,  $V_3O_9^{3-}$  и  $V_4O_{12}^{4-}$  [29]. Метаванадат- и декаванадат-ионы существуют при концентрациях ванадия, превышающих 0,1 моль/л [29, 30].

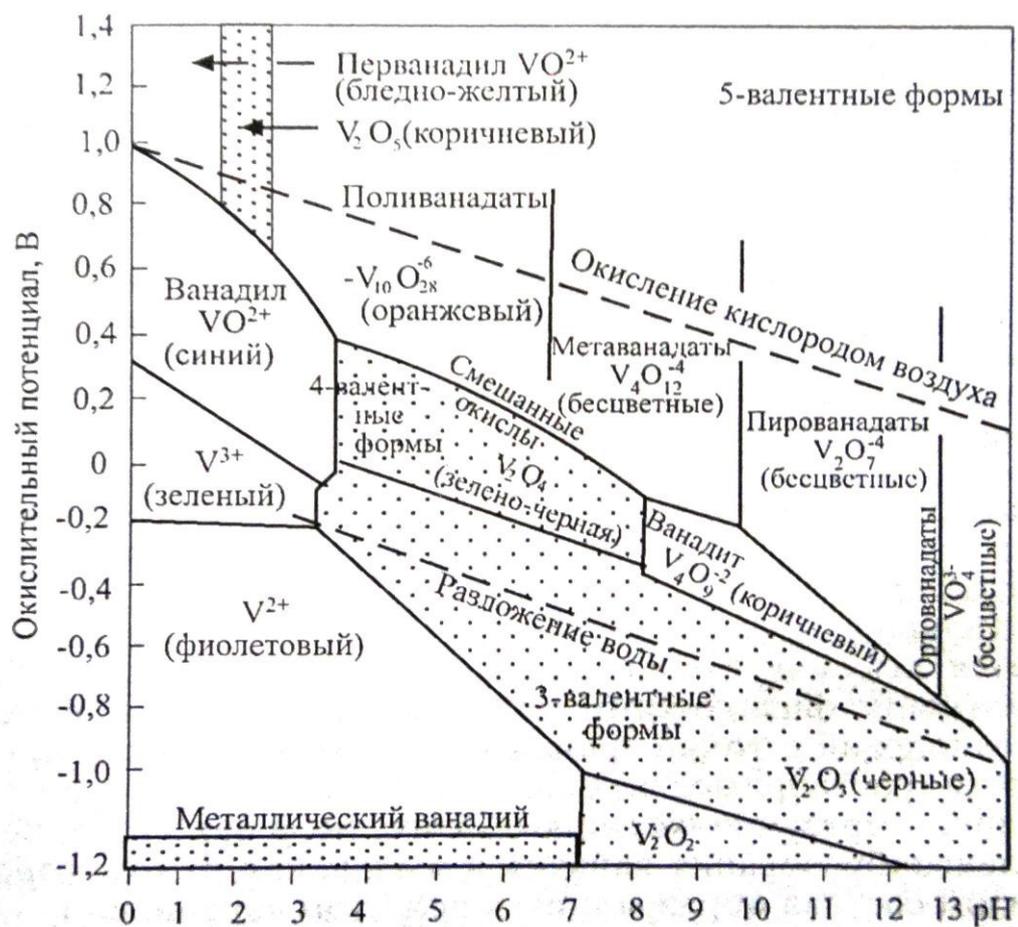


Рис. 1. Ионное состояние ванадия и состав твердых фаз в зависимости от рН среды и окислительного потенциала [13].

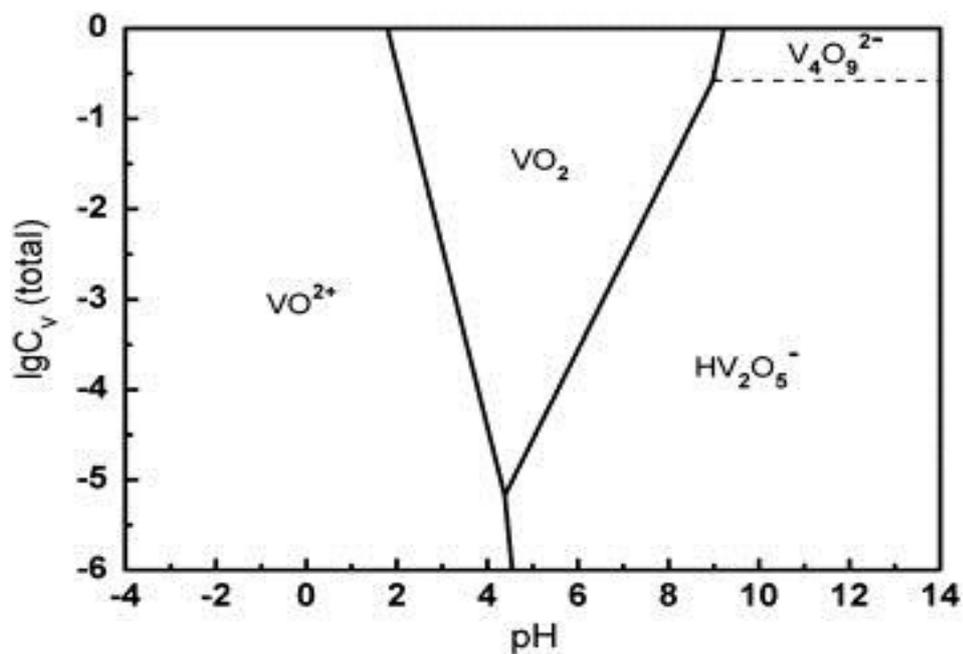


Рис. 2. Формы ванадия, существующие в водном растворе [29].

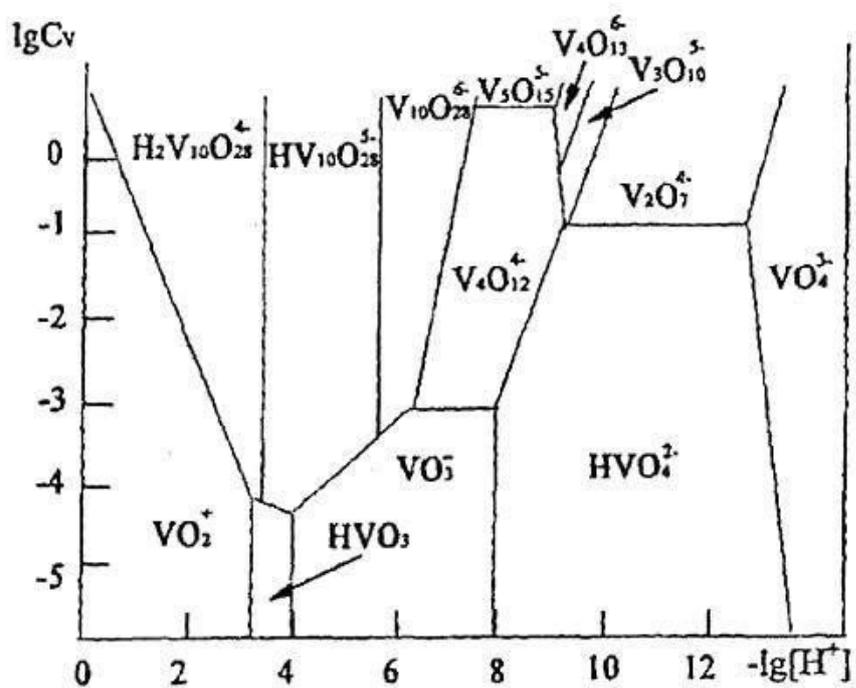


Рис. 3. Зависимость состояния ионов ванадия (V) от pH водного раствора [13].

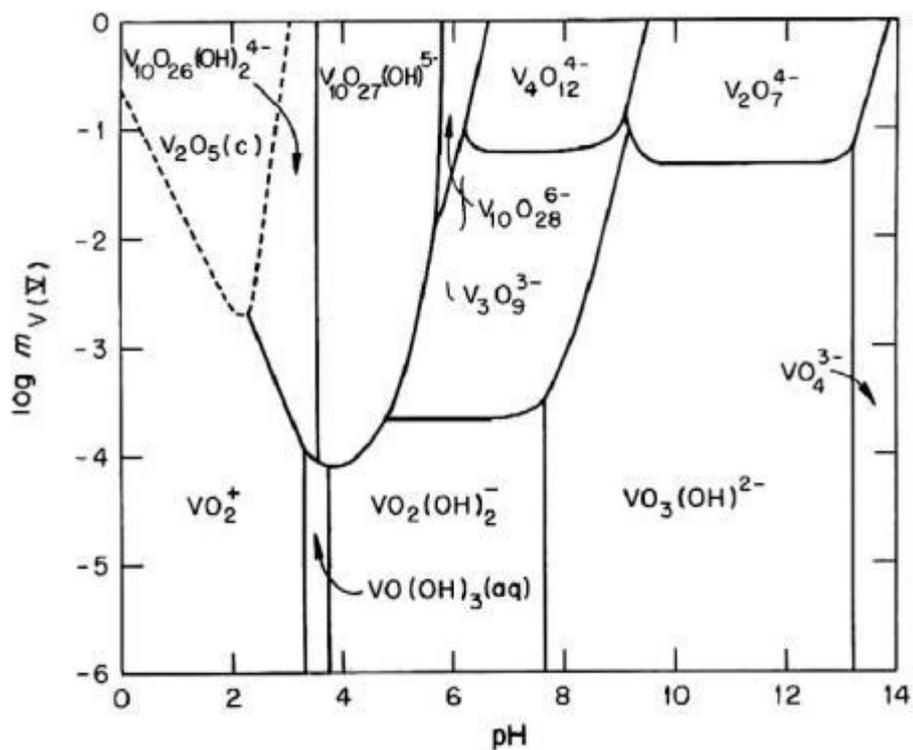


Рис. 4. Зависимость состояния ионов ванадия (V) от pH водного раствора [13, 30-33].

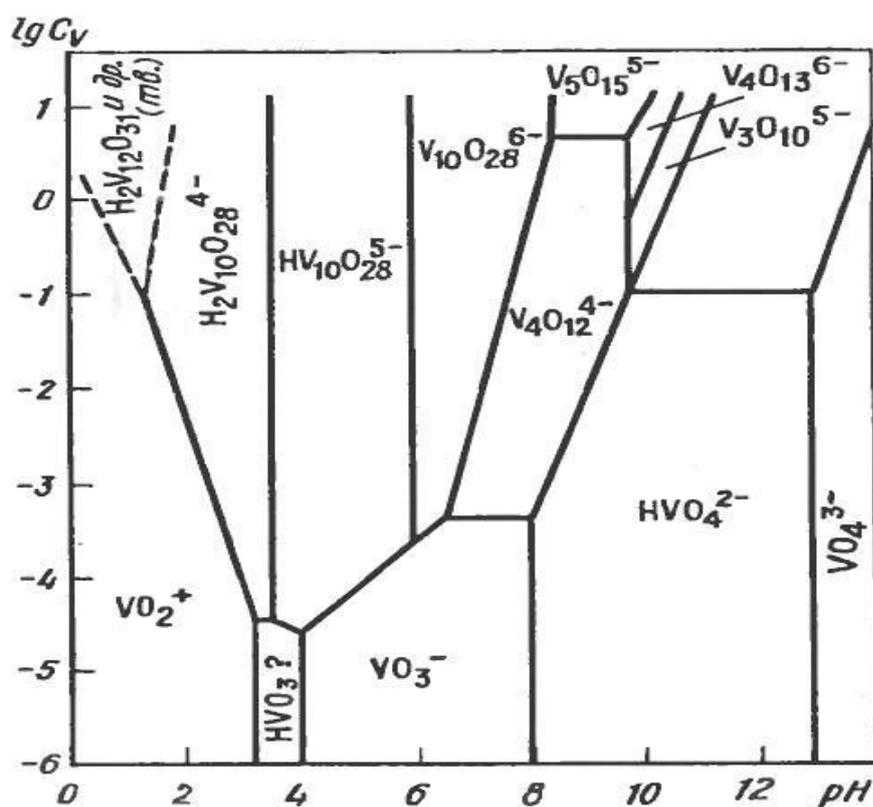


Рис. 5. Диаграмма преимущественного состояния ванадия (V) в водных растворах в зависимости от pH при 25 °С [20].

При значении pH < 2,0 ванадий существует в основном в виде катионов  $\text{VO}_2^+$  и аниона декаванадата  $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ , когда содержание  $\text{V}_2\text{O}_5$  составляет 2-3 г/л (рис. 3).

В кислых растворах V(V) образует аквакомплекс  $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ . Поэтому во многих случаях комплексообразование V(V) в водных растворах кислот целесообразно рассматривать как процесс замещения лигандами молекул воды, расположенных во внутренней сфере аквакомплекса [13]:



В сильнощелочных растворах он входит в состав моноядерной частицы – ортованадат-иона; с уменьшением концентрации щелочи возникают полиядерные анионные частицы; максимальная степень конденсации, равная 10, характерна для слабокислых растворов.

Равновесные данные для некоторых реакций гидролиза ванадия (V), протекающих в водных растворах с различной ионной силой, представлены в табл. 1 [31].

Авторами работы [34] предложена модель процессов поликонденсации в подкисленном растворе  $\text{VO}_4^{3-}$ , адекватно описывающая результаты рНпотенциометрического титрования, и построены диаграммы распределения полианионов ванадия (V) в интервале рН 1-13 при различном отношении общей концентрации водорода в растворе к общей концентрации ванадия  $Z$ , находящемся в диапазоне 0-3,00 на фоне нитрат-ионов. При  $Z < 1,75$  образуются поливанадат-анионы  $\text{HV}_2\text{O}_8^{5-}$ ;  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ;  $\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-}$ ;  $\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$  и  $\text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-}$ ; при  $1,75 < Z < 2,40$  - метаполиванадат-анионы  $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ ;  $\text{HV}_3\text{O}_9^{2-}$ ,  $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$  и  $\text{HV}_4\text{O}_{12}^{3-}$ ; а при  $Z > 2,403,00$  – декаванадат-анион  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$  и определены концентрационные константы их образования. Отмечено влияние концентрации на протекание процессов поликонденсаций в растворах. Существование тетраванадат- и гидрометаванадат-анионов подтверждено химическим и ИК-спектроскопическим исследованиями синтезированных солей  $\text{Na}_6\text{V}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_3\text{HV}_4\text{O}_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Выяснению форм состояния ванадия в водных растворах посвящены многочисленные исследования, однако до сих пор этот вопрос далек от полного разрешения. Многообразие ионных форм ванадия в растворах приводит к образованию большого числа соединений с различным соотношением металлов и ванадия, а также комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами.

Сведения о составе ванадатов, получаемых из водных растворов, часто противоречивы, а формулы их не всегда достаточно обоснованы. Противоречия возникают из-за неправильного учета ионного состояния, как ионов пентавалентного ванадия, так и катионов металла, образующего ванадат.

Таблица 1.

## Гидролиз ионов ванадия (V) [31]

Реакция	Темп., °С	Среда	LogQ
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{VO}(\text{OH})_{3(\text{aq})} + \text{H}^+$	25	0,5 М NaClO <sub>4</sub>	-3,2
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{VO}_2(\text{OH})_2^- + 2\text{H}^+$	25	0,5 М NaClO <sub>4</sub>	-7,0
$\text{VO}_2(\text{OH})_2^- \rightarrow \text{VO}_3(\text{OH})^{2-} + \text{H}^+$	25	0,5 М NaCl	-7,80
	20	0,1 М NaClO <sub>4</sub>	-8,23
$\text{VO}_3(\text{OH})^{2-} \rightarrow \text{VO}_4^{3-} + \text{H}^+$	25	3 М NaClO <sub>4</sub>	-13,2
$2\text{VO}_2(\text{OH})_2^- \rightarrow \text{V}_2\text{O}_6(\text{OH})^{3-} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	25	0,5 М NaCl	-5,12
$2\text{VO}_3(\text{OH})^{2-} \rightarrow \text{V}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O}$	25	3 М NaClO <sub>4</sub>	1,68
$3\text{VO}_3(\text{OH})^{2-} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{V}_3\text{O}_9^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$	25	0,5 М NaCl	30,71
$3\text{VO}_3^- \rightarrow \text{V}_3\text{O}_9^{3-}$	40	0,5 М NaCl	7,14
$4\text{VO}_3^- \rightarrow \text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$	40	0,5 М NaCl	10,10
$10\text{VO}_3^- + 5\text{H}^+ \rightarrow \text{V}_{10}\text{O}_{27}(\text{OH})^{5-} + 2\text{H}_2\text{O}$	40	0,5 М NaCl	57,4
$10\text{VO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})_2^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$	40	0,5 М NaCl	61,8
$\text{V}_3\text{O}_9^{3-} + \text{VO}_3^- \rightarrow \text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$	40	0,5 М NaCl	2,96
$10\text{VO}_2^+ + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})_2^{4-} + 14\text{H}^+$	25	1 М NaClO <sub>4</sub>	-6,75
		3 М NaClO <sub>4</sub>	-5,5
$\text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})_2^{4-} \rightarrow \text{V}_{10}\text{O}_{27}(\text{OH})^{5-} + \text{H}^+$	25	1 М NaClO <sub>4</sub>	-3,6
		3 М NaClO <sub>4</sub>	-3,5
	20	1 М NaClO <sub>4</sub>	-3,6
		0,1 М NaClO <sub>4</sub>	-4,34
$\text{V}_{10}\text{O}_{27}(\text{OH})^{5-} \rightarrow \text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-} + \text{H}^+$	20	1 М NaClO <sub>4</sub>	-5,8
		3 М NaClO <sub>4</sub>	-5,5
		1 М NaClO <sub>4</sub>	-6,1
		0,1 М NaClO <sub>4</sub>	-6,9
$\frac{1}{2}\text{V}_2\text{O}_5(\text{c}) + \text{H}^+ \rightarrow \text{VO}_2^+ + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	25	0,3 – 0,5М (HClO <sub>4</sub> – NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> )	-0,66

Ванадаты (IV) (старое название ванадиты) обычно коричневого цвета. Их водные растворы, устойчивые в присутствии щелочи, легко окисляются на воздухе. Соли щелочных металлов кристаллизуются из растворов в виде гидратов состава  $\text{M}_2\text{V}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . В безводном состоянии получены ванадаты (IV) других составов. Водой они гидролизуются, минеральными кислотами разлагаются [20].

Ванадаты (III) (старое название гипованадиты) известны только в безводном состоянии и по строению должны рассматриваться как сложные оксиды. Для щелочных металлов характерны соединения типа  $MVO_2$ , для щелочноземельных и других металлов в степени окисления +2 – типа  $MV_2O_4$  (большой частью со структурой шпинели); для редкоземельных и других металлов в степени окисления +3 – типа  $MVO_3$  (часто со структурой перовскита) [20].

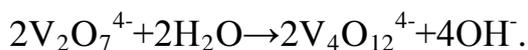
Существует обширный класс ванадийсодержащих солей, называемых поливанадатами. Отношение числа молекул  $V_2O_5$  в составе этих солей к числу молекул основного оксида выше, чем в метаванадатах. Например, гексаванадаты – соли гексаванадиевой кислоты  $H_4V_6O_{17}$  (или  $3V_2O_5 \cdot 2H_2O$ ). Наиболее простое строение у ортованадатов, содержащих и в растворах, и в кристаллическом состоянии простой тетраэдрический анион  $VO_4^{3-}$ . При снижении pH раствора (рис. 3, 4) происходит конденсация анионов с участием воды:



Диванадаты (пированадаты) содержат сдвоенный анион  $V_2O_7^{4-}$  из двух тетраэдров с общей вершиной, но у некоторых кристаллических диванадатов найдена комбинация изолированного ортованадат-иона и цепочечного аниона  $V_3O_{10}^{5-}$  из трех тетраэдров.

Метаванадатам отвечают кольцевые анионы из трех ( $V_3O_9^{3-}$ ) или четырех ( $V_4O_{12}^{4-}$ ) тетраэдров или бесконечные цепи из тетраэдров, соединенных через вершины.

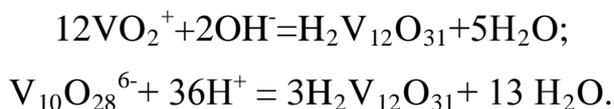
Наиболее устойчивы в растворах метаванадаты, наименее ортованадаты. Если гидролиз ортованадатов идет уже при растворении в холодной воде, для превращения диванадатов в метаванадаты требуется кипячение раствора



При подкислении метаванадаты превращаются в декаванадаты



Все эти реакции обратимы. Декаванадатам свойственна наибольшая степень конденсации. Их анионы составлены уже не из тетраэдров, а из связанных вершинами октаэдров. Известны и другие поливанадаты; к ним относятся три- или гексаванадаты  $M_{12}V_6O_{16}$  темно-красного цвета (в отличие от оранжевых декаванадатов), образующиеся при нагревании или старении растворов декаванадатов. В их структуре содержатся слои из пирамид  $VO_5$ , и октаэдров  $VO_6$ . Желтые пентаванадаты  $M_3V_5O_{14}$  содержат полимерные слоистые анионы из  $VO_5$  и тетраэдров  $VO_4$  [20]. Полимерные анионы содержатся и у додекаванадатов. Осадки поливанадатов переменного состава, близкого к додекаванадатам (рис. 3), образуются при  $pH < 2$  по условным реакциям:



При обезвоживании гидратов декаванадатов и других поливанадатов они разлагаются с образованием соединений типа ванадиевых бронз или смеси  $V_2O_5$  и соответствующего метаванадата.

