

**В.В. Викторов, Т.П. Сирина, Т.И. Красненко,  
Г.В. Соловьев**

**Свойства ванадатов в водно-солевых  
системах и их практическое применение**

Учебное пособие

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Челябинский государственный педагогический университет»

**В.В. Викторов, Т.П. Сирина, Т.И. Красненко,  
Г.В. Соловьев**

**Свойства ванадатов в водно-солевых  
системах и их практическое применение**

Учебное пособие

Челябинск  
2015

УДК 541.1(021)

ББК 24.521 я73

С 40

**Викторов, В.В. Свойства ванадатов в водно-солевых системах и их практическое применение [Текст]: учебное пособие / В.В. Викторов, Т.П. Сирина, Т.И. Красненко, Г.В. Соловьев. – Челябинск: Изд-во Челяб. гос. пед. ун-та, 2015. – 136 с.**

ISBN 978–5–906777–48–5

В пособии показана важная роль ванадия в вовлечении в металлургическое производство бедных железосодержащих титаномагнетитов. Приведены основные технологические схемы их переработки, стадии технологии получения ванадийсодержащей продукции, существующие и перспективные направления её использования. Рассмотрены особенности химии ванадия в водно-солевых системах, являющихся основополагающими при переработке разных видов ванадийсодержащего сырья с получением соединений ванадия необходимого качества для их использования.

В книге показан методологический подход и описаны эффективные методы изучения многокомпонентных систем во взаимосвязи с ионным состоянием ванадия и других элементов в водных растворах. Значительное внимание уделено исследованиям растворимости ванадатов.

Учебное пособие предназначено для преподавателей, аспирантов, студентов химических специальностей университетов и широкого круга исследователей.

Рецензенты: *Д.Г. Клещёв, д-р хим. наук, профессор*  
*А.Н. Брызгалов, д-р физ.-мат. наук, профессор*

ISBN 978–5–906777–48–5

© В.В. Викторов, Т.П. Сирина,  
Т.И. Красненко, Г.В. Соловьев, 2015  
©Издательство Челябинского государственного  
педагогического университета, 2015

## Оглавление

Введение .....	4
Глава 1. Ресурсы, производство и области применения ванадия .....	5
1.1. Ресурсы ванадия и основные способы переработки титаномагнетитов .....	5
1.2. Применение ванадия и перспективы использования ванадатов .....	11
Глава 2. Основные свойства ванадия в растворах .....	22
Глава 3. Взаимодействие ванадийсодержащих индивидуальных соединений с растворами кислот, гидроксидов и солей .....	28
Глава 4. Выделение соединений ванадия из растворов .....	60
4.1. Основные равновесия ванадат-ионов .....	60
4.2. Гидратированная пятиокись ванадия .....	65
4.3. Гидратированные поливанадаты щелочных, щелочноземельных металлов и аммония .....	68
4.4. Ионообменные свойства додекаванадиевой кислоты .....	80
4.5. О практическом осуществлении гидrolитического осаждения ванадия .....	85
Глава 5. Термические свойства поливанадатов .....	89
Глава 6. Гетерогенные равновесия в водно-солевых системах ванадатов .....	98
Заключение .....	122
Библиографический список .....	125

## Введение

Химия ванадия и его соединений богата и разнообразна. Ванадаты, полученные твердофазным синтезом, и последующее изучение их свойств в водно-солевых системах имеют огромную практическую значимость, т.к. независимо от вида исходного сырья и конечного продукта его переработки включают стадии, связанные с получением заданных свойств ванадатов (высокой или низкой растворимости и др.), с переводом ванадия в раствор и последующим его осаждением. Эти процессы связаны с исключительно сложными фазовыми равновесиями, изучение которых позволило разработать теоретические и технологические основы целого ряда сложных производств: получение технической и чистой от примесей пятиокиси ванадия, ванадиевых катализаторов, красителей и др.