Из растворов, подкисленных до отношения  $V > 2,6$  (где  $V = H^+/VO_4^{3-}$ ), ванадий осаждается [6]. Скорость осаждения значительно увеличивается при нагревании растворов. Поскольку природа осадков до конца не была выяснена, то называли их по-разному: гидратированный пентаоксид ванадия, декаванадаты ванадия, гекса- и додекаванадаты щелочных металлов. Доказать, что они являются гидратами пентаоксида ванадия, пока не удалось. ИК-спектры этих осадков схожи с ИК-спектрами гекса- и додекаванадатов щелочных металлов. Считая образование этих соединений промежуточной стадией между анионными и катионными формами, их следует рассматривать как двойные декаванадаты ванадия и щелочных металлов, а состав представить равноценными гекса- и додекаванадатам формулами  $M_4(VO_2)_2V_{10}O_{28}$  и  $M_2(VO_2)_2V_{10}O_{27}$ .

Авторы [35] считают, что основными формами ванадия в растворе при осаждении в диапазоне рН 1,5-5,0 являются декаванадат-ионы ( $V_{10}O_{26}(OH)_{24}^-$ ,  $V_{10}O_{27}(OH)^{5-}$  и  $V_{10}O_{28}^{6-}$ ).

Многочисленные исследования взаимодействия ванадат-ионов с катионами металлов в водных растворах и их совместного поведения в области рН 0-14 позволили сформировать основные положения теории образования и синтеза ванадатов в водных растворах, хорошо согласующиеся с современными представлениями о составе ионов ванадия (V) и взаимодействующих с ними катионов металлов.

Ванадаты в виде кристаллогидратов образуются лишь в том случае, когда взаимодействующие ванадат-ион и катион металла могут существовать. Поскольку многие катионы существуют в негидролизованном виде только в кислой среде, где ванадий (V) в основном находится в форме декаванадат-ионов, то большинство кристаллогидратов являются декаванадатами. Кроме того, пиро- и декаванадаты аммония не существуют, а катионы щелочноземельных металлов способны образовывать кристаллогидраты дека-, мета-, пиро-, а иногда и ортованадатов [6]. В присутствии избытка катионов щелочных металлов или аммония наряду с нормальными ванадатами образуются двойные, например:  $M_2Me_2V_{10}O_{28} \rightarrow nH_2O$  или  $M_4MV_{10}O_{28} \rightarrow nH_2O$ , где  $M = Na^+, K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+$ ;  $Me = Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$  [6].

Растворимость двойных ванадатов, как правило, меньше растворимости нормальных ванадатов и убывает с ростом радиуса катиона щелочного металла. Избыток ванадата щелочного металла не оказывает влияния на состав образовавшегося соединения, если ванадат-ионы осадка и добавляемого раствора могут находиться в равновесии. В противном случае значение рН раствора смеси будет повышаться сначала до значения рН существования промежуточных ванадат-ионов, а затем до значения рН раствора добавляемого ванадата. Состав соединения при этом изменится как за счет увеличения содержания гидроксильных ионов в гидроксокатионе, так

и за счет одновременного образования промежуточных менее полимеризованных ванадатов.

В кислых растворах соединения ванадия (III) окрашены в зеленый цвет. Раствор аммиака, добавленный к кислым водным растворам оксида ванадия, выделяет зеленый осадок тригидроксида  $V(OH)_3$ , который по мере окисления изменяет цвет до коричневого.

Из растворов с избытком серной кислоты при упаривании кристаллизуются светло-синие гидраты кислоты ванадилсульфата  $2VOSO_4 \cdot H_2SO_4$ , его также называют диоксотрисульфатодиванадиевой (IV) кислотой  $H_2[V_2O_2(SO_4)_3]$ .

Пентоксид ванадия растворим в воде, а также в кислотах и щелочах. Растворимость в воде составляет 3,5 г/л при 25°C. Он легко образует коллоидные растворы, получающиеся, например, взаимодействием расплава оксида с водой. Водные растворы пентоксида ванадия имеют кислую реакцию (рН 3,5). В них обнаруживаются ионы декаванадатов, в различной степени протонированные. Растворы реагируют с карбонатами металлов, особенно при нагревании, с выделением диоксида углерода и образованием ванадатов.

Пентоксид ванадия и его растворы в кислой среде в ряде случаев являются окисляющими агентами. Степень восстановления ванадия зависит от природы восстановителя, его концентрации и других условий.

Концентрированная соляная кислота реагирует при нагревании с  $V_2O_5$  с выделением хлора по реакции [20]:



Реакция обратима. Для полного восстановления ванадия (V) до ванадия (IV) необходимо поддерживать высокую концентрацию соляной кислоты. В водных растворах солей, подкисленных серной кислотой, ванадий легко восстанавливается амальгамой висмута до ванадия (IV), магнием до ванадия (III), цинковой амальгамой до ванадия (II).

Твердые гидраты этого пентоксида ванадия некоторые авторы принимают за метаванадиевую  $\text{HVO}_3$ , диванадиевую  $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$  и ортованадиевую  $\text{H}_3\text{VO}_4$  кислоты. Эти вещества аморфные. В кристаллическом виде получен только один гидрат, отвечающий додекаванадиевой кислоте,  $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Он образуется при выпаривании коллоидного раствора оксида. В гидрогеле пентоксида ванадия присутствует обычно некоторое количество восстановленного ванадия, поэтому формула додекаванадиевой кислоты имеет вид  $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31-x} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Ионы водорода в ней могут замещаться катионами металлов, вплоть до образования додекаванадатов. Так получен додекаванадат ванадия (IV).

Существующая только в растворах декаванадиевая кислота  $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$  - сильная. В ее растворах идет автокаталитический процесс полимеризации с образованием коллоидных частиц, заканчивающийся в течение  $\sim 1$  мес. Образующиеся золи  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  содержат большое количество воды ( $n$  до 1300).

Существует обширный класс комплексных соединений ванадия [6]. При их образовании ванадий участвует в любой из известных степеней окисления. Заряд его катионов в растворах не превышает трех. Ванадий в степенях окисления +4 и +5 образует устойчивые оксокатионы  $\text{VO}^{2+}$  и  $\text{VO}_2^{3+}$ , а также  $\text{VO}^{3+}$ . По способности преимущественно координироваться в комплексных соединениях с донорными атомами лигандов N, O и S катионы ванадия (IV) и (V) образуют с кислородом более прочную связь, чем с азотом в отличие от катионов ванадия (III). При образовании комплексных соединений, как правило, возникают гетероциклы, в которых катионы ванадия являются акцепторами электронных пар кислорода и азота.

Ванадий образует ряд сложных солей, так называемых гетерокомплексов: ванадомолибдатов, ванадофосфатов, уранилванадатов, ванадовольфраматов.

Серия гетеросоединений ванадия и молибдена может быть выражена формулой  $m\text{MeO} \cdot n\text{V}_2\text{O}_5 \cdot p\text{MoO}_3 \cdot g\text{H}_2\text{O}$  (где Me –  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и др.;  $m$

= 2-3; n = 1-2; p = 4-5; g = 4-48); серия гетеросоединений ванадия с вольфрамом –  $mMe_2O \cdot nV_2O_5 \cdot pWO_3 \cdot gH_2O$  (где Me –  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$  и др.; m = 2-3; n = 1-3; p = 4-6; g = 6-24) [6].

Для большинства гетерополисоединений характерен ряд общих свойств. Так, соответствующие им кислоты довольно сильные, хорошо растворяются не только в воде, но и в эфире. Труднее других растворяются обычно соли  $NH_4^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Cs^+$ , а также сложных и органических катионов. Для всех гетерополикислот характерно то, что они легко разрушаются избытком щелочи. Устойчивость их по отношению к кислотам различна.

Таким образом, высокая реакционная способность ванадия обуславливает сложность его химического поведения. В водных растворах, образующихся при переработке различных технологических продуктов, ванадий находится в высших степенях окисления, образуя ванадаты, гидролизованные соединения, гетерополисоединения, состав которых определяется конкретными условиями проведения процесса.

## **1.2. Сорбционные методы извлечения ванадия**

Ванадий в природных процессах проявляет литофильные, сидерофильные, халькофильные и органогенные свойства, благодаря которым он концентрируется в титаномагнетитовых рудах, слюдистых уранблагороднометалльных комплексных рудах, нефтебитумном сырье, металлоносных сланцах, каменных углях [4, 20, 36-42]. Более высокие содержания ванадия по сравнению с природным сырьем наблюдаются в сырье техногенного происхождения: отвальных шламах предприятий, перерабатывающих ванадиевые шлаки, отработанных катализаторах сернокислотного производства, зольных остатках теплоэлектростанций, использующих жидкое топливо.

Для переработки таких видов сырья используют пиро-и гидрометаллургические методы, в результате чего образуются растворы с различным содержанием ванадия и других ценных и примесных компонентов. Извлечение ванадия из растворов с получением его технических соединений осуществляют, в основном, сорбционным, экстракционным и осадительным методами. При этом последние два метода используют обычно при переработке сравнительно богатых (10-200 г/л) по содержанию ванадия растворов.

Для извлечения и концентрирования ванадия при переработке его бедных (<1-5 г/л) растворов предпочтительной является сорбционная технология. Как правило, из-за различного состава исходных растворов по содержанию ванадия и примесей в каждом конкретном случае требуются исследования закономерностей сорбции применительно к определенному составу растворов в зависимости от задач, определяемых составом конечных растворов или товарной продукции.

Разбавленные растворы ванадия образуются, например, при переработке титаномагнетитовых руд (сбросные растворы), уран-благороднометалльных комплексных руд и сланцев (промежуточные полупродукты), зольных остатков (растворы выщелачивания).

Кроме того, метод сорбции, как один из простых, относительно недорогих и безопасных, наряду с обратным осмосом, электроосаждением, электросорбцией, осаждением, востребован при извлечении ванадия из природных минерализованных вод, учитывая высокую токсичность его соединений и возможность использования в роли геохимического индикатора [43-44]. В настоящее время для этих целей большое внимание уделяется сорбционным материалам биологического происхождения, а именно, продуктам, сопутствующим основным в сельском хозяйстве и биополимерам [45]. Кроме того, ванадий извлекают методами адсорбции/соосаждения на оксигидроксида железа [46]. Адсорбцию V(IV) осуществляют с помощью хитозана [47, 48], на углеродных волокнах с

высокой поверхностью [49], промышленным кристаллическим гидроксипатитом [50].

Ионообменные методы широко используют в аналитической химии для отделения ванадия от других элементов и изучения состояния ванадия в растворах [6, 51].

В технологии ванадия ионообменные процессы находят применение в основном для извлечения ванадия из производственных стоков [13, 52-54] и попутного извлечения при переработке комплексного сырья как первичного [13, 37, 55-58], так и вторичного [13, 59, 60].

Для сорбционного выделения, концентрирования и очистки ванадия используют материалы различного типа: ионообменные смолы – сильноосновные, слабоосновные и хелатные иониты [60-83], неорганические и органические адсорбенты [84-87], волокнистые иониты [13, 47, 53, 88].

Применение сорбционных материалов, извлекающих ванадий по разным механизмам, обусловлено нахождением ванадия в растворах во многих формах – катионной, анионной, полимеризованной.

*Сорбция ванадия активными углями и неорганическими адсорбентами.*  
Для извлечения ванадия сорбцией можно использовать древесный активный уголь. При этом сорбируется как ванадий (V), так и ванадий (IV).

Активный уголь на основе кокосового ореха, модифицированный хлоридом цинка, был исследован для извлечения ванадия (V) в зависимости от времени перемешивания, концентрации ванадия, значения pH раствора, соотношения фаз и температуры [84]. Показано, что кинетику адсорбции можно описать, используя модель Бангхама. Изотермы адсорбции обрабатывали с применением уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радускевича и Темкина. Адсорбционная емкость по уравнению Ленгмюра составила 24,9 мг/г адсорбента. Максимальная адсорбция наблюдается при значении pH раствора 4,0-9,0. На основании изучения влияния pH на сорбцию ванадия и процесса десорбции авторы [81] делают вывод о включении ионообменного механизма в процесс адсорбции. Рассчитаны

термодинамические параметры адсорбции –  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$ . Изучено влияние анионов  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$  на извлечение ванадия.

Модифицированный кокосовый уголь эффективен при выделении ванадия (V) из раствора, моделирующего состав природных вод.

При pH 2,5-3 ванадий можно извлечь гидроксидами металлов (например, гранулированным замороженным гидроксидом железа), а также и некоторыми малорастворимыми солями (чаще всего используется гипс, иногда обработанный разбавленным раствором щелочи). Сорбцию на гипсе ведут как из слабокислых растворов, так и из щелочных (pH 9-12). В твердой фазе образуются ди- и ортованадаты кальция. При обработке разбавленной серной кислотой гипс регенерируется [13].

Для сорбции ванадия (V) при pH 1,5-12 использовали гетит ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ).

Предложена модель поверхностного связывания ванадия (V) на основе данных молекулярной геометрии и EXAFS-спектроскопии [86].

Сорбция ванадия (IV) и (V) силикагелем, функционализированном аминопропил-триэтоксисиланом, описана в работе [51].

Для извлечения ванадия (V) использовали кремнийорганические полимеры [85].

*Сорбция ванадия волокнистыми материалами.* Применение волокнистых сорбентов в гидрометаллургии, как правило, обеспечивает улучшенные гидродинамические характеристики процесса. Для извлечения ванадия исследовали свойства таких волокнистых материалов, как углеродные материалы [49], волокнистые иониты на основе целлюлозы [13], полиакрилонитрила [88].

Для адсорбции и электросорбции ванадия (IV) и (V) исследовали углеродные волокна с большой поверхностью [49].

Волокнистые иониты на основе целлюлозы, например ЦМ, ЦМ-А2, ЦМ3, ЦМ-3А, представляют собой сильноосновные аниониты. Максимальная емкость этих материалов наблюдается при извлечении ванадия из растворов со значением pH 2.

*Сорбция ванадия гранулированными ионитами.* Катиониты практически не сорбируют ванадий (V) как из разбавленных сред, так и из растворов, полученных при подкислении последних до сравнительно высоких концентраций кислоты (например,  $\geq 1,2$  н.), вследствие нахождения ванадия в основном в форме анионов. Однако в 50-60-х годах были опубликованы работы по сорбции ванадия ионитами такого типа для разделения ионов в аналитической практике [82, 83].

Для сорбции ванадия (IV) предложено использовать хелатообразующие ионообменные смолы, содержащие имидоацетатные группы. Элюирование обычно ведут разбавленной серной или соляной кислотой.

В аналитических целях ионит Amberlite IRA-904 модифицировали порфириновыми лигандами [81].

Ванадий (V) в основном сорбируют в виде анионной и многоядерных форм, таких как  $V_{10}O_{28}^{6-}$ ,  $HV_{10}O_{28}^{5-}$  и  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$  анионообменными смолами [30, 40].

Анионит на основе сополимера глицидилметакрилата со стиролом и полиэтиленimina может быть эффективно использован для сорбции меди (II) и ванадия (V) из слабокислых растворов [57].

Кинетические свойства анионитов Т (Тиомочевина) + ЭХГ (Эпихлоргидрин) + ПЭПА (полиэтиленполиамин), Т+ЭХГ+М (Меламин) и Т+ЭХГ+Г (Гуанидин) в гидроксильной форме по отношению к сорбции ванадия изучены в работе [80]. Скорость сорбции ванадия этими анионитами уменьшается в ряду Т+ЭХГ+ПЭПА > Т+ЭХГ+М > Т+ЭХГ+Г. Рассчитанные по Бойду, Адамсону и Майерсу коэффициенты диффузии ванадия в анионитах Т+ЭХГ+ПЭПА, Т+ЭХГ+М и Т+ЭХГ+Г в гидроксильной форме составляют, соответственно,  $1,71 \cdot 10^{-6}$ ;  $1,42 \cdot 10^{-6}$  и  $9,66 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с. Скорость десорбции ванадия контролируется бимолекулярной химической реакцией и убывает с уменьшением емкости смолы, при этом константа скорости десорбции с ионитов составила:  $(4,4 \pm 1) \cdot 10^{-3}$  (Т+ЭХГ+ПЭПА),  $(5,2 \pm 1) \cdot 10^{-3}$  (Т+ЭХГ+М) и  $(6,8 \pm 2) \cdot 10^{-3}$  (Т+ЭХГ+Г).

Как правило, кинетика сорбции ванадия (V) из растворов с помощью ионообменных смол замедленная, что обусловлено нахождением его в виде сравнительно крупных полимерных комплексов. Данные работы [80] подтверждают этот факт – кинетические кривые сорбции и десорбции ванадия при извлечении синтезированными полимерными ионитами не выходят на равновесие в течение 120 мин. По рассчитанным кинетическим данным авторы оценили время установления равновесия, которое составило не менее 8 ч.

Для сорбции ванадия (V) чаще используют сильноосновные аниониты. При этом существуют два максимума сорбции - при pH ~ 2 и при pH 6-8 [13]. Поглощение идет как из серноокислых, так и солянокислых растворов. Большинство сопутствующих элементов остается в растворе. Десорбция ванадия проводится растворами серной или соляной кислот с концентрацией 1 моль/л. Таким путем из стоков с концентрацией пентаоксида ванадия 0,3 г/л получают растворы с концентрацией до 20 г/л.

Для преодоления кинетических затруднений возникает необходимость использования в сорбционных процессах макропористых ионитов, например, среднеосновного анионита ВП-1п, амфолита ВПК. Установлено, что высокая (~ 99 %) степень извлечения ванадия из серноокислых растворов достигается при pH 2,5–4,0. При pH < 2,0 изотермы сорбции ванадия среднеосновным анионитом ВП-1п имеет S-образный характер, что обуславливает снижение эффективности сорбции ванадия при его низких концентрациях в растворе. При извлечении ванадия анионитами ВП-1п и ВП-1Ап из среднекислых сред с pH 1,6-1,8 (после предварительной сорбции из них урана) степень извлечения ванадия составляет ~ 90 %.

Десорбция ванадия с анионитов с достаточной полнотой может быть проведена водными растворами аммиака, например, 10%-ным раствором NH<sub>4</sub>OH. Элюирование ванадия из сильноосновного анионита ВП-1Ап улучшается при добавке в десорбирующие аммиачные растворы минеральных солей, в частности сульфата аммония или хлорида натрия, но

при этом возможно выпадение кристаллов  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , существенно осложняющих процесс десорбции.

Десорбция ванадия 10%-ным раствором гидроксида натрия обеспечивает получение товарной фракции в количестве 1,5-2,0 объема от объема смолы с содержанием ванадия 4-5 г/л. Остаточная емкость смолы составляет 1,0 мг/г при исходной 31 мг/г, время десорбции – 7-10 ч.

Для извлечения ванадия (V) из щелочных растворов китайскими исследователями предложен сильноосновный анионит 717 на стиролдивинилбензольной основе, содержащий группы четвертичного аммониевого основания ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ ) [77]. Изучено влияние примесных анионов  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  и  $\text{SiO}_3^{2-}$  на сорбцию ванадия, существующего в растворах в виде аниона  $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ . Ионный обмен на анионите 717 –  $\text{R}-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$  проходит в соответствии со следующими реакциями:



Реакции обратимы, поэтому для элюирования всех ионов можно использовать также щелочные растворы [77]. Авторами установлено, что степень сорбции ванадия (V) увеличивается с уменьшением значения pH. При одном значении pH ионы V(V) сорбируются легче, чем ионы Si(IV) и Al(III). Поскольку ионы Si(IV) и Al(III) десорбируются легче, чем ионы V(V), для их элюирования можно использовать растворы гидроксида натрия с более низкой концентрацией и проводить эту операцию перед десорбцией ванадия, для которой концентрацию элюента – гидроксида натрия следует повысить [77].

Сильное влияние рН раствора на сорбционные показатели обусловлено изменением сложного ионного состояния ванадия в растворе, что учитывается при выборе сорбентов при разработке сорбционных технологий.

*Сорбция ванадия из технологических растворов.* Для извлечения ванадия в анионной форме из растворов гидрометаллургической переработки использовали аниониты АВ-16Т, АВ-17, ЭДЭ-10П [37], при переработке из сточных вод Пышминского опытного завода – АВ-17, АВ-17-10П, КУ-2, АН25, ЭДЭ-10П и ионообменные волокна на основе целлюлозы ЦМ, ЦМ-А2 и ЦМ-3 [38]. Исследована сорбция ванадия анионитами АВ-17, ЭДЭ-10П, ВП-1П из растворов бикарбонатного выщелачивания [39, 40]. Показана возможность ионообменной сорбции ванадия из концентрированных растворов в присутствии хлорида натрия [39, 41].

В ОАО «Ванадий-Тулачермет» проводили работы по сорбции ванадия на сильноосновном анионите АМ-п из сливных вод, получаемых после гидролитического осаждения ванадия, с последующим получением марганецсодержащих концентратов [13].

Сорбционная технология получения чистого пентоксида ванадия из растворов выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов предусматривает стадию подготовки растворов к сорбции – обработку их  $\text{CaCO}_3$  до рН 2-2,5, затем окисление четырехвалентного ванадия до пятивалентного и сорбцию ванадия на анионите [60]. Наиболее эффективным элюентом ванадия с анионита АМ-п является смесь аммиака с нитратом аммония. Из десорбата путем кристаллизации получают метаванадат, после прокалки последнего – чистый пентоксид ванадия. Технология была внедрена на ПО «Востокредмет» (Таджикистан).

С использованием сорбционного процесса отделения ванадия разработана технология переработки кварцитов Каратау [55]. После кучного выщелачивания измельченных кварцитов растворы продувают воздухом, имеющийся твердый остаток отделяют фильтрованием. Из фильтрата (рН 1,82,5) проводят совместную сорбцию ванадия и урана на сильноосновном

анионите АМ-п. После промывки смолы проводят отдельную десорбцию урана и ванадия в присутствии нитрата аммония, сначала элюируя уран при рН 0,5-1,5, а затем ванадий. Десорбцию ванадия осуществляют растворами аммиака в присутствии нитрата аммония. Из десорбата ванадий выделяют кристаллизацией при 80 °С в виде метаванадата аммония, который после отделения прокаливают.

Козловым В.А., Аймбетовой И.О. и Нуржановой С.Б. в 2010 г. разработана технология извлечения ванадия из черных сланцев месторождения Северо-Западного Каратау (Казахстан), включающая операцию сорбционного аффинажа [37, 56-58]. В качестве объекта исследований было взято сырье месторождения Баласаускандык. Черные сланцы – нижнекембрийские углерод-кремнеземистые породы, характеризуются аномально высоким содержанием ванадия (1,1 % масс.), молибдена, урана и редкоземельных элементов.

Ванадий выщелачивается из предварительно сульфатизированных черных сланцев в виде оксокатиона ванадила (что подтверждено измерениями значений ОВП дренажных растворов), независимо от природы неорганических растворителей: воды или разбавленного раствора серной кислоты (30 г/л). Попутно растворяются ценные металлы, степень извлечения которых при последовательном выщелачивании в оптимальных условиях составляет, %: V – 52,2; U – 75,0; Mo – 50,0; РЗЭ – 38,4. При окислительно-восстановительном потенциале раствора сернокислотного выщелачивания комплексной руды +450 мВ ванадий находится в катионной форме, а уран и молибден – в анионной. Это позволяет разделять редкие металлы, основываясь на ионном потенциале и кислотно-основных свойствах каждого металла (рис. 6).

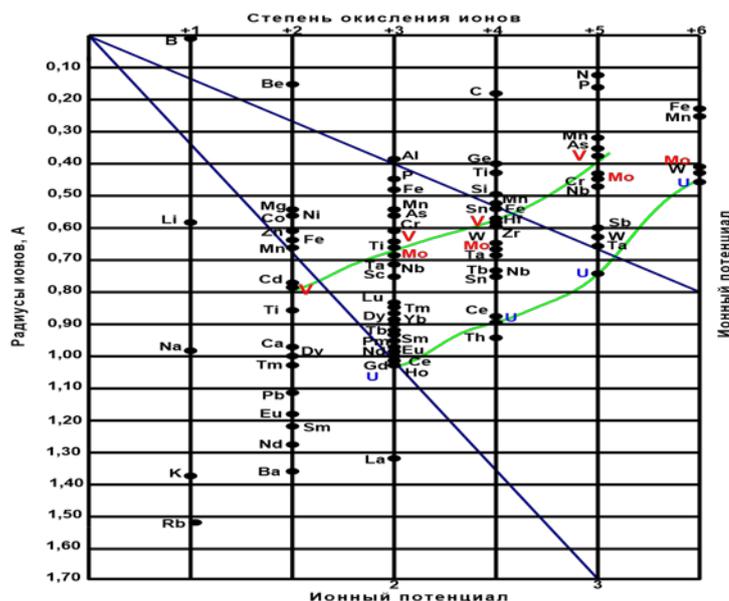


Рис. 6. Кислотно-основные свойства ионов в зависимости от ионного потенциала [58].

Из растворов с рН 1,5-1,8 вначале проводится коллективная сорбция анионов сульфатных комплексов урана и молибдена анионитом Ambersep 920. Оксокатионы ванадила практически полностью отделяются от анионов сульфатных комплексов урана и молибдена, эффективно сорбирующихся анионообменной смолой [58].

Элюаты сорбции отправляются на сорбционное извлечение ванадия; процесс сорбции совмещен в одном аппарате с операциями нейтрализации и окисления ванадия. Расход нейтрализатора – бикарбоната натрия составляет  $8 \text{ кг/м}^3$ . Исходя из результатов сравнительного анализа окислителей ванадиевых растворов, оптимальным является пероксид водорода (60 %), расход которого составляет  $1,0 \text{ л/м}^3$  [58].

Кондиционирование сорбционных элюатов пероксидом водорода позволяет перевести ванадий в пятивалентное состояние, и он самоорганизуется в гетерополикомплексные соединения с сульфат- и фосфатонами. Анионит Ambersep 920 (в сульфатной форме), обладающий высокой сорбционной емкостью ( $450 \text{ мг/г V}_2\text{O}_5$ ), способен поглощать до 98% гетерополикомплексных анионов ванадия (V). По мере накопления ванадия за счет донасыщения синтетическими растворами ванадиевой кислоты в фазе

смолы эти соединения разрушаются, вероятно, из-за слабой связи фосфат- и сульфат-ионов с ванадат-ионами и склонности их к конденсации и полимеризации. Ванадий десорбируется (до 99 %) смесью растворов аммиака и нитрата аммония при расходе последнего 150–200 г/дм<sup>3</sup>, pH 8,5, температуре ~30 °С и обратном использовании элюента, выделяясь в осадок в виде метаванадата аммония, формирующегося в течение 15 ч [58].

Влияние удельной нагрузки раствора на динамическую обменную емкость по ванадию анионитов Ambersep 920, АМп, Amberlite 910, Lewatit 600, Purolite 3848 отражают данные рис. 7 [58].

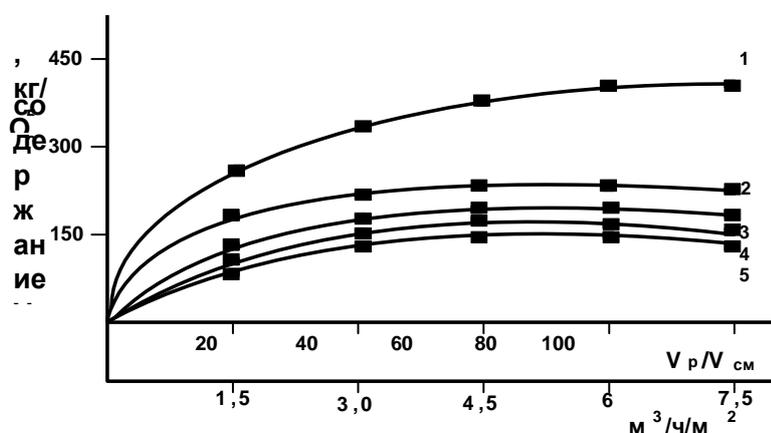
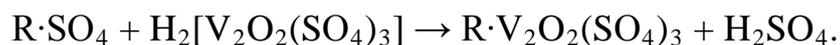
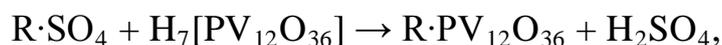


Рис. 7. Влияние удельной нагрузки раствора на емкость ионитов (1 – Ambersep 920; 2 – АМп; 3 – Purolite 3848; 4 – Lewatit 600; 5 – Amberlite 910) [58].

При сорбции обмен анионных комплексов ванадия на сульфат-ион ионита в сернокислых растворах с pH 1,8–2,0 описывается реакциями:



Из приведенных на рис. 7 данных видно, что ванадий наиболее полно извлекается макропористым анионитом Ambersep 920, который по сорбционной емкости и кинетическим свойствам существенно превосходит остальные изученные смолы. Сорбционная емкость его по ванадию

составляет 350 – 400 кг/т при удельной нагрузке 6,0 м<sup>3</sup>/ч/м<sup>2</sup> и концентрации пентаоксида ванадия: в исходном растворе 2,1 г/дм<sup>3</sup> и в элюате 0,05 г/дм<sup>3</sup>.

Использование известного способа очистки ванадиевой продукции путем проведения совместной сорбции ванадия, урана и фосфора и последующей отдельной жидкофазной десорбции на практике неэффективно, поскольку при этом не обеспечивается полное отделение ванадия от урана, фосфора и других примесей. Гетерополикислоты фосфат-ионов с ванадат-ионами типа  $H_7[PV_{12}O_{36}]$  совместно сорбируются анионитом, в котором последние присутствуют как хелатообразующий комплексообразователь или как кислый радикал в форме координированной группы. Для разрушения анионных комплексов ванадия предлагается проведение его сорбции из растворов выщелачивания до достижения емкости по  $V_2O_5$  300 – 350 кг/т и донасыщение ванадием ионита до емкости 450 – 500 кг/т синтетическими растворами ванадиевой кислоты при pH 2,5-3,5. За счет склонности ванадия (V) к полимеризации с увеличением содержания его конденсированных полиядерных форм в фазе смолы, а также слабой связи фосфат- и сульфат-ионов в гетерокомплексе с ванадат-ионом происходит вымывание их из смолы (рис. 8) [58].

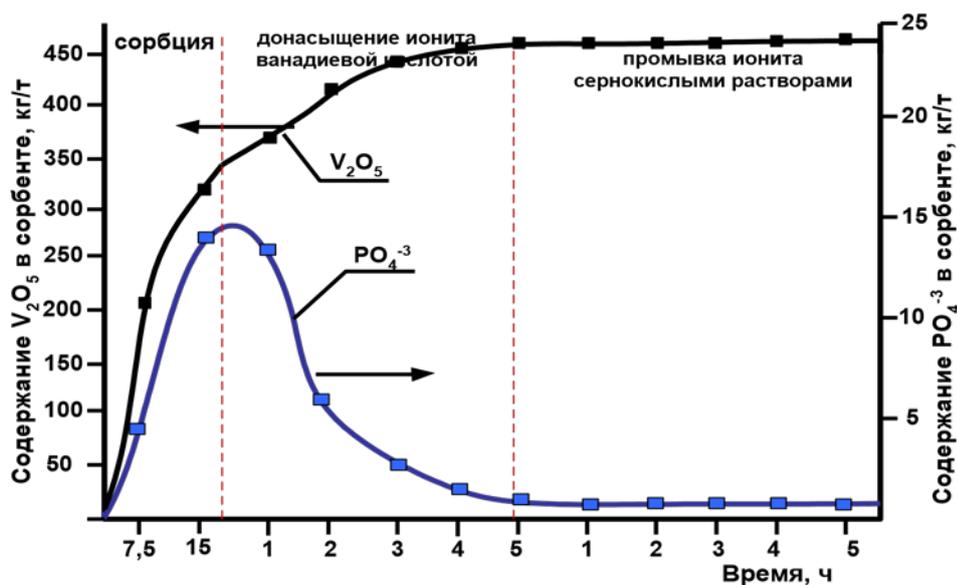


Рис. 8. Сорбция анионных комплексов ванадия и фосфора на ионите Ambersep 920 [58].

Процесс описывается следующими уравнениями:



Таким образом, впервые авторами [37, 56-58] предложен способ очистки ванадия от фосфора в сорбционном переделе путем донасыщения ванадием ионита с последующей промывкой сернокислыми растворами при соотношении фаз Т:Ж=1:3 и pH 1,3. Степень очистки конечного продукта от сопутствующих элементов достигает 98 %.

Авторы [56, 58] исследовали процесс твердофазной десорбции ванадия, в котором проводится обмен нитрат-ионов на анионные комплексные группы ванадиевой кислоты ионита при pH 8,0 – 8,5 по реакции  $R \cdot V_{10}O_{28} + NH_4NO_3 + NH_4OH \rightarrow R \cdot NO_3 + NH_4VO_3$ .

Применение метода твердофазной десорбции позволяет в отличие от жидкофазной исключить операцию осаждения ванадия из элюата, сократить время, объемы растворов и расход реагентов, что также приводит к увеличению производительности процесса.

Элюирование ванадия проводили смесью растворов аммиака и нитрата аммония (Т:Ж = 1:5). При расходе нитрата аммония 150–200 г/дм<sup>3</sup>, значениях pH 8,5 и температуре 30 – 35 °С степень десорбции ванадия достигает 98 – 99%. Химический состав выделенного из элюата кристаллического метаванадата аммония соответствует стандарту СТ ТОО 38088316-01-2007, %: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 77,0; NH<sub>4</sub> – 22,6; P – 0,01; S – 0,05 [58].

Движение анионов ванадия и примесей на сорбционно-десорбционном аффинажном переделе отражает рис. 9.

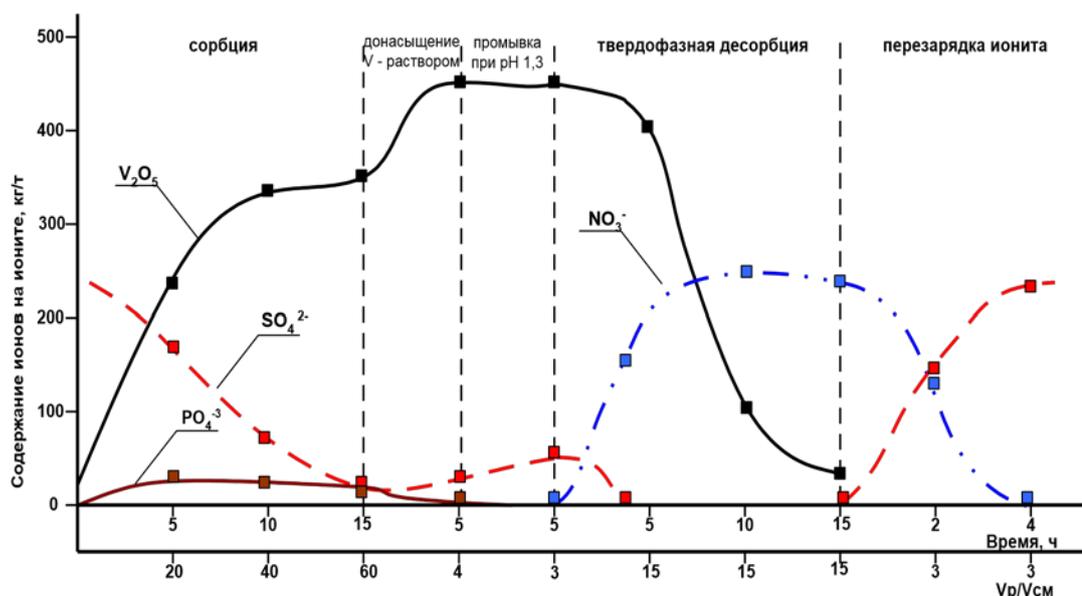


Рис. 9. Диаграмма движения анионов по сорбционной технологической схеме производства ванадия [58].

Перевод ионита из  $NO_3^-$ -формы в  $SO_4^{2-}$ -форму проводили раствором серной кислоты  $30 \text{ г/дм}^3$  при соотношении фаз Т:Ж=1:2 в течение 1,5-2 ч. В производственных масштабах денитрацию осуществляли в сорбционно-напорных колоннах с загрузкой  $3 \text{ м}^3$  ионита Ambersep 920 путем пропускания регенерирующего раствора со скоростью  $3 \text{ м}^3/\text{ч}$  до содержания в ионите, кг/т:  $V_2O_5$  – 8,0;  $NO_3^-$  – 10;  $SO_4^{2-}$  – 200,0. При этом расход регенерирующего раствора составлял  $6,0 \text{ м}^3$ , время денитрации – 2 ч. Промывной раствор с концентрацией  $NO_3^-$   $50 \text{ г/дм}^3$  и  $SO_4^{2-}$   $150 \text{ г/дм}^3$  сбрасывали в прудок естественной упарки [58]. Разделение сульфата и нитрата аммония на стадии упарки обратных растворов десорбции осуществляли способом дробной кристаллизации. В твердой фазе находится смесь солей сульфатов и нитратов аммония, в маточном растворе остается азотнокислый аммоний, который возвращается в технологический цикл [58].

### 1.3. Заключение

Мировое производство ванадия, важнейшего легирующего компонента сталей, основано на использовании в качестве минерального сырья, главным образом, руд титаномагнетитовых месторождений. Переработка этого комплексного сырья сопровождается образованием сбросных растворов, содержащих токсичный ванадий. Усиливающиеся в последние годы требования к охране окружающей среды вызывают необходимость их утилизации.

Концентрация ванадия в сбросных растворах невысокая – до 0,1-0,5 г/л, что создает предпосылки для использования сорбционного метода переработки.

Анализ литературных данных по химии водных растворов ванадия свидетельствует о существовании длинного ряда ионов этого переходного металла. В зависимости от концентрации ванадия, окислительно-восстановительного потенциала в растворе, его pH, ванадий находится как в катионной, так и в анионной форме, что определяет выбор типа сорбционных материалов для извлечения. Существование таких полимерных ионов ванадия (V), как  $V_{10}O_{28}^{6-}$ ,  $HV_{10}O_{28}^{5-}$  и  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ , способствует увеличению емкостных характеристик анионитов при условии отсутствия кинетических затруднений.

Анализ литературных сведений по сорбционному извлечению ванадия из водных растворов различного состава как модельных, так и технологических показывает, что:

- ванадий сорбируют, в основном, в состоянии +5;
- для извлечения ванадия чаще всего используют аниониты, как правило, макропористые;
- на сорбцию ванадия оказывает большое влияние концентрация ванадия в растворе, pH раствора, окислительно-восстановительный потенциал раствора;

– имеются данные по эффективной сорбции ванадия волокнистыми ионитами на основе целлюлозы;

– при сорбции ванадия (V) из технологических растворов наличие железа (III) оказывает отрицательное влияние на протекание процесса;

– сведения по кинетике сорбции ванадия (V), установлению лимитирующей стадии, расчетам количественных кинетических характеристик сорбции как гранулированными, так и волокнистыми сорбентами ограничены;

– имеется информация о возможности извлечения ванадия (V) из сбросных растворов на ионите АМп [61], который в настоящее не производится; -ограничены и порой противоречивы сведения о сорбционном извлечении ванадия из высокоминерализованных растворов.

Несмотря на то, что вопросам ионообменного извлечения и концентрирования ванадия из растворов различного состава, как в нашей стране, так и за рубежом уделяется значительное внимание, многие явления, происходящие в процессе сорбции ванадия на ионитах, остаются до сих пор не выясненными. Недостаточно изучен вопрос о влиянии типа ионита и характера ионообменных групп на сорбцию и десорбцию ионов ванадия, обоснования влияния рН, температуры и других параметров на селективность сорбционных методов. При этом публикации по извлечению токсичного ванадия из сбросных растворов, загрязненных рядом сопутствующих металлов, практически отсутствуют.

С целью повышения рентабельности и совершенствования метода сорбционного извлечения и концентрирования ванадия (V) из разбавленных минерализованных растворов остается актуальным поиск альтернативных сорбентов, способных извлекать ванадий из растворов такого типа.

В последнее время расширяются области применения волокнистых сорбционных материалов, которые используются в виде тканей, волокон, сеток и С-войлоков, имеющих высокую удельную поверхность – до 2500 м<sup>2</sup>/г. Анализ литературных сведений показывает, что перспективным

направлением в области создания новых сорбентов является модифицирование таких материалов. Химическая модификация поверхности полиакрилонитрильных волокон приводит к изменению природы и количества поверхностных функциональных групп. Обеспечить доступность всех активных ионогенных групп, что важно при извлечении крупных ионов ванадия (V), можно путем их закрепления на поверхности пористых волокон.

Гранулированные синтетические макропористые сополимеры, имеющиеся на рынке сорбционных материалов, не решили проблемы сорбции крупных органических и ряда неорганических ионов.

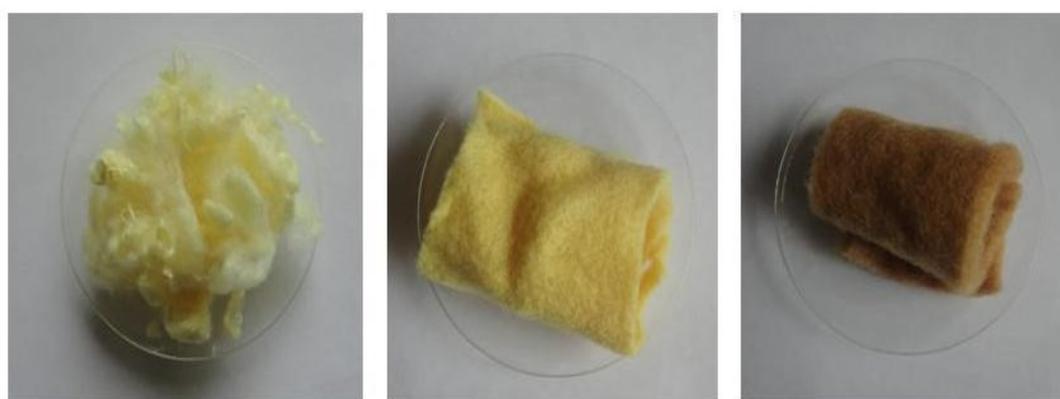
В связи с этим синтезированные в последнее десятилетие ионообменные смолы на основе наноструктурированных сополимеров, состоящих из нескольких взаимопроникающих сеток и обладающих улучшенной проницаемостью, могут быть перспективны для сорбции ванадия (V). При этом эти смолы, как низкосшитые, обладают хорошими кинетическими свойствами и термостабильностью, а из-за жесткой структуры проявляют свойства сильносшитых сорбентов, обеспечивая повышенную селективность.