Задачи данной работы: показать важную роль исследований и практических разработок, отечественных учёных и технологов в решении вопросов расширения железорудной базы металлургии России; представить методологический подход и результаты многочисленных исследований отечественных и зарубежных учёных, авторов книги; показать всё многообразие и специфичность свойств ванадия в водно-солевых системах и рассмотреть основные направления практического применения ванадия, ванадатов и других его соединений.

# Глава 1. Ресурсы, производство и области применения ванадия

## 1.1. Ресурсы ванадия и основные способы переработки титаномагнетитов

**Ванадий** – элемент таблицы Менделеева. Химический элемент ванадий V находится в периодической таблице элементов под номером 23 в четвертом периоде в группе VB, с атомной массой 50,9415 а. е. м. Природный ванадий представляет собой смесь двух нуклидов: стабильного  $^{51}\text{V}$  (99,76% по массе) и слаборадиоактивного  $^{52}\text{V}$  (период полураспада более  $3,9 \cdot 10^{17}$  лет). Конфигурация двух внешних электронных слоев  $3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ . Ванадий образует соединения в степенях окисления от +2 до +5. Радиус атома ванадия 0,134 нм, радиус ионов  $\text{V}^{2+}$  – 0,093 нм,  $\text{V}^{3+}$  – 0,078 нм,  $\text{V}^{4+}$  – 0,067–0,086 нм,  $\text{V}^{5+}$  – 0,050–0,068 нм. Энергии последовательной ионизации атома ванадия 6,74; 14,65; 29,31; 48,6 и 65,2 эВ. В свободном виде ванадий – блестящий серебристо-серый металл, по внешнему виду похожий на сталь. Температура плавления 1920°C, температура кипения около 3400°C, плотность 6,11 г/см<sup>3</sup>. Ванадий стоек к действию разбавленных растворов соляной, азотной и серной кислот, щелочей. С кислородом ванадий образует несколько оксидов: VO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Оранжевый V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – кислотный оксид, темно-синий VO<sub>2</sub> – амфотерный, остальные оксиды ванадия – основные. С галогенами ванадий образует галогениды составов VX<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br, I), VX<sub>3</sub>, VX<sub>4</sub> (X = F, Cl, Br), VF<sub>5</sub> и несколько оксогалогенидов (VOCl, VOCl<sub>2</sub>, VOF<sub>3</sub> и др.). Соединения ванадия

в степенях окисления +2 и +3 – сильные восстановители, в степени окисления +5 проявляют окислительные свойства. Известны тугоплавкий карбид ванадия VC ( $t_{пл} = 2800^\circ\text{C}$ ), нитрид ванадия VN, сульфид ванадия  $V_2S_5$ , силицид ванадия  $V_3Si$  и другие соединения. При взаимодействии  $V_2O_5$  с основными оксидами образуются ванадаты – соли ванадиевой кислоты.

**История открытия.** Ванадий открыт в 1801 году мексиканским минералогом А.М. Дель Рио как примесь в свинцовой руде. Новый элемент Дель Рио назвал эритронием (от греческого erythros — красный) из-за красного оттенка его соединений. Однако впоследствии он решил, что им обнаружен не новый элемент, а разновидность хрома, открытого четырьмя годами ранее и еще почти не изученного. В 1830 году этим минералом занялся немецкий химик Ф. Велер, однако, отравившись фтористым водородом, он на несколько месяцев прекратил исследования. В том же году шведский химик Н. Сефстрем обратил внимание на наличие примеси в железной руде, в которой наряду с известными элементами оказалось какое-то новое вещество. В результате анализа было доказано, что открыт новый элемент, который образует соединения с красивыми окрасками, и поэтому название элемента, связано с именем скандинавской богини красоты Ванадис. В 1831 Ф. Велер доказал тождественность эритрония и ванадия, но за элементом сохранилось название, данное ему Н. Сефстремом.