Настоящая диссертационная работа посвящена определению сорбционных характеристик волокнистых материалов, полученных путем химической модификации полиакрилонитрильных волокон, и гранулированных макропористых слабоосновных и наноструктурированных ионитов последнего поколения для извлечения ванадия (V) из сернокислородных растворов и выбору сорбента для извлечения ванадия (V) из сбросных растворов.

## ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА И ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### 2.1. Характеристики использованных материалов

*Волокнистые иониты ФИБАН.* В работе использовали волокнистые иониты: анионит ФИБАН АК-22, амфолит ФИБАН А-6 и катионит ФИБАН К-1, внешний вид которых отражает рис. 10.



ФИБАН АК-22

ФИБАН А-6

ФИБАН К-1

Рис. 10. Внешний вид волокнистых ионитов ФИБАН.

Функциональные группы этих волокнистых ионитов, физико-химические характеристики и оптимальные условия эксплуатации приведены в табл. 2 [91].

Используемые в работе волокнистые иониты получены путем полимераналогичных превращений полиакрилонитрильных волокон с радиационной сополимеризацией функциональных групп в Институте физикоорганической химии Национальной академии наук Беларуси [19, 89–92].

Таблица 2.  
Характеристики ионитов ФИБАН [91]

Марка ионита	Функциональные группы	Тип	Оптимальная статическая обменная емкость, мг-экв/г*	Оптимальное набухание гН <sub>2</sub> О/г ионита**	Рабочий интервал рН	Максимальная температура работоспособности, °С
АК-22	$\equiv\text{N}, =\text{NH}, -\text{COOH}$	Полифункциональный	4,5 1,0	0,7	1 – 8	80
А-6	$(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\text{Cl}^-$ $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Полифункциональный сильно- и слабоосновными аминогруппами	2,0 (по $-\text{N}^+$ ) 0,8(по $-\text{NR}_2$ )	1,2	0–13	80 (Cl <sup>-</sup> )
К-1	$-\text{SO}_3\text{H}^+$	Монофункциональный сильнокислотный	3,0	1,0	0–14	100 (H <sup>+</sup> )

\* могут изготавливаться материалы с большей или меньшей статической обменной емкостью;

\*\*могут изготавливаться материалы с большим или меньшим набуханием.

Электронные микрофотографии моноволокна исходного полипропилена (а) и полипропилена со 100 % привитого монополимера стирола (98 %) и дивинилбензола (2 %) (б) и схематическое изображение строения одного из волокнистых сорбентов – сульфокатионита ФИБАН К-1 (в) представлены на рис. 11 [93].

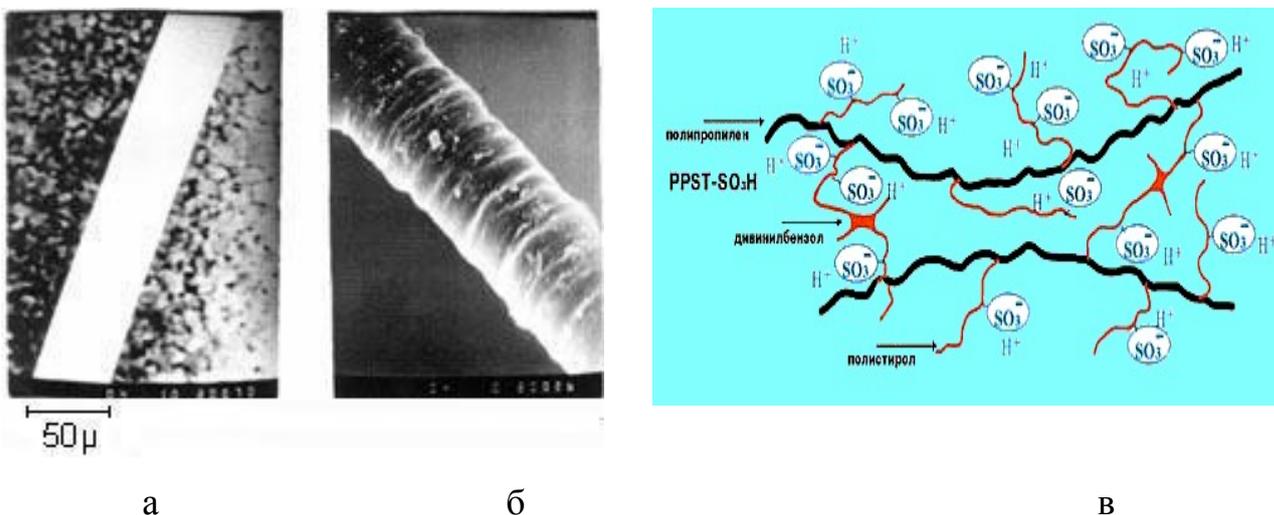


Рис. 11. Электронные микрофотографии моноволокна исходного полипропилена (а) и полипропилена с привитым монополимером стирола и дивинилбензола (б) [93] и схема строения волокнистого сульфокатионита ФИБАН К-1 (в) [93].

Преимущества волокнистого катионита ФИБАН К-1 перед гранульным сильнокислотным катионитом КУ-2х8 при сорбции катионов кальция, например, в динамических условиях (при скорости пропускания раствора 37 см/мин., концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  14 м-экв/дм<sup>3</sup>, высоте фильтрующего слоя 10 мм) отражают выходные кривые, приведенные на рис. 12 [92].

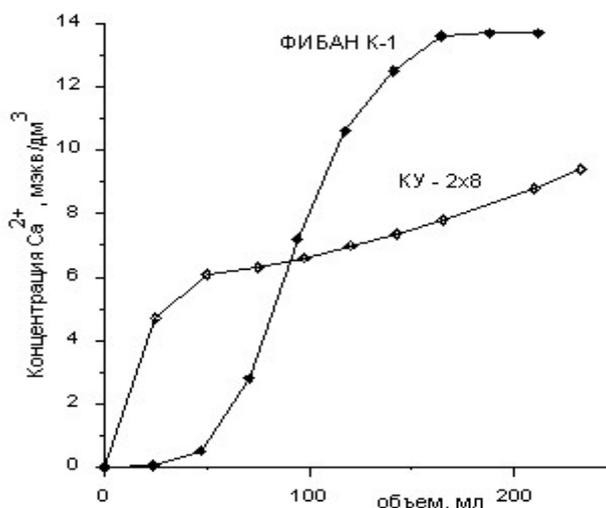


Рис. 12. Выходные кривые сорбции  $\text{Ca}^{2+}$  волокнистым катионитом ФИБАН К-1 (Na-форма) и гранульным катионитом КУ-2х8 (Na-форма) [92].

*Гранулированные синтетические смолы.* Кроме волокнистых ионитов для изучения возможности извлечения ванадия в работе были использованы экспериментальные образцы макропористых слабоосновных анионообменных смол марки CYBBER EV006 и CYBBER EV011, предоставленные ООО «Научно-Внедренческая Компания «Синтез» (г. Санкт-Петербург). Внешний вид анионитов марки CYBBER отражают фотографии (рис. 13); основные физико-химические характеристики приведены в табл. 3.

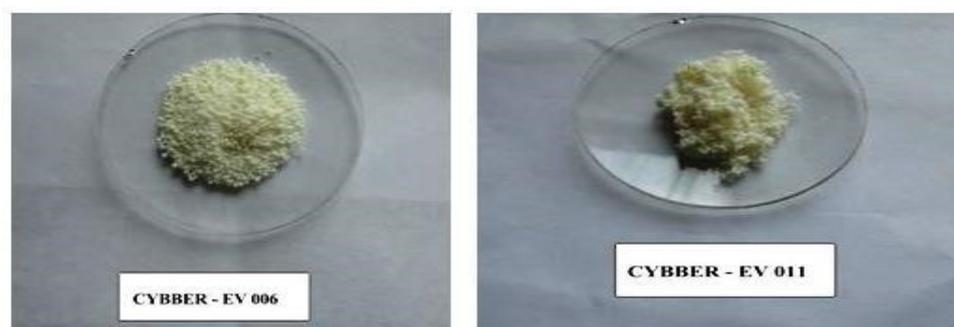


Рис. 13. Внешний вид слабоосновных анионитов CYBBER EV.

Таблица 3.

Основные физико-химические характеристики слабоосновных анионитов  
CYBBER EV006 и EV011

Показатель	CYBBEREV006	CYBBEREV011
Полимерная матрица	Сшитый полистирол	
Структура	Макропористый	
Внешний вид	Молочно-белые гранулы	
Ионная форма	Свободный амин	
Полная обменная емкость, м-экв/г	8,5	9,0
Содержание влаги, %	60-70	
Насыпной вес, г/мл	0,65-0,75	
Плотность (влажного), г/мл	1,05-1,12	
Диапазон размера частиц (0,315-1,25 мм), %	95	

В работе использовали наноструктурированные азотсодержащие иониты марки Россион, отличающиеся типом функциональных групп и структурой. Сорбенты, характеристики которых представлены в табл. 4, синтезированы в опытном масштабе в ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (разработчики Балановский Н.В., Зорина А.И.).

Таблица 4.

Характеристики наноструктурированных азотсодержащих ионитов марки  
Россион

Наименование показателя	Марка ионита Россион							
	P-25	P-25-35*	P-25-65*	P-62	P-510	P-511	P-610	P-611
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Гранулометрический состав: размер зерен в набухшем состоянии в воде, мм	0,63-1,25	0,63-1,25	0,63-1,25	0,63-1,6	0,63-1,6	0,63-1,6	0,63-1,6	0,63-1,6
Механическая прочность, % при 1 ч размола	-	97	99	96	97	96	98	99
Удельный объем набухшего анионита в воде: в Cl <sup>-</sup> форме, см <sup>3</sup> /г в SO <sup>2-</sup> форме, см <sup>3</sup> /г	2,42	2,42 2,17	2,43 2,2	2,7	2,4	2,7	2,6	2,85
Полная обменная емкость (ПОЕ) по Cl-иону, мг-экв/г	6,07	5,63	4,88	4,2	3,3	3,5	3,8	3,7

Продолжение табл. 4.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Емкость сильноосновных групп по Cl-иону, мг- экв/г	-	1,93	3,11					
Емкость низкоосновных групп по Si-иону, мг- экв/г: ОЕ перв., мг- экв/г ОЕ втор., мг-экв/г ОЕ трет., мг-экв/г	3,80 1,05 1,22	3,7	1,77					
Содержание сильноосновных групп, %	-	34,3	63,8					
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	-	9,0	9,0	<1	0,1	1	0,1	1
Средний диаметр пор, Å	-	1305	1022					
Пористость, %	-	25,8	21,1	11,5	15,5	8,2	15,5	8,5
Объёмная доля рабочей фракции, %				96	99	99	99	99
Обменная ёмкость по карбоксильным группам, мг-экв./г				0,4	-	-	0,38	0,35
Коэффициент набухания в воде, мл/мл				2,45	2,2	2,4	1,55	1,67

\* опытные образцы, средний диаметр пор которых приближается к нанометровому диапазону.

Типичное распределение пор по размерам в одном из используемых ионитов Россионпоказано на рис. 14, из которого видно, что преобладающий размер пор составляет 4-60 нм (порограмма предоставлена разработчиками ионитов Россион).

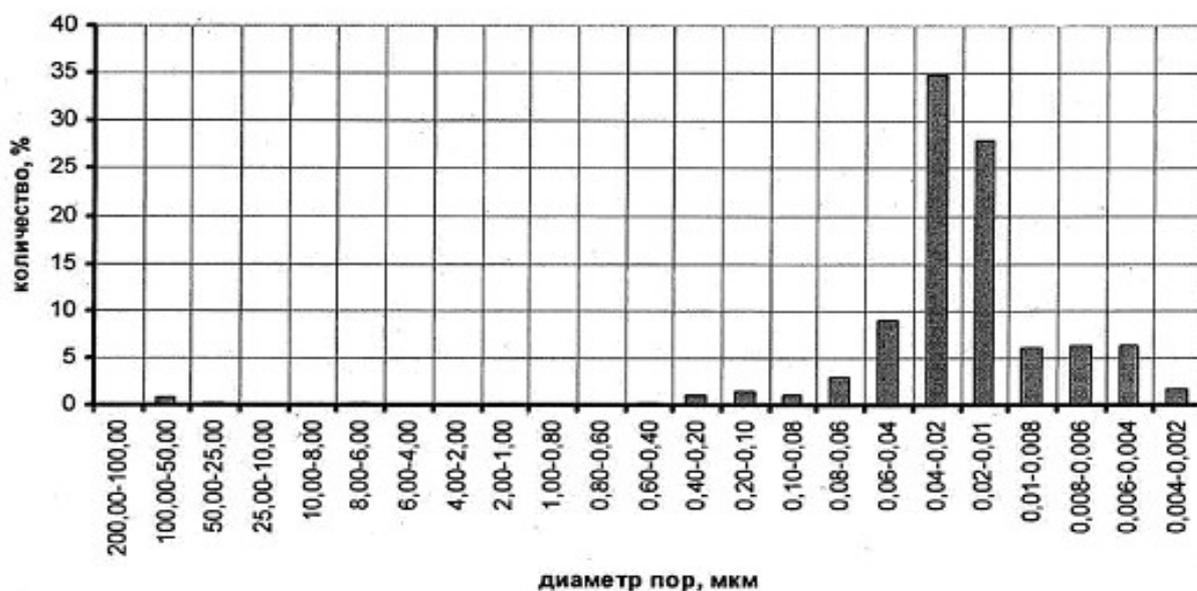


Рис. 14. Порограмма типичного распределения пор по размерам в наноструктурированном ионите на стирольно-акрилатной основе.

## 2.2. Методики проведения анализа компонентов в растворах

Методики определения ванадия ( $V^{+5}$ ) в водных растворах

*Фотометрический метод.* Для количественного определения содержания ванадия в растворах с низкой его концентрацией (до 20 мг/л) использовали фотометрический метод анализа [6].

Ход анализа: В ряд мерных колб на 50 мл приливают по 5 мл 10 %-го раствора углекислого натрия и нейтрализуют серной кислотой 1:1 до прекращения выделения углекислоты. Прибавляют избыток 1 мл серной кислоты 1:1 и из микропипетки отмеривают 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мл

стандартного раствора, содержащего 0,1 мг ванадия в 1 мл. Прибавляют 0,5 мл фосфорной кислоты плотностью 1,7 г/см<sup>3</sup> и 1 мл 5 %-ного раствора вольфрамвокислого натрия. Растворы доливают водой до метки, перемешивают и оставляют на 20 мин. Оптическую плотность растворов измеряют на электрофотоколориметре КФК-3М (длина волны  $\lambda$  - 413 нм) в кювете с толщиной слоя 50 мм. По полученным результатам строят калибровочный график, откладывая на оси абсцисс содержание ванадия в мкг, а на оси ординат – величину оптической плотности.

*Стандартная методика построения градуировочного графика.*

Навеску NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> массой 0,2279 г переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят до метки водой. Получается раствор с концентрацией 1 г/л по ванадию.

Назовем его раствор А.

Далее из раствора А отбирают 10 мл, помещают в колбу на 100 мл, и доводят до метки водой. Получается раствор с концентрацией 100 мг/л по ванадию. Назовем его раствор В.

Далее из раствора В отбирают в мерные колбы на 50 мл пробы, содержащие от 50 до 250 мкг V с интервалом 25-50 мкг.

Данные для построения калибровочного графика представлены в табл. 5, а градуировочная прямая – на рис. 15.

Таблица 5.

Данные для построения калибровочного графика

Объем пробы, мл	Содержание, мкг	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	D*
0,5	50	0,134	0,132	0,139	0,109	0,133	0,129
1,0	100	0,247	0,279	0,266	0,266	0,235	0,257
1,5	150	0,357	0,364	0,354	0,349	0,337	0,352
2,0	200	0,439	0,439	0,456	0,448	0,421	0,441
2,5	250	0,519	0,526	0,563	0,508	0,51	0,525
3,0	300	0,644	0,626	0,646	0,615	0,61	0,628

Примечание: D – оптическая плотность, D\* – среднее значение плотности.

Средние значения оптической плотности рассчитывают по формуле:

$$D^* = (\sum D_i) / i; \text{ где } i = 5.$$

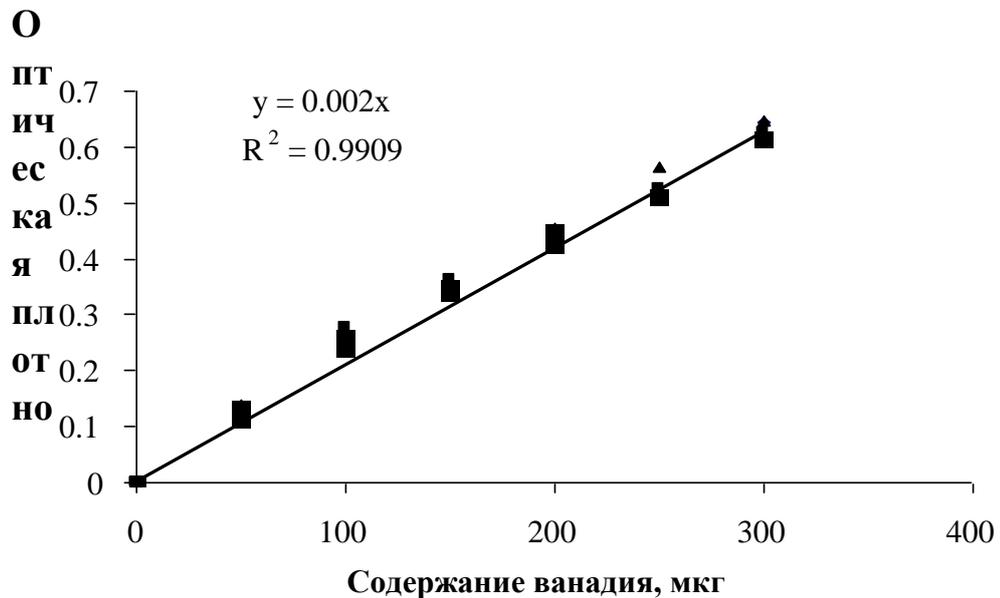


Рис. 15. График зависимости оптической плотности от содержания ванадия в серноокислом растворе.

Чтобы найти уравнение прямой, необходимо определить коэффициенты  $a$  и  $b$  по формулам [94]:

$$a = (\sum a_i) / i, \quad b = (\sum b_i) / i,$$

$b_i = (y_i - y_{i-k}) / (x_i - x_{i-k})$ , где  $x$  и  $y$  значения по осям  $x$  и  $y$  соответственно,  $i = 1 \div 5$ ,  $k = 2 \div 4$ .

Методом наименьших квадратов [94-96] из графика получено уравнение прямой:

$$y = 0,002 \cdot x.$$

Статистические оценки градуировочного графика представлены в табл. 6.

*Титриметрический метод.* Для количественного определения содержания ванадия в растворах с высокой его концентрацией применяют титриметрический метод анализа [6]. Для титрования используют раствор

соли Мора, в качестве индикатора – фенилантраниловую кислоту. Титруют до перехода окраски раствора из вишневой в зеленую.

Таблица 6.

Статистические оценки градуировочного графика

$x_1$	$Y_{cp}$	$S$	$sr, \%$	$\Delta x$
50	0,129	0,009	7,42	0,01
100	0,257	0,014	5,57	0,01
150	0,352	0,008	2,34	0,01
200	0,441	0,013	3,03	0,01
250	0,525	0,018	3,47	0,02
300	0,628	0,013	2,13	0,01

Потенциометрический метод определения кислотности раствора

Для определения концентрации серной кислоты в разбавленных растворах использовали потенциометр «Иономер универсальный ЭВ-74» со стеклянным (ЭСЛ-43-07) и вспомогательным (ЭВЛ-1М3.1) электродами или рН–метр «SevenEasy рН», выпускаемый фирмой «Mettler Toledo».

### 2.3. Методики проведения экспериментов

Методика проведения сорбции в статических условиях.

Перед началом сорбции ионит предварительно контактировали с раствором, имеющим такое же значение кислотности и солей, как и исходный раствор. После отделения раствора ионит контактировали с раствором, содержащим ванадий, при выбранном соотношении фаз сорбента и раствора на аппарате для встряхивания марки ЛАБ-ПУ-01 (160 качаний в 1

мин.). После контакта проводили разделение фаз и анализ полученного раствора на ванадий в зависимости от концентрации по методикам, описанным выше (см. раздел 2.2). По уравнению материального баланса, с учетом данных по концентрации металла в исходном растворе и растворе после сорбции ( $C$ , мг/дм<sup>3</sup>), рассчитывали содержание его в сорбенте ( $CE$ , мг/г).

Коэффициент распределения ванадия в ионите рассчитывали как отношение равновесной сорбционной емкости ионита к равновесной концентрации его в растворе

$$K_d = CE/C_v,$$

где  $K_d$  – коэффициент распределения ванадия, мл/г;

$CE$  – равновесная сорбционная емкость, мг/г;

$C_v$  – равновесная концентрация ванадия в растворе, мг/л.