**Нахождение в природе.** Ванадий относится к рассеянным элементам и в свободном виде не встречается. Содержание ванадия в земной коре  $1,6 \cdot 10^{-2}\%$  по массе, в воде океанов  $3 \cdot 10^{-7}\%$ . Значительная доля мировых запасов ванадия (~90%) сосредоточена в титаномагнетитовых рудах магматического происхождения. Кроме того, промышленными источниками ванадия являются ванадий-урановые руды месторождений Колорадо Плато, ванадиево-железистая глина в Арканзасе. Ванадий име-

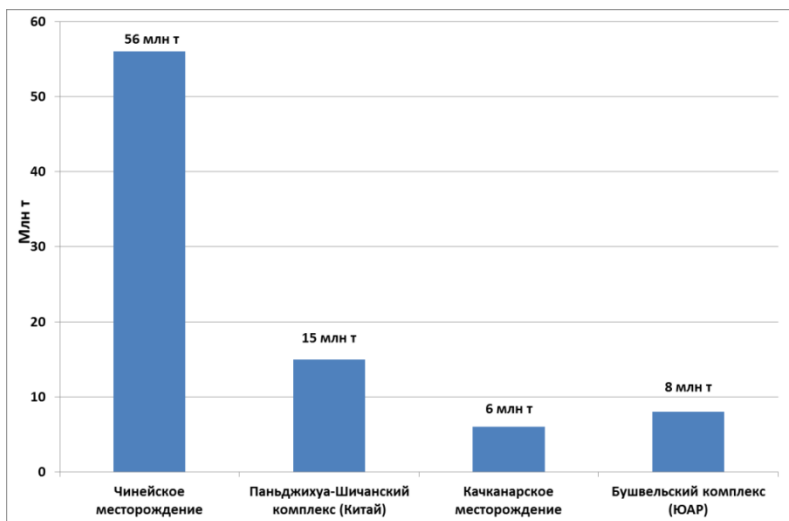
ется в ванадийсодержащих фосфоритах (США), в побочных продуктах свинцовых (Юго-Западная Африка) и бокситовых (Франция) горных разработках, а также в промпродуктах титанового и глинозёмного производства. Высокосернистые нефти и битумы (Россия, Венесуэла и др.) также содержат значительное количество ванадия. По запасам ванадия лидируют ЮАР, Россия и Австралия. На территории России ванадий впервые нашли в 1834 году на Урале в свинцовой руде Березовского рудника. В 1839 году ванадий был найден в пермских песчаниках.

На территории России расположено несколько десятков перспективных месторождений ванадийсодержащих титаномагнетитов и ильменит-титаномагнетитовых руд, сконцентрированных на Урале и в Сибири. Кроме освоенных и разработанных в настоящее время Качканарского и Гусевогорского месторождений на Урале, содержание ванадия в руде которых 0,48–0,50 и 0,14% (соответственно), имеется целый ряд крупных перспективных месторождений, которые ещё предстоит осваивать. Крупнейшим из них является уникальное Чинейское месторождение на севере Иркутской области, запасы ванадийсодержащих руд которого превышают сумму запасов трёх самых крупных месторождений мира Качканарского, Бушвельского и Паньжихун-Шичанского (рис. 1)

Важная особенность руд этого месторождения – высокое содержание ванадия  $V_2O_5 = 0,55\%$ . Большие количества ванадия присутствуют в высокосернистых нефтях (Урало-Волжский регион) и битумах (Оренбургская область), где его ресурсы оцениваются в 3–4 млн т.

При переработке нефти этого вида основная часть ванадия остаётся в мазуте. При сжигании его в котлоагрегатах тепловых электростанций (ТЭС) происходит естественное обогащение – ванадий остаётся в золе. Ванадийсодержащие зольные отложения являются в мире одним из видов ванадийсодержащего сырья.





**Рис. 1.** Запасы ванадия в крупнейших месторождениях мира (Металлоснабжение и сбыт. Урал-Сибирь. № 1. 2004. С. 52–54)

**Получение.** Россия совместно с ЮАР и КНР занимает сейчас ведущие позиции в мире по производству ванадиевой продукции. В связи с истощением запасов богатых железом магнетитовых руд из-за интенсивной переработки в металлургической отрасли актуальной проблемой отечественной и мировой чёрной металлургии становится использование менее богатых железом руд. Исключительно важным фактором, способствующим ускорению использования бедных титаномагнетитовых руд, стало присутствие в них оксидов ванадия (0,1–1,5%  $V_2O_3$ ). Эти руды в мире стали главным источником получения ванадия.

Во многом благодаря работам российских учёных и технологов наша страна стала пионером в промышленном освоении комплексной переработки титаномагнетитов. Технология показала высокую экономическую эффективность и была признана классикой. Увеличение объёма производства ванадиевой

продукции освободило нашу страну от импорта этого стратегического сырья.

В зависимости от состава титаномагнетитовых руд различаются технологические схемы их переработки.

Наибольшее распространение (60–80% по ванадию) получила пирометаллургическая переработка сырья, которую осуществляют по двум вариантам – коксодоменной и безкоксовой технологическим схемам. При коксодоменном варианте процессы восстановительной проплавки титаномагнетитов с получением чугуна проводят в доменных печах или рудно-термических электропечах.

На первой стадии пирометаллургического варианта совместно с восстановлением железа восстанавливается ванадий и получается чугун с содержанием ванадия 0,3–1,5% V. Вторая стадия – окисление ванадия при продувке чугуна кислородно-воздушной смесью. При этом основная часть ванадия переходит в шлак в трёхвалентном состоянии образуется ряд сложных оксидных соединений с железом, хромом, марганцем, титаном и др.

Ванадиевый шлак, содержащий, в % мас.: 14–25%  $V_2O_5$ ; 25–35%  $Fe_{\text{общ}}$ ; 1–4% CaO, менее 0,2%  $P_2O_5$  и др. оксиды – это высококачественное сырьё для последующей стадией – гидрометаллургического извлечения ванадия с получением технической и чистой пятиокиси ванадия, чистых от примесей ванадатов и др. соединений. Основные процессы, осуществляемые последовательно: окислительный обжиг с добавками натрий- или кальцийсодержащих соединений (в основном  $Na_2CO_3$ ,  $CaCO_3$ , известняк), извлечение (выщелачивание) ванадия в растворы и последующее гидролитическое выделение ванадия из растворов при высокой температуре – гидролиз (95–99°C). Осадок поливанадатов, называемый технической пятиокисью ванадия, содержит от 88 до 92%  $V_2O_5$  и примеси марганца, кальция, натрия и др.

Полученный концентрат после сушки и плавки используют в основном ( $\approx 60\%$ ) для выплавки феррованадия и последующего легирования стали. Кроме того, его применяют для производства катализаторов, получения чистых ванадатов и других целей.

Эффективность любой технологии или стадии её переработки оцениваются степенью извлечения ванадия из сырья или промпродукта в долях %. Она зависит от физико-химических свойств материалов их фазового состава и параметров, при которых осуществляется процесс. Так при переработке титаномагнетитов по действующей технологии степень извлечения ванадия по переделам составляет, % отн.: при окусковании (агломерации) качканарских концентратов – 98,3; на стадии доменной плавки-получения ванадиевого чугуна – 80,7; при окислении ванадия в конвертерах с получением ванадиевого шлака 80,7; на стадии получения пятиоксида ванадия 73,8; при сушке и плавке пятиоксида ванадия 99; выплавка феррованадия 95,4; при легировании стали 95. Суммарная степень извлечения равна 42,4%. Из приведённых данных следует, что совершенствование процессов любой из этих стадий, а особенно процессов, связанных с получением пятиоксида ванадия (обжиг, выщелачивание, гидролиз и др.) является первоочередной задачей для исследователей и технологов.

Часть титаномагнетитов перерабатывают без металлургической (доменной) стадии получения ванадиевого чугуна. Переработку осуществляют, начиная с окислительного обжига руды с добавками ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и др.) и далее проходят те же стадии получения технической пятиоксида ванадия – выщелачивание, осаждение (гидролиз), сушка и плавка осадка, получение феррованадия, чистых соединений или других ванадатов.