Методика проведения сорбции в динамических условиях.

Сорбцию в динамических условиях из раствора, содержащего ванадий, проводили в колонке объемом 2,7 см<sup>3</sup>. Диаметр колонки составлял 0,7 см, высота – 7 см. Раствор подавали снизу вверх с линейной скоростью пропускания 3,2 мл/мин. Перед началом сорбции через ионит при необходимости пропускается раствор, имеющий такое же значение кислотности, как и кислотность в исходном растворе. После пропускания ванадийсодержащего раствора проводили его анализ (см. раздел 2.2).

Методика снятия ИК-спектров образцов ионитов.

ИК-спектры ионитов до и после сорбции ванадия ионитами снимали с использованием ИК-Фурье спектрометра в области 4000-400 см<sup>-1</sup>. Подготовку образцов ионитов осуществляли по методике [97]. Для приготовления таблеток ионит-бромид калия ионит высушивали, тонко измельчали в агатовой ступке и готовили смесь, содержание ионита в которой варьируется в пределах 1-2 %. Полученную смесь прессовали в диски толщиной 0,8-1,0 мм под давлением.

Идентификацию спектров проводили сопоставлением экспериментальных спектров с данными, приведенными в литературе [97-101].

### **ГЛАВА 3. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ (V) ИЗ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ РАСТВОРОВ ВОЛОКНИСТЫМИ ИОНИТАМИ ФИБАН**

Анализ литературных данных (глава 1) по физико-химическим характеристикам волокнистых материалов и их сорбционным свойствам по отношению к различным металлам показал, что они имеют значительно более развитую активную поверхность по сравнению с гранулированными сорбентами и обладают лучшей способностью к набуханию, а также высокими кинетическими и гидродинамическими свойствами вследствие проницаемой поверхности и доступности ионогенных (функциональных) групп. Таким образом, можно предположить, что для выбора материала, обеспечивающего повышенную скорость сорбции ванадия (V), изучение свойств волокнистых сорбентов перспективно.

В работе исследована возможность сорбционного извлечения ванадия из минерализованных растворов волокнистыми ионитами ФИБАН различного типа: АК-22, А-6 и К-1. Характеристики этих волокнистых ионитов описаны в разделе 2.1.

#### **3.1. Исследование влияние рН на сорбцию ванадия (V) волокнистыми ионитами ФИБАН АК-22 и А-6 из минерализованных растворов**

Изучение сорбционных характеристик волокнистых ионитов ФИБАН А6, содержащего группы вторичных и третичных аминов, и ФИБАН АК-22 с аминокарбоксильными группами осуществляли применительно к

извлечению ванадия из разбавленных минерализованных растворов следующего солевого состава, г/дм<sup>3</sup>: Cl<sup>-</sup> 1,0; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 30,0. Выбор ионов обусловлен широким их распространением в природных и технологических растворах.

Сорбцию металлов из растворов изучали в статических условиях (см. раздел 2.3) при отношении навески волокна (г) к объёму раствора (10<sup>-3</sup> дм<sup>3</sup>) 1:2000. После контакта фаз при интенсивном перемешивании на встряхивателе и их разделения определяли концентрацию металлов в растворе (С, мг/дм<sup>3</sup>) и по балансовому соотношению рассчитывали емкость ионитов (СЕ, мг/г).

Содержание ванадия в растворах определяли фотометрическим методом(см. раздел 2.2).

Учитывая сложность поведения ванадия (V) в водных растворах (см. глава 1), предварительно было исследовано влияние рН растворов на его сорбцию волокнистыми ионитами ФИБАН А-6 и АК-22. Зависимость емкости ионитов от рН, представленная на рис. 16, показывает, что наибольшая емкость по ванадию достигается при сорбции из растворов с рН 4.

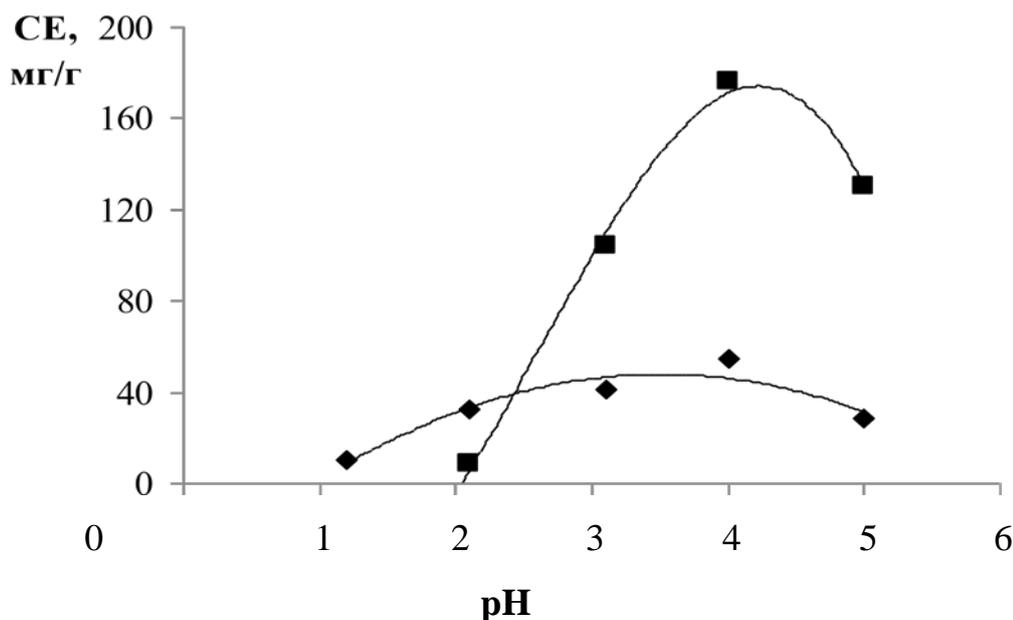
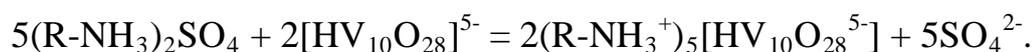


Рис. 16. Зависимость емкости ионитов ФИБАН (■ – А-6 и ◆ – АК-22) от значения рН раствора.

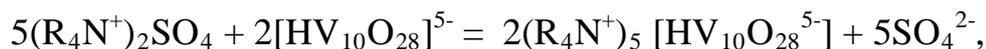
По-видимому, в интервале значений рН 3 ÷ 5 ванадий (V) находится в наиболее сорбируемой форме – в виде декаванадат-иона  $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$  и конкурирующее влияние хлорид- и сульфат-ионов ослаблено. Дальнейшие исследования сорбции ванадия (V) проводили из сернокисло-хлоридных растворов с кислотностью, соответствующей рН 4.

При таком значении рН ванадий (V) может сорбироваться амфолитом ФИБАН АК-22 в соответствии со следующей реакцией ионного обмена:

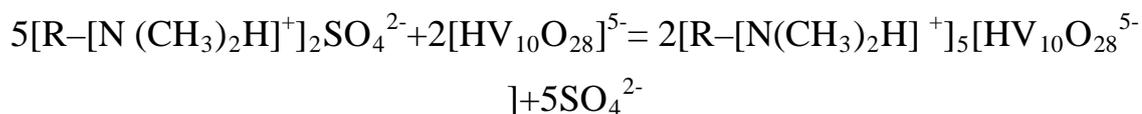


При взаимодействии декаванадат-иона с функциональными группами ионита ФИБАН А-6 обмена может происходить:

с группами четвертичного аммониевого основания



с группами третичных аминов



### 3.2. Исследование равновесных характеристик волокнистых ионитов ФИБАН АК-22 и А-6 при сорбции ванадия (V) из минерализованных растворов

Равновесные характеристики сорбции изучали в статических условиях при извлечении ванадия из разбавленных растворов, имитирующих по составу природные воды, г/дм<sup>3</sup>: V 0,1; Cl<sup>-</sup> 1,0; SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 30; рН 4.

Изотерму сорбции ванадия ионитом ФИБАН АК-22 из минерализованного раствора при соотношении Т:Ж = 1:500 получали методом насыщения при выдерживании сорбента в контакте с раствором в течение 48 ч (из них 4 ч при перемешивании со скоростью 160 качаний в

минуту) при комнатной температуре. Через двое суток раствор анализировали на содержание ванадия, ионит отделяли от раствора и контактировали со свежей порцией раствора. Эксперимент проводили до полного насыщения сорбента. Концентрацию ванадия в растворе определяли фотометрическим методом (см. раздел 2.2). Результаты эксперимента представлены в табл. 7 и на рис. 17.

Таблица 7.

Зависимость сорбционной емкости ионита ФИБАН АК-22 по ванадию от равновесной концентрации ванадия в растворе

Условия: исходная концентрация ванадия – 118 мг/дм<sup>3</sup>

Равновесная концентрация ванадия в растворе, мг/л	Сорбционная емкость по ванадию, мг/г	Коэффициент распределения ванадия, мл/г	Степень извлечения, %
64,5	26,7	413	45,3
67,5	52,0	769	42,8
71,8	75,0	1045	39,2
88,0	90,0	1023	23,7
93,0	102,5	1102	21,2
96,5	113,5	1176	18,2
104,5	120,0	1147	11,4

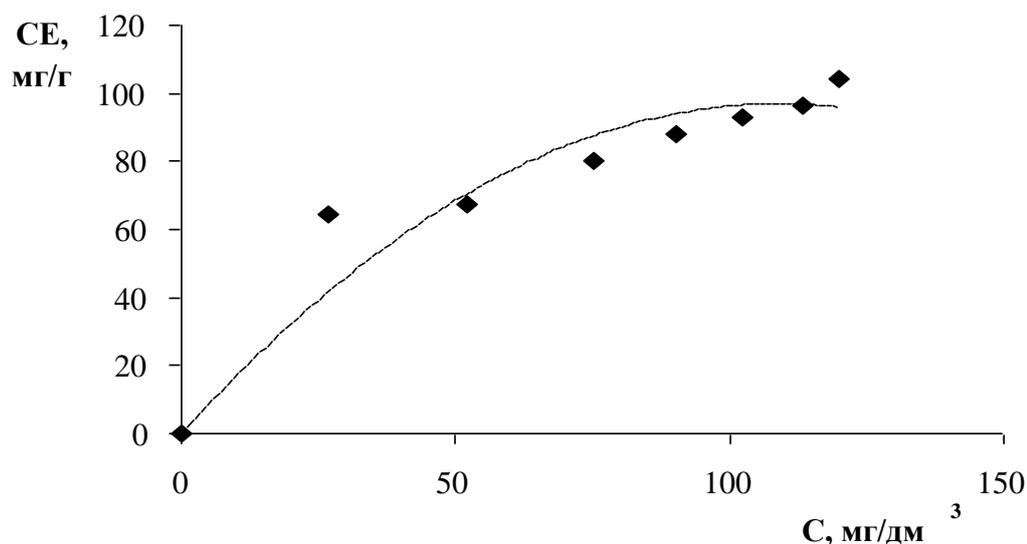


Рис. 17. Изотерма сорбции ванадия (V) из сернокисло-хлоридного раствора (рН 4) амфолитом ФИБАН АК- 22.

Полученная изотерма сорбции ванадия (V) имеет характерную выпуклую форму (рис. 17).

При описании равновесия ионообменных процессов широко используются модель ионита как сплошного тела и термодинамические модели [102-106]. Согласно модели сплошного тела, ионит рассматривается как однородная неструктурированная среда, при этом применим закон действующих масс.

Из-за сложностей в определении коэффициентов активности в фазе ионита при применении термодинамических моделей для свертки экспериментальных данных часто используют более простые формальные и модельные построения – изотермы Генри, Ленгмюра, Фрейндлиха [102, 104, 106, 107]. Общность уравнений идеального ионного обмена с уравнением Ленгмюра не случайна [106]. Все гетерогенные и гомогенные химические и квазихимические процессы присоединения и замещения, протекающие с участием постоянного числа функциональных групп, имеющих валентность 1, при их рассмотрении на базе закона действующих масс характеризуются уравнениями, имеющими «ленгмюровскими» свойства.

Обработку равновесных данных по сорбции ванадия ионитом ФИБАН АК- 22 проводили по уравнению Ленгмюра, описывающему изотермы такого характера. Для расчета константы Ленгмюра и максимальной сорбционной емкости обработку проводили в линеаризованных координатах (рис. 18).

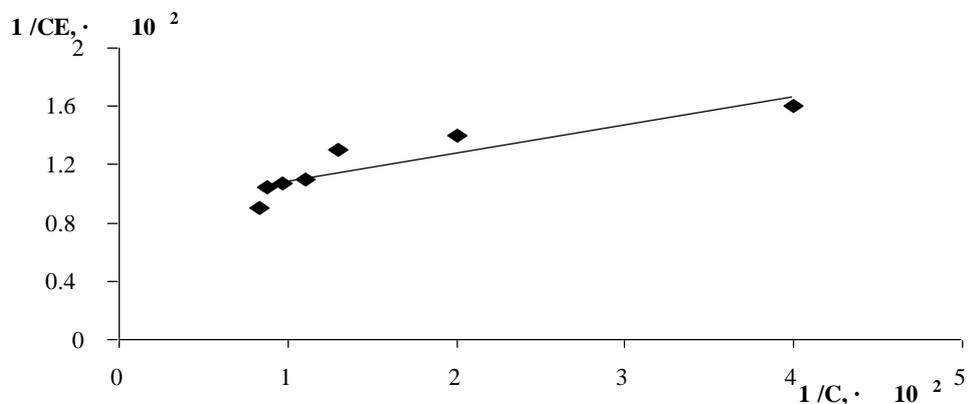


Рис. 18. Линеаризованная изотерма сорбции ванадия (V) из сернокислo-хлоридных растворов ионитом ФИБАН АК-22.

Рассчитанные константа Ленгмюра  $K_L$  и максимальная сорбционная емкость по ванадию ионита ФИБАН АК-22 составили  $(190 \pm 45) \text{ см}^3/\text{ги}$   $93,1 \text{ мг/г}$ , соответственно, с коэффициентом корреляции  $R^2 - 0,8$ .

Изотерма сорбции ванадия (V) из сернокислo-хлоридных растворов ионитом ФИБАН А- 6 представлена на рис. 19.

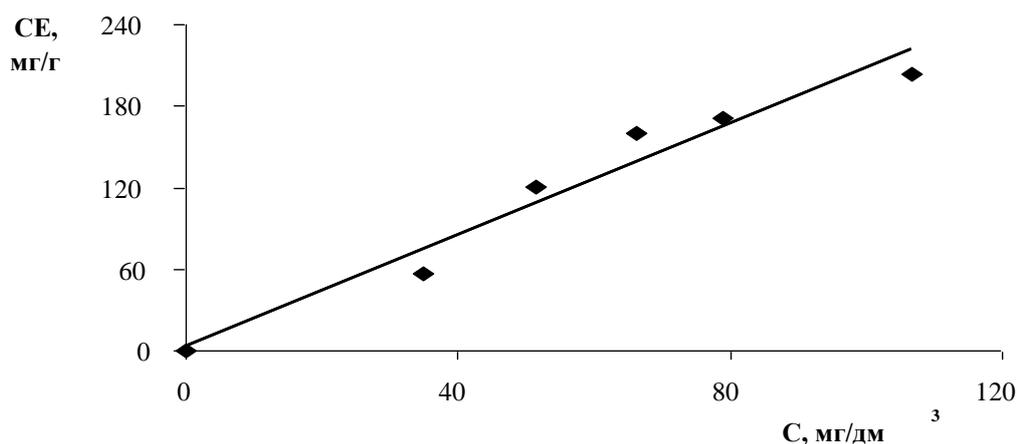


Рис. 19. Изотерма сорбции ванадия (V) из сернокислo-хлоридных растворов ионитом ФИБАН А-6.

В отсутствие справочных значений по коэффициентам активности обработку линейной изотермы сорбции ванадия (V) ионитом ФИБАН А-6 проводили с использованием уравнения Генри [107]:

$$CE = K_r \cdot C,$$

где  $CE$  – сорбционная емкость ионита по ванадию, мг/г;

$K_r$  – константа Генри, см<sup>3</sup>/мг;

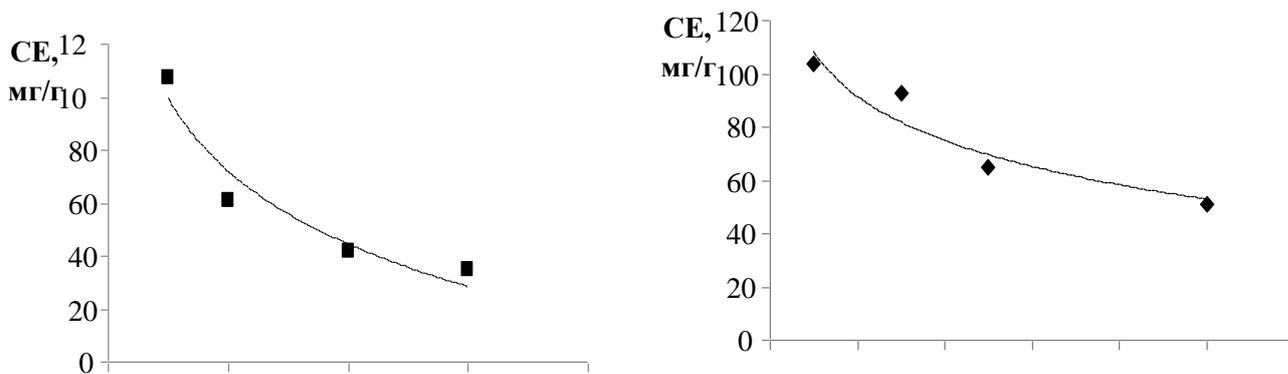
$C$  – равновесная концентрация по ванадию, мг/дм<sup>3</sup>.

В изученном интервале концентраций ванадия (до равновесной концентрации 110 мг/дм<sup>3</sup>) полученная изотерма имеет линейную форму и может быть описана уравнением Генри с константой:  $(2,09 \pm 0,20)$  дм<sup>3</sup>/г ( $R^2 = 0,955$ ). Полученные равновесные данные свидетельствуют о том, что волокнистый ионит ФИБАН АК-22 обладает значительно лучшими емкостными характеристиками по сравнению с ионитом ФИБАН А-6.

Для исследования возможности сорбционного извлечения ванадия ионитом ФИБАН АК-22 из растворов с различным содержанием анионов, было изучено влияние концентрации сульфат- и хлорид-ионов на его сорбцию.

Влияние анионов на сорбцию ванадия изучали в статических условиях по методике, описанной в разделе 2.2, из растворов с концентрацией ванадия 100 мг/дм<sup>3</sup> и анионов в интервале концентраций от 5 до 300 мг/дм<sup>3</sup>.

Данные по зависимости сорбционной емкости ионита ФИБАН АК-22 от концентрации анионов представлены на рис. 20 и 21.



0 100 200 300 400  
С, мг/дм

Рис. 20. Зависимость емкости ионита  
ФИБАН АК-22 по ванадию от

концентрации сульфат-ионов в растворе.

02040 60 80 100 120  
С, мг/дм

Рис. 21. Зависимость емкости ионита  
ФИБАН АК-22 по ванадию от

концентрации хлорид-ионов в растворе.

Результаты экспериментов показывают, что емкость сорбента по ванадию при увеличении концентрации анионов в растворе в изученном интервале снижается в 1,1–5,0 раз, что может быть объяснено конкурирующей сорбцией анионов.

### **3.3. Исследование кинетических характеристик волокнистых ионитов ФИБАН АК-22 и А-6 при сорбции ванадия (V) из сернокислоридных растворов**

Возможна различная постановка кинетического эксперимента, но наиболее часто используют метод потока (бесконечного объема, тонкого слоя) и метод ограниченного объема раствора [102, 106, 108].

Метод бесконечного объема удобен для анализа моделей ионообменной кинетики. Он применяется в тех случаях, когда необходимо выдержать постоянными граничные условия. Метод трудоемкий, так как в результате одного опыта можно получить лишь одну экспериментальную точку на кинетической кривой. Кроме трудоемкости этот метод отличается еще одним недостатком, заключающимся в том, что толщина перемешиваемой пленки вокруг зерен ионита (пленка Нернста) зависит от расстояния между

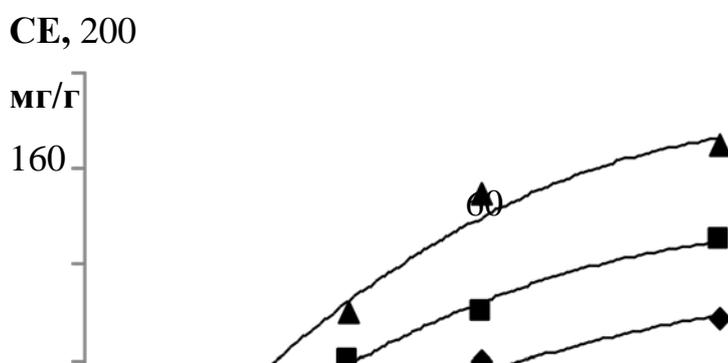
конкретным зерном и входом в слой ионита – она изменяется по мере движения вглубь слоя и стабилизируется лишь на расстоянии примерно 1-2 см от верха слоя. При использовании классического варианта это не дает возможности исследовать смешанную и внешнедиффузионную кинетику.

Учитывая, что содержание ванадия (V) в исследуемых растворах не высокое, вероятность протекания процесса сорбции во внешнедиффузионной области достаточно велика. В связи с этим в работе для изучения кинетических характеристик применяли метод ограниченного объема раствора.

В соответствии с последним обменный процесс происходит в некотором определенном объеме перемешиваемого раствора, начальный состав которого известен. В этом случае концентрация сорбируемого иона в растворе меняется в процессе эксперимента, что влияет на скорость процесса. Применением достаточно интенсивного перемешивания достигают равномерного распределения концентрации ионов во всем объеме раствора за исключением непосредственно прилегающих к зерну слоев (пограничный слой).

Кинетику сорбции ванадия (V) волокнистым ионитом ФИБАН АК-22 изучали методом ограниченного объема раствора на установке с термостатируемыми ячейками при температурах 293, 313 и 333 К. Модельный раствор содержал: ванадия - 100 мг/дм<sup>3</sup>; сульфат-ионов – 30 г/дм<sup>3</sup>; хлоридионов – 1 г/дм<sup>3</sup>; рН 4,0. Отношение навески волокна (г) к объему раствора (мл) составляло 1 : 5000 (10 мг : 50 мл). Содержание ванадия в растворах определяли фотометрическим методом (см. раздел 2.2).

Интегральные кинетические кривые сорбции ванадия, полученные при различных температурах, представлены на рис. 22.



120

80

40

**τ, МИН.**

Рис. 22. Интегральные кинетические кривые сорбции ванадия из сернокислородных растворов ионитом ФИБАН АК-22 (◆ – 293К, ■ – 313К, ▲ – 333К).

По полученным интегральным кинетическим кривым сорбции ванадия в координатах «степень насыщения (F) – время (τ)» графически рассчитано времяполусорбции  $\tau_{0,5}$  (табл. 8).

Таблица 8.

К расчету эффективных коэффициентов диффузии ванадия (V) ионитом ФИБАН АК-22

Температура, К	Время полусорбции $\tau_{0,5}$ , с	Эффективный коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$
293	8100	$3,2 \cdot 10^{-15}$
313	7800	$3,3 \cdot 10^{-15}$
333	6000	$4,3 \cdot 10^{-15}$

С учетом времени полусорбции рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии ванадия в ионите АК-22. Расчет проводили по формуле [106]:

$$D_{\text{эф}} = (0,065 \cdot R^2) / \tau_{0,5} ,$$

где  $D_{эф}$  – эффективный коэффициент диффузии ванадия в сорбенте,  $m^2/c$ ;  $R$  – радиус волокна ионита ФИБАН АК-22, м;  $\tau_{0,5}$  – время полупревращения (полусорбции), с.

Усредненный радиус волокна ионита составляет 20 мкм.

Из табл. 9 видно, что порядок эффективных коэффициентов диффузии ванадия составляет  $10^{-15} m^2/c$ .

С использованием рассчитанных эффективных коэффициентов диффузии ванадия в ионите (табл. 8) рассчитаны кажущиеся энергии активации процесса сорбции ванадия ионитом ФИБАН АК-22 (табл. 9) по уравнению, подобному уравнению Аррениуса [106]:

$$D = D_0 \cdot e^{-E_{акт}/RT},$$

где  $E_{акт.}$  – кажущаяся энергия активации, Дж/моль;

$D_0$  – константа,  $m^2/c$ ;

$D$  – эффективный коэффициент диффузии ванадия в ионите,  $m^2/c$ ;

$R$  – универсальная газовая постоянная 8,3144 Дж/моль;

$T$  – температура, К.

Таблица 9.

К расчету кажущейся энергии активации сорбции ванадия ионитом  
ФИБАН АК-22

Интервал температур, К	Энергия активации сорбции ванадия $E_{каж}$ , кДж/моль	Среднее значение кажущейся энергии активации, кДж/моль
293-313	1,2±0,5	6,2±2,0
293-333	6,0±1,8	
313-333	11,5±3,3	

Из табл. 9 видно, что средняя кажущаяся энергия активации, рассчитанная по уравнению, подобному уравнению Аррениуса, равна (6,2±2,0) кДж/моль, что может свидетельствовать о протекании процесса сорбции ванадия во внешнедиффузионной области.

Методом ограниченного объема раствора исследована кинетика сорбции ванадия волокнистым сильно-слабоосновным ионитом ФИБАН А-6 при различных температурах.

Характерные интегральные кинетические кривые сорбции ванадия ионитом ФИБАН А-6 в координатах: «сорбционная емкость  $CE$  – время  $\tau$ » и «степень насыщения  $F$  – время  $\tau$ » представлены на рис. 23 и 24, соответственно, а данные по их обработке в табл. 10.

По данным полученных интегральных кинетических кривых сорбции ванадия ( $V$ ) волокнистым ионитом ФИБАН А-6 (рис. 24) графически рассчитано время полусорбции  $\tau_{0,5}$  (табл. 10).

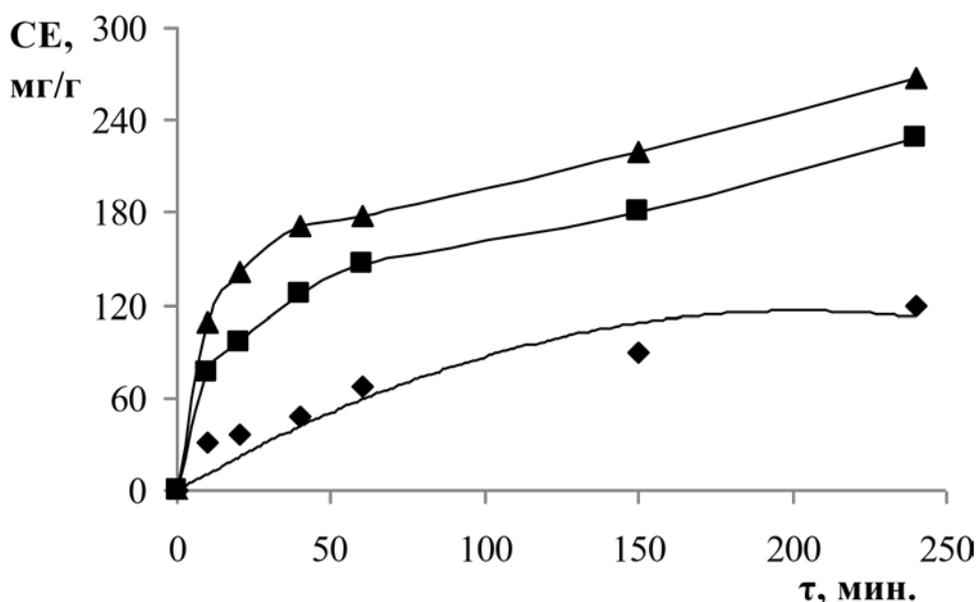


Рис. 23. Интегральные кинетические кривые сорбции ванадия из сернокислородных растворов ионитом ФИБАН А-6 (♦ – 293К, ■ – 313К, ▲ – 333К).

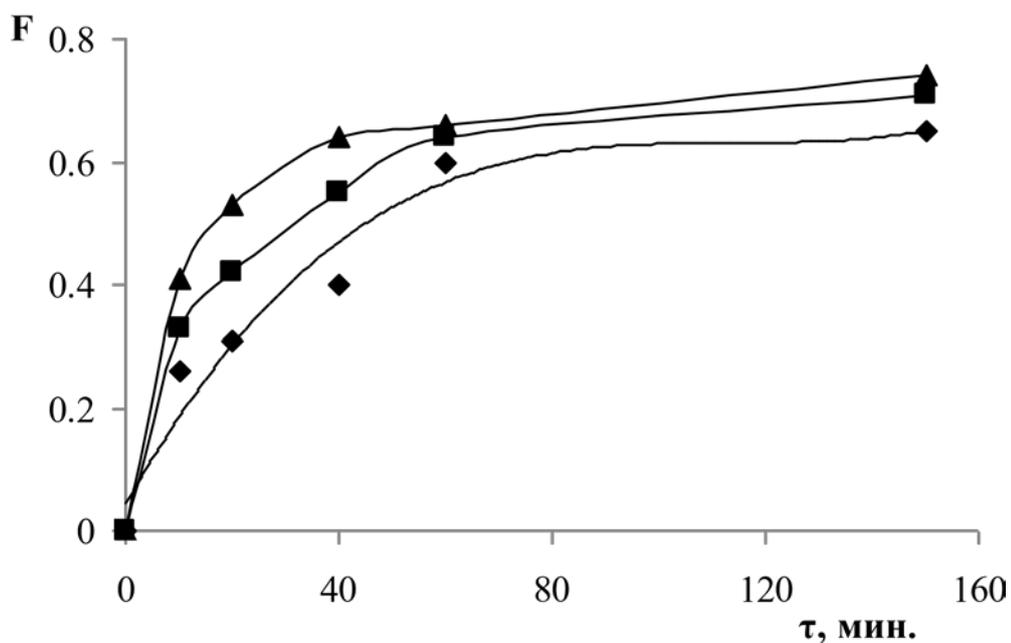


Рис. 24. Зависимость степени насыщения анионита ФИБАН А-6 ванадием (V) от времени (♦ – 293К, ■ – 313К, ▲ – 333К).

Таблица 10.

К расчету эффективных коэффициентов диффузии ванадия (V) ионитом ФИБАН А-6

Температура, К	Время полусорбции, с	Эффективный коэффициент диффузии ванадия, м <sup>2</sup> /с
293	3300	$7,9 \cdot 10^{-15}$
313	2100	$1,2 \cdot 10^{-14}$
333	1200	$2,1 \cdot 10^{-14}$

Значения кажущихся энергий активации процесса сорбции ванадия ионитом ФИБАН А-6, рассчитанные по уравнению, подобному уравнению Аррениуса, приведены в табл. 11.

Таблица 11.

К расчету кажущейся энергии активации сорбции ванадия  
ионитом ФИБАН А-6

Интервал температур, К	Энергия активации сорбции ванадия $E_{\text{каж}}$ , кДж/моль	Среднее значение кажущейся энергии активации, кДж/моль
293-313	15,9± 4,5	19,9± 4,7
293-333	19,8± 4,8	
313-333	24,2± 7,7	

Из табл. 11 видно, что средняя кажущаяся энергия активации при сорбции ванадия (V) ионитом ФИБАН А-6 равна (19,9±4,7) кДж/моль, что может свидетельствовать о протекании процесса сорбции ванадия во внешнедиффузионной области.

Ход интегральных кинетических кривых и полученные данные по эффективным коэффициентам диффузии ванадия (V) в волокнистых ионитах ФИБАН АК-22 и А-6 свидетельствуют о низкой скорости процесса сорбции ванадия, находящегося в изученном интервале кислотности, в основном, в форме крупного деканадат-иона  $V_{10}O_{28}^{6-}$ . Замедленную кинетику сорбции ванадия волокнистым ионитом можно объяснить, по-видимому, меньшей подвижностью достаточно большого по размеру сорбируемого деканадат-иона  $V_{10}O_{28}^{6-}$  со значительным зарядом, а также необходимостью пространственной ориентации этого иона при сорбции.

Для подтверждения этого предположения была исследована сорбция ванадия (V) в области кислотности, соответствующей значению рН, в которой он существует в виде оксокатиона  $VO_2^+$  меньшего по сравнению с деканадатионом размера. Для этой цели в качестве сорбента использовали сильнокислотный волокнистый катионит ФИБАН К-1, содержащий сульфогруппы.

Сорбцию оксокатиона  $\text{VO}_2^+$  проводили из раствора следующего состава: ванадий -  $100 \text{ мг/дм}^3$ ; сульфат-ионы -  $30 \text{ г/дм}^3$ ; хлорид-ионы -  $1 \text{ г/дм}^3$ ; pH 1,0.

Предварительное изучение влияние pH раствора на сорбцию ванадия катионитом ФИБАН К-1 показало (рис. 25 и 26), что коэффициент распределения ванадия (V), как и следовало ожидать, падает с увеличением pH раствора.

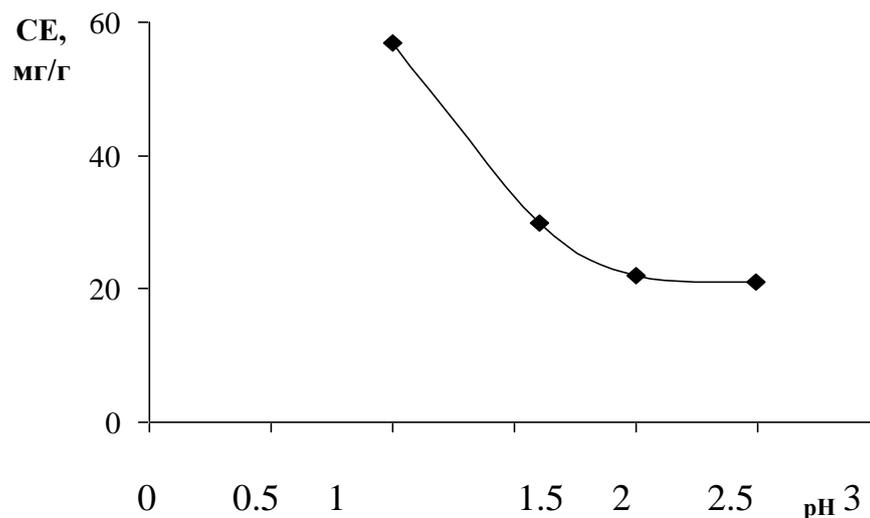


Рис. 25. Зависимость емкости волокнистого катионита ФИБАН К-1 от значения pH раствора.

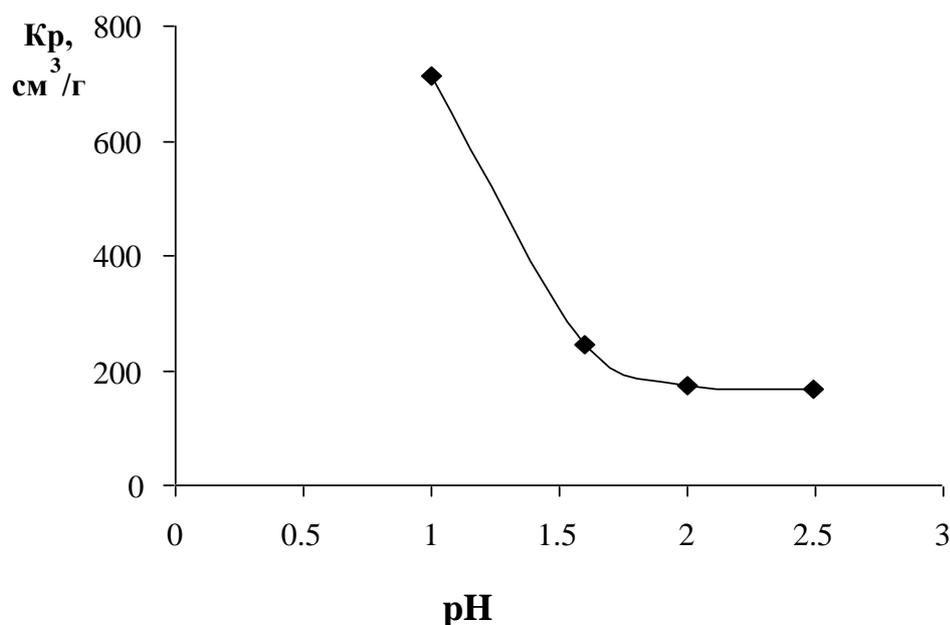


Рис. 26. Влияние pH на коэффициент распределения ванадия (V) при сорбции его волокнистым катионитом ФИБАН К-1.

Наибольший коэффициент распределения ванадия наблюдается при значении рН, равном 1 (рис. 26). Интегральная кинетическая кривая сорбции ванадия (V) катионитом ФИБАН К-1 при этом значении рН в координатах «степень насыщения F – время  $\tau$ » представлена на рис. 27.

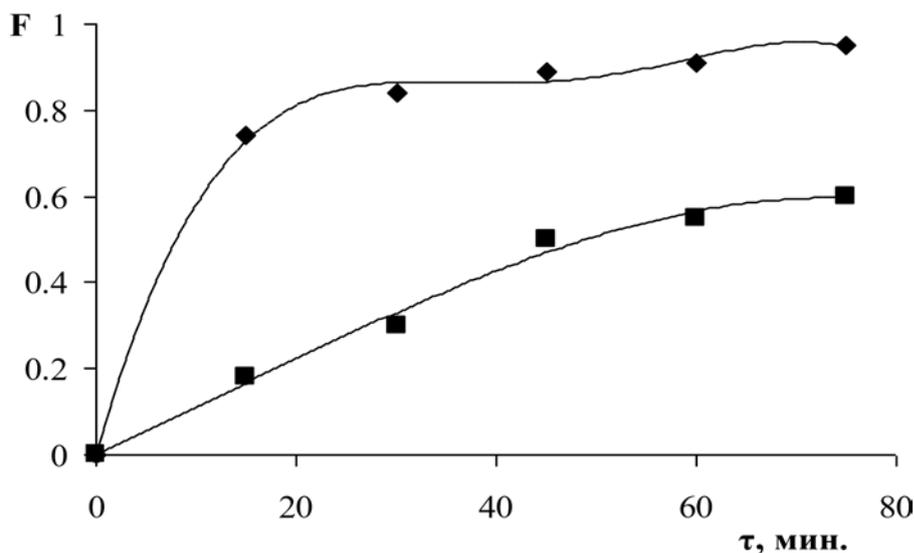


Рис. 27. Интегральные кинетические кривые сорбции ванадия (V) катионитом ФИБАН К-1 и амфолитом ФИБАН АК-22 из сернокислородных растворов (рН 1).

По данным интегральной кривой, аналогично кинетическим данным по сорбции ванадия (V) ионитом ФИБАН АК-22, рассчитан эффективный коэффициент диффузии ванадия (V) в катионите ФИБАН К-1. Его значение составило  $5,4 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$  (табл. 12).

Таблица 12.

Сравнение эффективных коэффициентов диффузии ванадия (V) при сорбции ионитами ФИБАН

рН	Марка ионита ФИБАН	Время полусорбции $\tau_{0,5}$ , с	Эффективный коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$
4,0	АК-22	8100	$3,2 \cdot 10^{-15}$
1,0	К-1	480	$5,4 \cdot 10^{-14}$

Сравнение значений эффективных коэффициентов диффузии ванадия (V) в ионитах ФИБАН АК-22 и К-1, а также интегральных кинетических кривых в координатах «степень насыщения F – время  $\tau$ », полученных при сорбции его этими ионитами (рис. 27), показывает, что при уменьшении размера сорбируемого иона ванадия (V) скорость сорбции значительно увеличивается: значение эффективного коэффициента диффузии возрастает более, чем на порядок.

### 3.4. Исследование динамических характеристик волокнистого ионита ФИБАН АК-22 при сорбции ванадия (V) из минерализованных растворов

Сорбцию ванадия в динамических условиях из раствора, содержащего 118 мг/дм<sup>3</sup> ванадия, проводили в колонке объемом 2,7 см<sup>3</sup> (диаметр колонки – 0,7 см, высота – 7 см) с линейной скоростью пропускания раствора 5 м/ч. Раствор на выходе из колонны анализировали на содержание ванадия фотометрическим методом (см. раздел 2.2). Данные по динамике сорбции ванадия представлены на рис. 28.

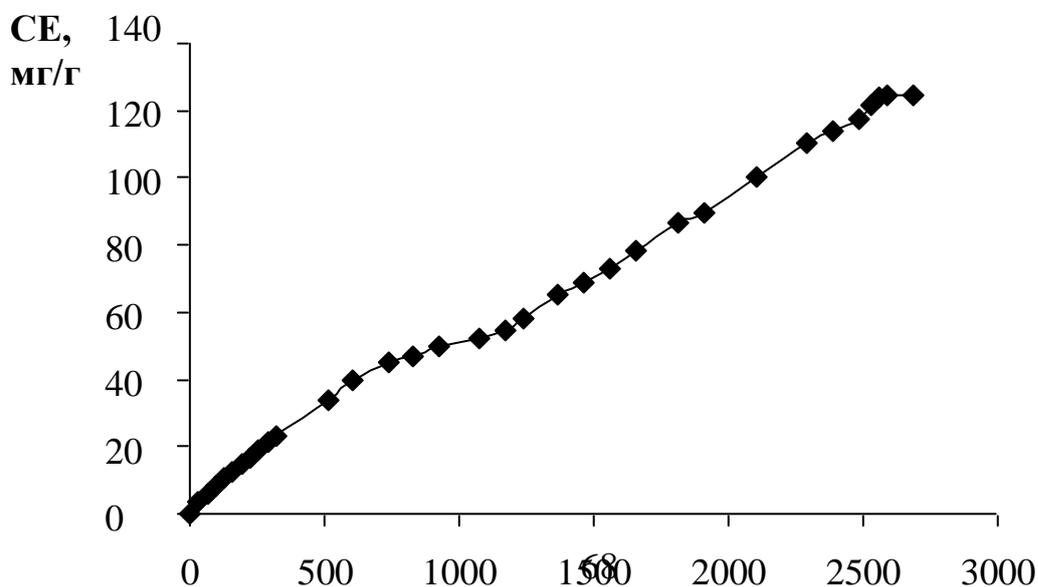


Рис. 28. Выходная кривая сорбции ванадия ионитом ФИБАН АК- 22.