Металлический ванадий получают восстановлением хлорида ванадия водородом (H), кальцийтермическим восстановлением оксидов ванадия ( $\text{V}_2\text{O}_5$  или  $\text{V}_2\text{O}_3$ ), металлическим кальцием,

термической диссоциацией  $Vl_2$  и другими методами. Кроме того, ванадий извлекают из вторичного ванадийсодержащего сырья – отходов теплоэлектростанций, сжигающих сернистые мазуты, из отработанных катализаторов и отходов их производства. Основными производителями ванадия являются Южно-Африканская республика, Соединенные Штаты Америки, Российская Федерация, Финляндия и Китай.

## **1.2. Применение ванадия и перспективы использования ванадатов**

Ванадий является одним из наиболее ценных и перспективных химических элементов. Его широко используют в самых различных отраслях промышленности.

**Легирование стали.** В начале XIX века металлургами Швеции было замечено, что сталь, выплавленная из железных руд, содержащих ванадий, более пластична. В 1893 г. ванадий применили в качестве легирующего элемента в стали для изготовления клапанов автомобильного двигателя, а в 1901 г. для легирования сталей, используемых в производстве коленчатых валов. Металлурги установили, что ванадий, добавленный к стали в количестве всего 0,1–0,2 %, повышает прочность стали почти на 50%. Оказалось, ванадий освобождает сталь от растворенных в ней азота, кислорода и водорода, а избыточная часть, соединяясь с углеродом, образует карбиды. Кроме того, ванадий делает сталь мелкозернистой. Об этом лучше всего сказал академик А.Е. Ферсман: «...сказочны те силы, которые ванадий придает железу и стали, вооружая их твердостью и прочностью, вязкостью и гибкостью, неразрушимостью...». В начале XX века Генри Форд разработал автомобиль модели «Форд-Т». Будущий миллионер, используя стали, легированные никелем и ванадием, за десяток лет довел массу автомобиля до 550 кг, что было

в 3–5 раз меньше, чем масса машин подобного класса. Некоторые конструкторские разработки позволили установить на машины в 2 раза меньшую цену. К 1920 г. по дорогам земного шара ездило более 30 млн автомобилей, из них более половины – фордовские. Известно крылатое выражение Генри Форда: «Если бы не было ванадия – не было бы автомобиля».

В Первую мировую войну французские инженеры создали самолет, вооруженный не пулеметом, а пушкой, несмотря на незначительную грузоподъемность летательных аппаратов. Оказалось, что авиационные пушки французских самолетов, изготовленные из ванадиевой стали, имели небольшой вес и обладали повышенной прочностью, и ещё являлись значимым примером использования легированных ванадием сталей. Обычная сталь становится хрупкой в суровых условиях Крайнего Севера и Сибири, а ванадиевая – надежно служит при минус 60–70°C.

До 85–87% от общего количества ванадия применяют в чёрной металлургии как высокоэффективную, а в ряде случаев незаменимую легирующую добавку при производстве сталей самого различного сортамента. Около 10–12% ванадия используют в цветной металлургии главным образом в виде алюминий-ванадиевых сплавов для легирования конструкционных материалов на основе титана, применяемых в космической технике.

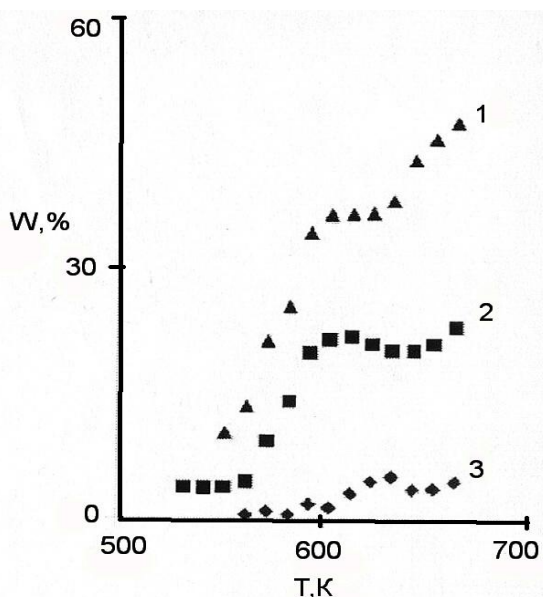
Содержание ванадия в сталях различного назначения может составлять от сотых долей процента до нескольких процентов. Так экономно легированные конструкционные и рельсовые стали содержат всего 0,05–0,15% V, быстрорежущие 1–3% V, а прецизионные стали и сплавы 2–14% V. Высокопрочные термостойкие титановые сплавы для авиастроения и космической техники содержат 2–5% V. Кроме того ванадий используют при производстве материалов для ядерной энергетики.

Применяется ванадий в урановых сплавах, являющихся ядерным горючим. Урановые стержни во время работы значительно деформируются вследствие необратимого формоизменения, возникающего при термоциклировании. Легирование урановых сплавов ванадием до 1% значительно повышает их термическую стойкость, долговечность, а, следовательно, надежность работы ядерных реакторов [1].

**Ванадиевые катализаторы.** Исследования каталитической активности пятиоксида ванадия в процессе окисления сернистого газа была начаты в 1895 г. Иоганном Вальтером. Позднее, в 1900–1901 гг. де Геном получен ряд патентов, описывающих применение ванадиевой кислоты и растворимых ванадатов, нанесенных на асбест, пемзу и другие пористые минеральные носители. Как было показано, в присутствии пятиоксида ванадия реакция начинается при сравнительно невысоких температурах, что выгодно отличает этот катализатор от других неплатиновых контактных масс и делает возможным достижение достаточно полного превращения. Однако скорость реакции при этом в несколько сот раз оказалась меньше, чем для платиновых катализаторов, что составляло основную трудность практического использования пятиоксида ванадия. Кроме того, пятиокись ванадия недостаточно устойчива при высоких температурах и постепенно снижает свою активность. Для решения задачи устойчивости катализаторов на основе пятиоксида ванадия ряд авторов предложил вводить в состав ванадиевых катализаторов различные добавки, например, оксиды железа, серебра, меди и др. В 1914 г. Сламму и Вольфу в лаборатории BASF удалось приготовить активный ванадиевый катализатор, нанесенный на тонко измельченный носитель. В наиболее полной мере решить задачу синтеза активных и стойких ванадиевых катализаторов удалось путем введения пятиоксида ванадия в сложный комплекс – соединения типа цеолитов. Первые образцы ванадиевого катализатора этого

типа получены в 1924 г. в Monsanto Chemical Works в Сент-Луисе. В настоящее время имеется большое число патентов, предлагающих ванадиевые массы этого типа. Промышленное применение ванадиевых катализаторов началось в Германии с 1914 г., после работ Сламма и Вольфа в лаборатории BASF, во Франции – с 1921 г., в США с 1926 г. по способу, разработанному Егером и Берчем, в СССР с 1932 г. в результате работ, проведенных в Москве и в лаборатории катализа химического института в Одессе. В настоящее время ванадиевые контактные массы, благодаря своей высокой активности, дешевизне и устойчивости, быстро вытесняют платиновые катализаторы. По данным Бруно Везера, в 1931 г. 30% всех контактных систем было загружено ванадиевой массой. Достигаемая при этом экономия не ограничивается снижением стоимости контактной массы, а в основном заключается в снижении амортизационных и эксплуатационных расходов, благодаря значительному упрощению очистки. Таким образом, применение ванадиевого катализатора позволило провести глубокую реконструкцию контактного способа производства серной кислоты. В этой связи можно отметить наиболее важные достоинства ванадиевых катализаторов: во первых, они не уступают по своей активности лучшим платиновым контактным массам при температурах 450°C; во вторых, описанные контактные массы не меняют своей активности в течение нескольких лет; в-третьих, эти катализаторы оказываются нечувствительными к таким примесям обжиговых газов, как пары воды, окись и двуокись углерода, сероуглерод, тяжелые и легкие углеводороды, HCl и селен. В несколько тысяч раз превосходит они в плане отравления их соединения устойчивость платиновых контактных масс. И, наконец, ванадиевые катализаторы устойчивы в отношении всех примесей, появляющихся при сжигании углистых колчеданов [4; 5].