Кинетический коэффициент внешней диффузии ванадия в ионите ФИБАНАК-22 был рассчитан по формуле [109, с. 65]:

$$\beta = CE/C_0 \cdot \tau,$$

где  $\beta$  – кинетический коэффициент внешней диффузии,  $\text{ч}^{-1}$ ;

$CE$  – равновесная ионообменная емкость сорбента по ванадию,  $\text{мг/г}$ ;

$C_0$  – исходная концентрация ванадия в растворе,  $\text{мг/дм}^3$ ;  $\tau$  – время,  $\text{ч}$ .

Величина кинетического коэффициента внешней диффузии в ионите ФИБАН АК-22 составила  $1,02 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$ .

Десорбцию ванадия из ионита ФИБАН АК-22 проводили раствором гидроксиданатрия с концентрацией  $0,5 \text{ моль/дм}^3$  при пропускании его с линейной скоростью  $5 \text{ м/ч}$ . Выходная кривая десорбции ванадия представлена на рис. 29.

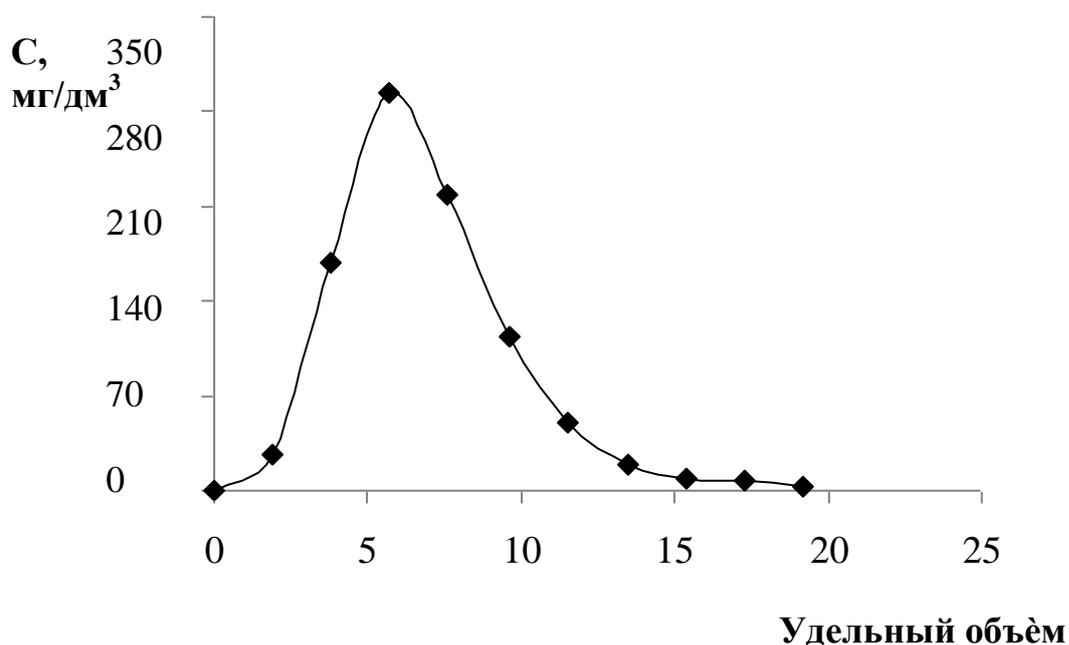


Рис. 29. Выходная кривая десорбции ванадия раствором гидроксида натрия с ионита ФИБАН АК-22.

Концентрация ванадия в максимуме выходной кривой составила 294 мг/дм<sup>3</sup>.

При этом степень сорбционно-десорбционного концентрирования равна 2,9.

### **3.5. Сорбция ванадия (V) волокнистыми ионитами ФИБАН из ренийсодержащих минерализованных растворов**

Извлечение редких элементов, в том числе, ванадия и рения из сбросных растворов, образующихся при переработке природного минерального и органического полиметалльного сырья, является альтернативным процессом увеличения их добычи, способствующим улучшению экологической обстановки в промышленной зоне предприятий. Концентрация рения в отработанных растворах может достигать 0,5–1,0 мг/дм<sup>3</sup>, ванадия – 200 мг/дм<sup>3</sup> и выше [13, 110, 111].

Сорбционные процессы, широко распространённые в гидрометаллургии рения, основаны на использовании активных углей, сильно- и слабоосновных анионитов, комплексообразующих ионитов [111]. Выделение этих металлов из водных растворов можно осуществить и путем сорбции волокнистыми ионитами: рений, например, хитозан-углеродными материалами [112], ванадий – волокнами на основе целлюлозы (ЦМ, ЦМ-А2 и ЦМ-А3) [13].

Изучение сорбционных характеристик волокнистых ионитов ФИБАН А6, содержащего группы вторичных и третичных аминов, и АК-22 с аминокарбоксильными группами осуществляли применительно к

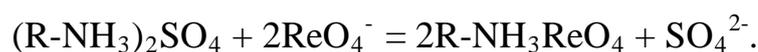
извлечению ванадия и рения из разбавленных минерализованных растворов следующего солевого состава, г/дм<sup>3</sup>: Cl<sup>-</sup> 1,0; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 30,0. Выбор ионов обусловлен широким их распространением в природных и технологических растворах. Рений (VII) находится в растворах в виде подвижного перренат-иона ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> [111].

Сорбцию металлов из растворов изучали в статических условиях при отношении навески волокна (г) к объёму раствора (10<sup>-3</sup> дм<sup>3</sup>) 1 : 2000. После контакта фаз при интенсивном перемешивании на встряхивателе и их разделения определяли концентрацию металлов в растворе (С, мг/дм<sup>3</sup>) и по балансовому соотношению рассчитывали емкость ионитов (СЕ, мг/г).

Содержание рения и ванадия в растворах определяли фотометрическим методом ([113] и раздел 2.2, соответственно).

Как было показано в работах [114, 115], рений извлекается ионитом ФИБАН АК-22 значительно лучше, чем ионитом ФИБАН А-6, поэтому дальнейшие исследования проводили с использованием этого ионита из растворов с выбранной оптимальной кислотностью.

Сорбция рения в виде перренат-иона может протекать по реакции обмена [115]:



Кинетику сорбции ванадия (V) и рения (VII) волокнистым ионитом ФИБАН АК-22 изучали методом ограниченного объема раствора на установке с термостатируемыми ячейками при температуре 293 К. Содержание рения в модельном растворе составляло 20 мг/дм<sup>3</sup>, ванадия – 100 мг/дм<sup>3</sup> (солевой фон раствора указан выше, рН 4,0).

Интегральные кинетические кривые сорбции ванадия и рения при их совместном присутствии в растворах представлены на рис. 30 и 31.<sup>10</sup>

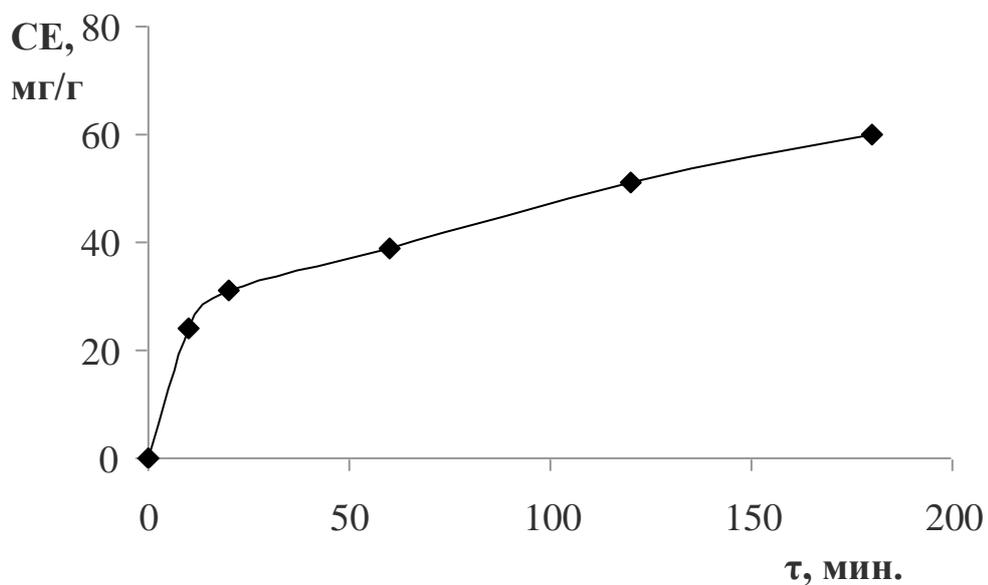


Рис. 30. Интегральная кинетическая кривая сорбции ванадия из сернокислородных растворов ионитом ФИБАН АК-22.

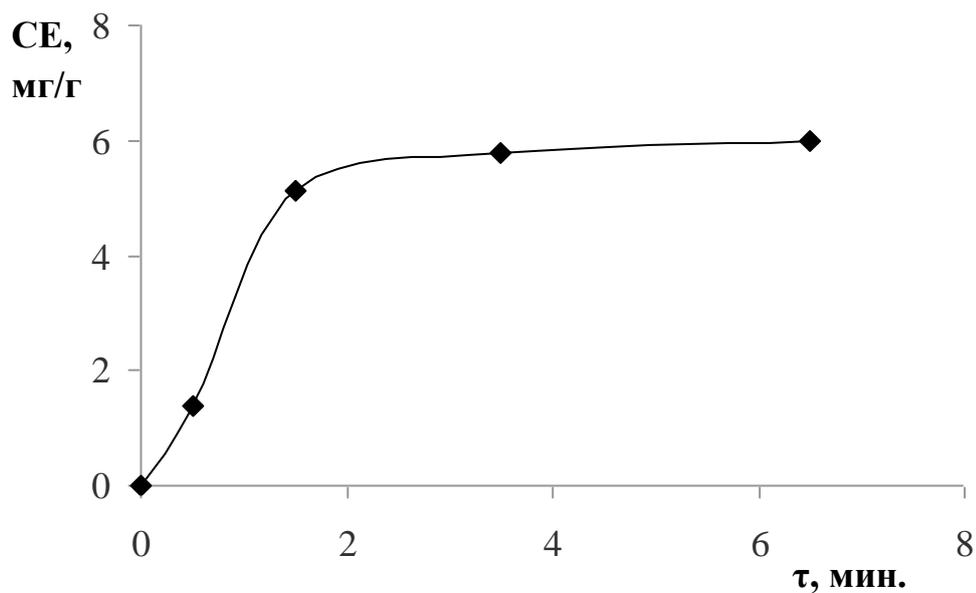


Рис. 31. Интегральная кинетическая кривая сорбции рения из сернокислородных растворов ионитом ФИБАН АК-22.

По данным полученных интегральных кинетических кривых сорбции ванадия и рения волокнистым ионитом ФИБАН АК-22 (рис. 30 и 31) графически рассчитано время полусорбции  $\tau_{0,5}$  (табл. 13).

Таблица 13.

Кинетические характеристики сорбции ванадия (V) и рения (VII) ионитом  
ФИБАН АК-22

Металл	Время полусорбции $\tau_{0,5}$ , с	Эффективный коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$
Рений	60	$9,0 \cdot 10^{-13}$
Ванадий	7200	$3,6 \cdot 10^{-15}$

С учетом времени полусорбции  $\tau_{0,5}$  рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии рения и ванадия в волокнистом ионите ФИБАН АК-22 по формуле [106, с. 239]:

$$D = 0,065 \cdot R^2 / \tau_{0,5} ,$$

где  $D$  – эффективный коэффициент диффузии металла в ионите,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$R$  – радиус волокна, м;

$\tau_{0,5}$  – время полупревращения, с.

Усредненный радиус волокна ионита составляет 20 мкм.

Полученные значения эффективных коэффициентов диффузии рения в ионите ФИБАН АК-22 имеют порядок  $10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$  (табл. 13), что может свидетельствовать о диффузионном механизме процесса. Значение же эффективного коэффициента диффузии ванадия значительно ниже, порядок его составляет  $10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Отличие на два порядка эффективных коэффициентов диффузии рения и ванадия свидетельствует о возможности их кинетического разделения. Полученные интегральные кинетические кривые сорбции рения и ванадия в координатах «степень насыщения ( $F$ ) – время ( $\tau$ )» при их совместном присутствии в растворе (рис. 32) подтверждают такую возможность: время установления равновесия при сорбции рения не превышает 100 с, в то время как ванадий лишь начинает сорбироваться.

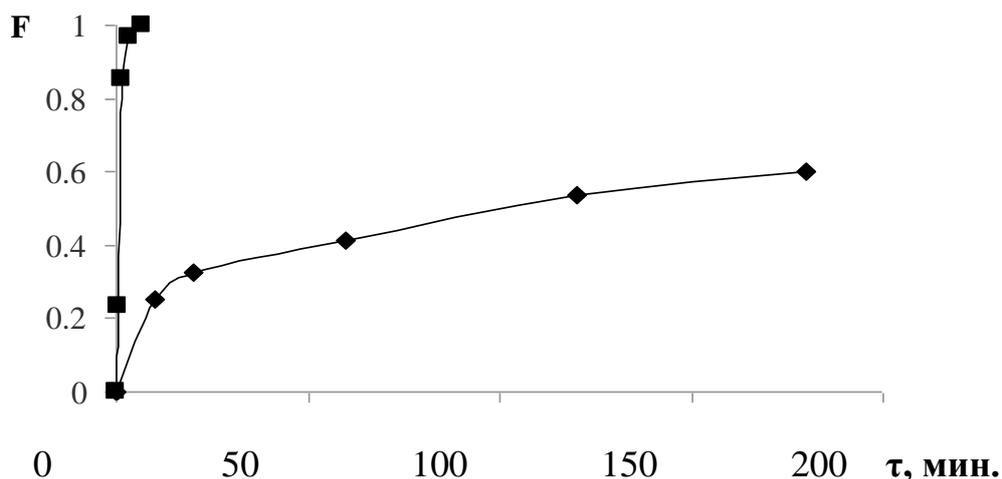


Рис. 32. Зависимость степени насыщения амфолита ФИБАН АК-22 рением и ванадием от времени (■ – Re, ◆ – V).

Сорбцию рения и ванадия при их совместном присутствии в сульфатнохлоридном растворе в динамических условиях проводили в колонке (см. раздел 2.3) с линейной скоростью пропускания раствора 5 м/ч. Выходные кривые сорбции рения и ванадия ионитом ФИБАН АК-22 представлены на рис. 33 и 34<sup>13</sup>.

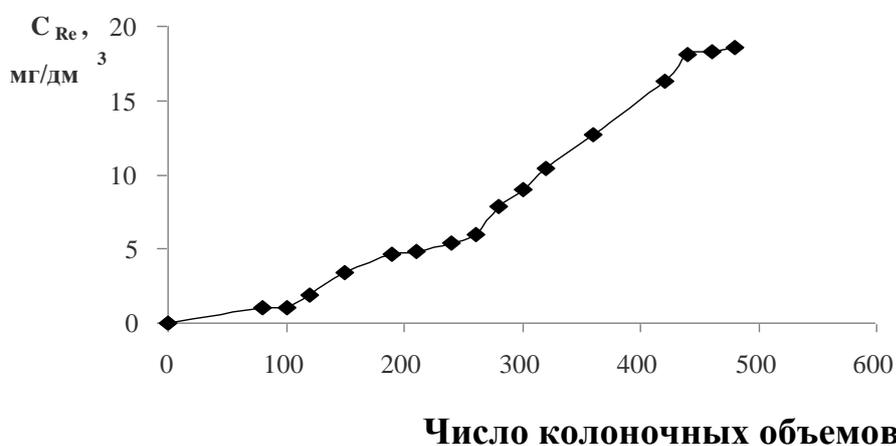
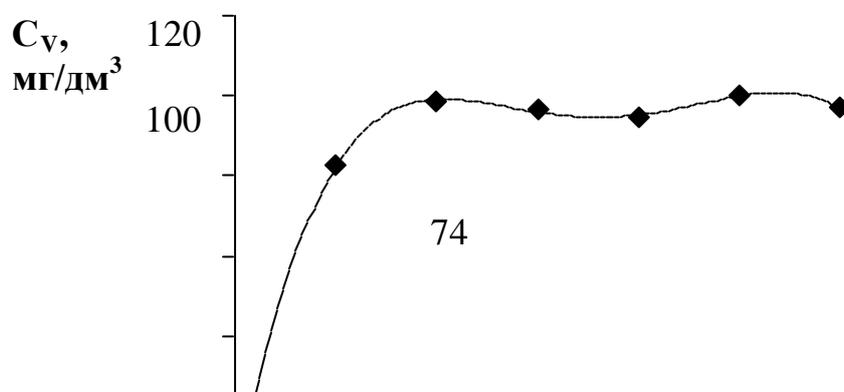


Рис. 33. Выходная кривая сорбции рения ионитом ФИБАН АК-22 из сульфатно-хлоридного раствора.



80  
60  
40  
20  
0

Число колочных объёмов

Рис. 34. Выходная кривая сорбции ванадия ионитом ФИБАН АК-22 из сульфатно-хлоридного раствора.

Анализ этих кривых показывает возможность разделения рения и ванадия: при пропускании  $\sim 70-100$  колочных объёмов раствора в выбранных условиях рений практически полностью удерживается ионитом (проскок –  $\sim 5\%$ ), а раствор на выходе из колонны содержит лишь ванадий. Рассчитанная по данным выходных кривых полная динамическая обменная емкость составила: по рению – 21,3 мг/г, по ванадию – 39,7 мг/г.

Полученные в работе равновесные, кинетические и динамические характеристики сорбции показали применимость волокнистого аминокарбоксильного ионита ФИБАН АК-22 для извлечения рения (VII) и ванадия (V) из минерализованных сульфатно-хлоридных растворов при их совместном присутствии. Значения эффективных коэффициентов диффузии рения и ванадия отличаются на два порядка, что позволяет эффективно разделить их в динамических условиях.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые проведены систематические исследования сорбционных характеристик азотсодержащих анионитов как волокнистых (ФИБАН), так и гранулированных (Россион и Cybber) для извлечения ванадия (V) из сернокисло-хлоридных растворов.
2. Выявлена экстремальная зависимость коэффициента распределения ванадия (V) от значения pH раствора при сорбции его из серноокислоридных растворов как волокнистыми анионитами ФИБАН АК-22 и А-6, так и гранулированными анионитами Россион и СУВВЕР. Максимальная сорбция ванадия (V) наблюдается в интервале значений pH 3÷4.
3. Изотерма сорбции ванадия из минерализованного раствора ионитом ФИБАН АК-22 имеет выпуклую форму. Константа Ленгмюра  $K_L$  составляет  $(190 \pm 9)$  мл/г ( $R^2 = 0,8$ ), максимальная сорбционная емкость – 93,1 мг/г. Изотерма сорбции ванадия ионитом ФИБАН А-6 имеет линейную форму и описывается уравнением Генри с константой  $(2,09 \pm 0,20)$  дм<sup>3</sup>/г ( $R^2 = 0,955$ ).
4. Методом ограниченного объема раствора получены интегральные кинетические кривые сорбции ванадия (V) ионитами ФИБАН. Установлено, что сорбция ванадия (V) в виде декаванадат-иона из сернокисло-хлоридных растворов ( $pH \geq 2$ ) волокнистыми азотсодержащими ионитами (ФИБАН АК22 и А-6) протекает во внешнедиффузионной области. Эффективные коэффициенты диффузии ванадия (V) в ионите ФИБАН АК-22 в интервале температур 293-333 К увеличиваются от  $3,2 \cdot 10^{-15}$  до  $4,3 \cdot 10^{-15}$  м<sup>2</sup>/с, в ионите ФИБАН А-6 – от  $7,9 \cdot 10^{-15}$  до  $2,1 \cdot 10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с. Энергия активации процесса сорбции ванадия (V) ионитом ФИБАН АК-22 составляет  $(6,2 \pm 2,1)$  кДж/моль, ионитом ФИБАН А-6 –  $(19,9 \pm 4,7)$  кДж/моль.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries. February 2014. 196 p. Pp. 176-177.
2. Brent Nykolation. Corporate Development at Energizer Resources Inc. Lenbrook Canada, 2013. URL: <http://energizerresources.com/vanadium/vanadium-andsteel.html>(Sunday December 02, 2012).
3. Gan Yong., Dong Han. Review of applications of vanadium in steels // Proceedings of International seminar on production and application of high strength seismic grade rebar containing vanadium. China Iron & Steel Research Institute Group, 2010. Pp. 6-8.
4. Борисенко Л.Ф., Слотвинский-Сидак Н.П., Поликашина Н.С. Минеральное сырье. Ванадий // Справочник. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1998. 33 с.
5. Коршунов Б.Г. Ванадий // Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 1. М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1988. С. 672–675.
6. Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. Аналитическая химия ванадия. М.: Наука, 1981. 216 с.
7. Zaw K., Sutherland L., Yui T-F. et al. LA-ICP-MS Trace Element and Oxygen Isotope Variation of Vanadium-Rich Ruby and Sapphire within Mogok Gemfield, Myanmar. Goldschmidt2013 Conference Abstracts// Mineralogical Magazine. 2013. 77(5). P-2582.
8. Беспмятников Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. Л.: Химия, 1985. 528 с.

9. Мур Дж.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. М.: Мир, 1987. 288с.
10. Prange A., Kremling K. Distribution of Dissolved Molybdenum, Uranium and Vanadium in Baltic Sea Waters // Mar. Chem. 1985. V. 16. Pp. 259-274.
11. Costigan M., Cary R., Dobson S. Vanadium pentoxide and other inorganic vanadium compounds // Concise International Chemical Assessment Documents 29. World Health Organization, Geneva. 2001. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH. 59 p.
12. Иванов В.В. Ванадий. Экологическая геохимия элементов. Кн. 4. М.: Недра, 1996. С. 62-91.
13. Мизин В.Г., Рабинович Е.М., Сирина Т.П., Добош В.Г. и др. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 416 с.
14. Подземное выщелачивание полиэлементных руд / Н.П. Лаверов, И.Г. Абдульманов, К.Г. Бровин и др.; Под ред. Н.П. Лаверова. М.: Издательство Академии горных наук, 1998. 446 с.
15. Ванадий и его соединения (67). Серия «Научные обзоры советской литературы по токсичности и опасности химических веществ». М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1984.
16. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V-VIII групп: Справ. изд. / Под ред. В.А. Филова и др. Л.: Химия, 1989. 592с.
17. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.4.258010 : утв. М-вом юстиции РФ 01.05.2010. М., 2010.
18. Bureau of Indian Standards, Discharge Limits of the Effluents. IS 2490: 1981, New Delhi, 1981.

19. Kosandrovich E.G., Soldatov V.S. Fibrous Ion Exchangers // Ion Exchange Technology I: Theory and Materials. Chapter 9. Inamuddin and M. Luqman (eds.). Springer Science+Business Media B.V. 2012. Pp. 299–371.
20. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга II: Учебник для вузов / Коровин С.С., Дробот Д.В., Федоров П.И./ Под ред. С.С. Коровина. М.: МИСИС, 1999. 464 с.
21. Bailor J.C. Comprehensive inorganic chemistry. Oxford: Pergamon Press. 1973. V. 3. Pp. 519-521.
22. Gupta C.K., Krishnamurthy N. Extraction Metallurgy of Vanadium. Process Metallurgy Series. Amsterdam: Elsevier. 1992. V. 8. 708 p.
23. Greenwood N.N., Earnshaw A. (eds.). Chemistry of the elements. Oxford: Elsevier. 1997. 1359 p.
24. Ивакин А. А., Фотиев А. А. Химия пентавалентного ванадия в водных растворах / Труды института химии УНЦ АН СССР, Свердловск, 1971. Вып.24. 191 с.
25. Podval'naya N.V., Volkov V.L. Composition and formation kinetics of sodium polyvanadates in vanadium (IV, V) solutions // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2006. V. 51 (3). Pp. 404-408.
26. Волков В.Л., Подвальная Н.В. Гидролитическое осаждение соединений ванадия в  $MVO_3-VOSO_4-H_2O$  системе // Журн. неорганич. химии. 2003. Т. 48. № 10. С. 1-4.
27. Корякова Ольга Васильевна. Состав, свойства и состояние воды соединений, образующихся в слабокислых и кислых растворах ванадия (V): дис. ... канд. хим. наук. Свердловск, 1985. 189 с.
28. Антипова Ж.А., Безруков И.Я., Глазырин М.П., Золотавин В.Л. Взаимодействие ионов  $V(V)$  и  $Ca(II)$  в водных растворах в

- присутствии ионов щелочных металлов и алюминия и свойства ванадатов Са // Журн. неорганич. химии. 1976. Т. 21, вып. 2. С. 437-441.)
29. Wang Li, Yimin Zhang, Tao Liu, Jing Huang, Yi Wang. Comparison of ion exchange and solvent extraction in recovering vanadium from sulfuric acid leach solutions of stone coal // Hydrometallurgy. 2013. V. 131-132. Pp. 1-7.
  30. Zeng L, Li Q.G., Xiao L.S., Zhang Q.X. A study of the vanadium species in an acid leach solution of stone coal using ion exchange resin // Hydrometallurgy. 2010 V. 105. Pp. 176-178.
  31. Baes, C.F., Mesmer, R.E. The Hydrolysis of Cations. Malabar, Florida: Robert E. Krieger, 1986. 489 p. Pp. 197-210.
  32. Livage J. Synthesis of polyoxovanadates via "chimie douce" // Coordination Chemistry Rev. 1998. V. 178-180. № 2. Pp. 999-1018.
  33. Zhou X.J., Wei C., Li M.T., Qiu S., Li X.B. Thermodynamics of vanadium-sulfur-water systems at 298 K // Hydrometallurgy. 2011. V. 106. Pp. 104-112.
  34. Розанцев Г.М., Сазонова О.И., Холин Ю.В. Некоторые уточнения состояния ванадия (V) в водном растворе // Журн. неорганич. химии. 1999. Т. 44, вып. 12. С. 2019-2104.
  35. Chen L., Liu F.Q., Li D.B. Precipitation of crystallized hydrated iron(III) vanadate from industrial vanadium leaching solution // Hydrometallurgy. 2011. V. 105. Pp. 229-233.
  36. Zhang Y.M., Bao S.X., Liu T., Chen T.J., Huang. J. The technology of extracting vanadium from stone coal in China: history, current status and future prospects // Hydrometallurgy. 2011. 109. Pp. 116-124.
  37. Аймбетова И.О., Козлов В.А., Нуржанова С.Б. Разработка технологии производства метаванадата аммония из черных сланцев

- месторождения Баласаускандык // Промышленность Казахстана. 2010. №5. С. 95-98.
38. Смирнов И.П., Пирковский С.А., Смирнов К.М., Смольная Т.А., Трусова В.М. Современные направления в разработке технологии комплексного использования урано-ванадиевого и нетрадиционного (техногенного) сырья ванадиевого сырья // Стратегия использования и развития минеральносырьевой базы редких металлов России в XXI веке. Доклады Международного симпозиума. 5-9 октября 1998 г., Москва —Минеральное сырьё. 2000. Т.2, № 7. С. 169–175.
39. Мельников Е. К., Петров Ю. В., Савицкий А. В. Новый район с месторождениями богатых комплексных руд в Южной Карелии // Разведка и охрана недр. 1992. № 5. С. 15–19.
40. Савицкий А.В., Титов В.К., Мельников Е.К. Минерально – геохимические особенности комплексного оруденения месторождений Карелии // Горный журнал. 1997. № 1. С. 17–19.
41. Надиров Н.К., Котова А.В., Камьянов В.Ф. и др. Новые нефти Казахстана и их использование: Металлы в нефтях. Алма-Ата: Наука КазССР, 1984. 448 с.
42. Грибков В.В., Рюмин А.А. Методы технологической оценки и освоения ресурсов ванадия в нефтях и битумах. М.: Геоинформмарк, 1994. 48 с.
43. Wehrli B., Stumm W. Vanadyl in natural waters:adsorption and hydrolysis promote oxygenation // Geochem. et Cosmo- chim. Acta. 1989. V. 53. Pp. 69-77.

44. Lazaridis N.K., Jekel M., Zouboulis A.I. Removal of Cr(VI), Mo, and V(V) ions from single metal aqueous solutions by sorption or nanofiltration // Separation Sci. and Technol. 2003. V. 38, № 10. Pp. 2201-2219.
45. Guzman. J., Saucedo I., Navarro R., Revilla J., Guibal E. Vanadium Interactions with Chitosan: Influence of Polymer Protonation and Metal Speciation // Langmuir. 2002. V. 18. Pp. 1567-1573.
46. Blackmore D.P.T., Ellis J., and Riley P.J. Treatment of a Vanadium-Containing Effluent by Adsorption/Coprecipitation with Iron Oxyhydroxide // Water Res. 1996. V. 30. Pp. 2512-2516.
47. Jansson-Charrier, Guibal M. E., Roussy J., Delanghe B., Le Cloirec P. Vanadium(IV) Sorption by Chitosan: Kinetics and Equilibrium // Water Res. 1996. V. 30. Pp. 465-475.
48. Guibal E., Guzman J., Navarro R., Revilla J. Vanadium extraction from fly ash - preliminary study of leaching, solvent extraction, and sorption on chitosan // Sep. Sci. Technol. 2003. Vol. 38, № 12-13. Pp. 2881–2899.
49. Abbas A., Conway B.E. Investigation of Removal of Cr(VI), MO(VI), W(VI),V(IV) and V(V) Oxyions from Industrial Wastewaters by Adsorption and Electrosorption at High-area Carbon Cloth // J. of Coll. and Interf. Sci. 2002. V. 251. Pp. 248-255.
50. Vega E.D., Pedregosa J.C., Narda G.E., Morando P.J., Removal of oxovanadium(IV) from aqueous solutions by using commercial crystalline calcium hydroxyapatite // Water Res. 2003. V. 37. Pp. 1776-1782.
51. Erdem A., Shahwan T., Cagir A., Eroglu A.E., Synthesis of aminopropyl triethoxysilane-functionalized silica and its application in speciation studies of vanadium(IV) and vanadium(V) // Industrial and Engineering Chemistry. 2011. V. 174, № 1. Pp. 76-85.

52. Kunz R.G., Giannelli J.F., Stensel H.D. Vanadium Removal from Industrial Wastewaters // J. Water Pollut. Con. F. 1976. V. 48. Pp. 762-770.
53. Птицын А.Н., Яценко А.П., Золотавин В.Л. и др. Исследование сорбционного доизвлечения ванадия из растворов и регенерации щелочи // Тр. Ин-та химии УНЦ АН СССР. Свердловск, 1973. Вып. 23. С. 132-138.
54. Кожемякин В.А., Вакс Г.Л. Очистка сточных вод с утилизацией продуктов очистки // Цв. металлы. 1978. № 2. С. 44-46.
55. Козлов В.А., Батракова Л.Х., Гражданова Я.В. Комплексная переработка кварцитов Каратау // Тез. Докл. VIII Всерос. Конф. «Ванадий. Химия, технология, применение». Чусовой, 2000. С. 212-216.
56. Козлов В.А., Аймбетова И.О., Нуржанова С.Б. Исследование закономерностей твердофазной десорбции ванадия из растворов кучного выщелачивания сланцев Большого Каратау // Промышленность Казахстана. 2008. № 6. С. 95-98.
57. Аймбетова И.О. Исследование ионообменных смол для производства оксида ванадия из руд черносланцевого типа // Труды международной конференции молодых ученых и аспирантов «Ломоносов-2008». М.: МГУ, 2008. С. 5.
58. Аймбетова И.О. Разработка технологии производства метаванадата аммония из черных сланцев месторождения Баласаускандык: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Республика Казахстан, Алматы, 2010. 21 с.
59. Zeng L., Cheng. CY. A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts. Part II: separation and purification // Hydrometallurgy. 2009. V. 98. Pp.10-20.

60. Козлов В.А., Разыков З.А., Гусаков А.Г. и др. Сорбционная технология получения диоксида ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства // Тез.докл. VIII Всерос. конф. «Ванадий.Химия, технология, применение». Чусовой, 2000. С. 161-165.
61. Zhao Z., Li X.B., Zhao Q.J. Recovery of  $V_2O_5$  from Bayer liquor by ion exchange // Rare Metals. 2010. Vol. 29, № 2. Pp. 115-120.
62. Tokuyama H., Nii S., Kawaizumi F., Takahashi K. Separation of V from Fe-rich leachant of heavy oil fly ash - application of an ion exchange moving bed // J. Chem. Eng. of Japan. 2003. Vol. 36, №.4. Pp. 486-492.
63. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки: Справочник / Под ред. Б.Н. Ласкорина. М.: ВНИИХТ, 1983. 75 с.
64. Трошкина И.Д., Балановский Н.В., Бондарева В.В., Абдрахманов Т.Г., Шиляев А.В., Тарабрин М.В. Сорбция ванадия (V) наноструктурированными ионитами из сернокислых растворов // III Международный симпозиум по сорбции и экстракции; Школа молодых ученых «Сорбция и экстракция: проблемы и перспективы»: материалы / под общей ред. чл.-корр. РАН Авраменко В.А. Владивосток: ДВГТУ, 2010. 353 с. С. 156-158.
65. Аймбетова И.О. Исследование кинетики сорбции оксида ванадия на ионообменных смолах // Вестник НИА РК. 2008. № 3. С. 80-88.
66. Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Akimbaeva A.M. Polyfunctional Anion Exchanger as Sorbent of Copper(II) and Vanadium(V) Ions // Russian Journal of Applied Chemistry. 2002. V. 3. Pp. 385-388.

67. Ивакин А.А., Курбатова Л.Д., Кручинина М.В. и др. Полифункциональный анионит в качестве сорбентов ионов меди(II) и ванадия(V) // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31, вып. 2. С. 388–392.
68. Ласкорин Б.Н., Федорова Л.А., Рябова К.Е. и др. Исследование механизма сорбции ванадия (V) пористыми винилпиридиновыми ионитами методом ИК-спектроскопии // Журн. органической химии. 1973. Т. 43, № 4. С. 720-724.
69. Маурина С.Г., Ласкорин Б.Н., Никульская Г.Н. Влияние структуры пористых сорбентов на их сорбционные свойства при извлечении полимерных ионов металлов // Гидрометаллургия. Автоклавное выщелачивание, сорбция, экстракция. М., 1976. С. 86-96.
70. Птицын А.Н., Золотавин В.Л., Курумгин Х.А. и др. Кинетика сорбции ванадия на анионитах АВ-17, АВ-16Г, ЭДЭ-10П // Тр. Ин-та химии УНЦ АН СССР. Свердловск, 1973. Вып. 25.
71. Птицын А.Н., Золотавин В.Л., Малетина Л.Е. Ионообменная сорбция ванадия на ионитах // Химия и технология ванадиевых соединений: Мат-лы Первого Всесоюз. совещ. По химии, технологии и применению соединений ванадия. Пермь, 1972. С. 167-171.
72. Лищенко Т.В., Вдовина Л.В. Сорбция ванадия (V) на анионитах // Науч. Тр. Н.-и. и проектн. Ин-та редкомет. пром-ти, 1977. Т. 74. С. 76-84.
73. Беремжанов Б.А., Кадушкина Л.А., Турешева М.К. Сорбция ванадат-ионов на анионитах // Сборник работ по химии. Вып. 3. Алма-Ата, 1973. С. 588601.

74. Лищенко Т.В., Вдовина Л.В. Определение основных параметров сорбции ванадия и кремния в динамических условиях // Науч. Тр. Н.-и. Проект. Ин-та редкомет. пром-ти, 1978. Т. 83. С. 73-80.
75. Сиренко И.И., Тарасенко Ю.А., Краснова З.А. // Ионообменная очистка концентрированного хлористого натрия от ванадия, молибдена и хрома // Хим. промышленность, 1975. № 1. С. 37-38.
76. Разыков З.А., Суетин Г.Л., Хакимов Н.Х. и др. Исследование и разработка сорбционной технологии извлечения ванадия и урана // Тез. Докл. VIII Всерос. Конф. «Ванадий. Химия, технология, применение». Чусовой, 2000. С. 128.
77. Huang J., Su P., Wu W., Liao S. et al. Concentration and separation of vanadium from alkaline media by strong alkaline anion-exchange resin 717 // Rare Metals. 2010 Vol. 29, № 5. Pp.439-443.
78. Hu J., Wang X.W., Xiao L.S., Song S.R., Zhang B.Q. Removal of vanadium from molybdate solution by ion exchange // Hydrometallurgy. 2009. V. 95. Pp. 203-206.
79. Ивакин А.А., Курбатова Л.Д., Кручинина М.В. и др. Полифункциональный анионит в качестве сорбентов ионов меди(II) и ванадия(V) // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31, вып. 2. С. 388–392.
80. Иззатиллаев Н.А., Ширинов Ш.Д., Джалилов А.Д., Эшкурбонов Ф.Б. Исследование скорости сорбции ванадия анионитами на основе тиомочевины и эпихлоргидрина // Наука вчера, сегодня, завтра/ Сб. ст. по материалам VII междунар. науч.-практ. конф. № 7 (7). Новосибирск:Изд. «СибАК», 2013. С. 19-24.

81. Krystyna P., Tomasz W. Pre-concentration and separation of vanadium on Amberlite IRA-904 resin functionalized with porphyrin ligands // *Analytica Chimica Acta*. 2005. Vol. 540. Pp. 91–94.
82. Anil K. De, Santosh K. Majumdar. Cation Exchange Studies of Vanadium (V) on Dowex 50W-X8. Separation from Mixtures // *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*. 1962. Vol. 191, № 1. Pp. 40–45.
83. Kakihana H. Vanadium Ion Exchange in Cation-Exchange Resin Column // *Inorganic and Analytical Chemistry Using Ion-Exchange Resin. I*. 1949. Vol. 22, № 6. Pp. 242-247.
84. Namasivayam .C., Sangeetha.D. Removal and recovery of vanadium(V) by adsorption onto ZnCl<sub>2</sub> activated carbon: Kinetics and isotherms // *Adsorption*. 2006. V. 12, № 2. Pp. 103-117.
85. Naeem A., Westerhoff P., Mustafa S. Vanadium removal by metal (hydr)oxide adsorbents // *Water Research*. 2007. V. 41. №. 7. Pp. 1596–1602.
86. Безруков И.Я., Романцева С.Ю., Спиридонов В.А. Сорбция ванадия (V) кремнийорганическими полимерами // *Журн. неорган. химии*. 1977. Т. 22. С. 343.
87. Peacock C.L., Sherman D.M. Vanadium(V) adsorption onto goethite ( $\alpha$  - FeOOH) at pH 1.5 to 12: A surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy// *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2004.V. 68 (8). Pp. 1723-1733.
88. Трошкина И.Д., Бондарева В.В., Копанев П.А. Сорбционное извлечение ванадия волокнистым материалом Фибан X-1 //

- Химическая технология: Сб. тез. докл. Межд. конф. по химической технологии ХТ`07. Т. 4. М.: ЛЕНАНД, 2007. С. 388-389.
89. Soldatov V.S., Shunkevich A.A., Elinson I.S., Johann J., Iraushek H. Chemically active textile materials as efficient means for water purification // *Desalination*. 1999. V. 124. Pp. 181-192.
90. Soldatov V.S. In *Ion Exchange at the Millenium*. Ed. J.A. Greig. Imp. College Press. 2000. Pp.193-200.
91. Солдатов В.С., Сергеев Г.И. Волокнистые иониты – перспективные сорбенты для выделения ионов тяжелых металлов из водных растворов // *Журн. Всероссийск. химическ. общества*. 1990. № 1. С. 101-106.
92. Soldatov V.S., Shunkevich A.A., Wasag H., Pawlowski L. et al. Prospects of Fibrous Ion Exchangers in Technology of Water Purification // *Environmental Engineering Studies*. 2003. Pp. 153–165.
93. Soldatov V.S., Polus Z., Pawlowska M., Maczka I. et al. A strong acid nonwoven filtering medium for deep air purification // *Fibres & Textiles in Eastern Europe*. 2004. V. 12. № 4. Pp. 56-61.
94. Рушайло М.Ф. Элементы теории вероятностей и математической статистики: Учеб. пособие / Под ред. Г.С. Жуковой. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. 200 с.
95. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир., 1994. С. 186.
96. Отто М. Современные методы аналитической химии. М.: Техносфера, 2003. С. 416.

97. Семушин А.М., Яковлев В.А., Иванова Е.В. Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов. Л.: Химия, 1980. 95 с.
98. Углянская В.А. и др. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: ВГУ, 1989. 205 с.
99. Коробейничева И.К. Метод ИК-спектроскопии в структурных исследованиях. Новосибирск: Химия, 1977. 55 с.
100. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
101. Финч А. Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии. М.: Химия, 1973. 320 с.
102. Знаменский Ю.П., Бычков Н.В. Кинетика ионообменных процессов. Обнинск: Принтер, 2000. 204 с.
103. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Metallurgy, 1983. 424 с.
104. Лебедев К.Б., Казанцев Е.И., Розманов В.М. и др. Иониты в цветной металлургии. М.: Metallurgy, 1975. 352 с.
105. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980. 151 с.
106. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1979. 336 с.
107. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982. 400 с.
108. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. М.: Metallurgy, 1982. 376 с.
109. Раков Э.Г., Хаустов С.В. Процессы и аппараты производства радиоактивных и редких металлов. М.: Metallurgy, 1983. 384 с.

110. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: В 6 кн. Кн. 5: Редкие d-элементы. М.: Экология, 1997. 576 с.
111. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. Металлургия рения. М.: Наука, 2007. 298 с.
112. Плевака А.В., Трошкина И.Д., Земскова Л.А., Войт А.В. Сорбция рения хитозан-углеродными волокнистыми материалами // Журн. неорганической химии. 2009. Т. 79. Вып. 9. С. 1435 □1438.
113. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. М.: Химия, 1974. 318 с.
114. Эй Мин, Шиляев А.В., Трошкина И.Д. Сорбция рения из минерализованных растворов волокнистыми сорбентами ФИБАН // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13, Вып. 2. С. 199–206.
115. Эй Мин. Высокоскоростная сорбция рения из минерализованных растворов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Россия, Москва, 2013. 16 с.
116. Заболотских А.В., Татьяна И.В., Торченкова Е.А. ИК спектроскопическое изучение дипротонированного декаванадата цезия  $\text{Cs}_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  // Координационная химия. 1987. Т. 13, вып. 10. С. 1362-1368.