Одним из современных предложений по применению в качестве катализаторов соединений сложных оксидов ванадия со структурой перовскита в процессах дегидрирования изобутанола, окисления метилового спирта и угарного газа [6]. Так, при изучении каталитических свойств твердых растворов  $\text{Bi}_4(\text{V}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_{11-\delta}$  показано, что высокую дегидрирующую активность проявляет фаза с содержанием циркония  $x = 0,15$  (рис. 2).



**Рис. 2.** Температурные зависимости конверсии спирта в альдегид на исходной поверхности катализатора  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ :  $x_{\text{Zr}} = 0,05(1)$   $0,10(2)$ ,  $0,15(3)$

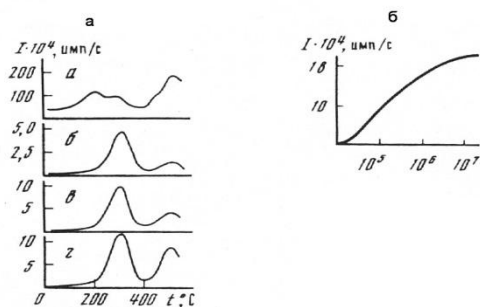
### Дозиметры ионизирующего излучения

Способность ванадатов запасать энергию при ультрафиолетовом, рентгеновском и катодном (электронном) возбуждении позволяет рекомендовать их для использования в качестве термолюминесцентных дозиметров. Индикаторным сигналом



является термостимулированная люминесценция, либо термостимулированная электронная эмиссия. В качестве примера приведем исследования термолюминесценции облученных ультрафиолетовым излучением метаванадатов щелочных и щелочноземельных металлов. Для первых из них термовысвечивание наблюдается в области температур от 390 до 540 К, а для вторых – в широком температурном интервале ниже комнатной температуры, при 77–298К. Наиболее интенсивные пики термостимулированной люминесценции облученных ультрафиолетовым излучением ванадатов наблюдаются для ванадатов бария. Данные по высвечиванию ванадатов позволили рекомендовать их для термолюминесцентной дозиметрии ультрафиолетового излучения. В результате предварительного электронного облучения ортованадатов возрастает интенсивность пиков термостимулированной люминесценции и появляются дополнительные максимумы термовысвечивания. Зависимость интенсивности излучения термолюминесценции от длины волны возбуждающего света показало, что возбуждение спектров люминесценции находится в области основного поглощения, а максимумы возбуждения пиков термолюминесценции, появляющихся в результате предварительного электронного облучения ванадатов, лежит в области меньших энергий. Таким образом, в результате электронного облучения в ванадатах возникают дефекты, поглощающие не только в зоне основного, но и примесного поглощения. Дозиметрия электронного возбуждения основана на анализе дополнительных к основным пиков люминесценции. Ортованадаты редкоземельных элементов способны к светозапасанию при возбуждении рентгеновским излучением. Большим достоинством дозиметров на основе ортованадата кальция и редкоземельных элементов является возможность регистрации с их помощью рентгеновского излучения большой мощности, высокая химическая и термическая стойкость ортованадатов

элементов третьей группы позволили рекомендовать эти фосфоры для практического использования в качестве покрытия рентгенолюминесцентных экранов и для термолюминесцентной дозиметрии рентгеновского излучения. Авторы [7] изучили термостимулированные электронные эмиссии ортованадата кальция  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ . При нагреве облученных рентгеновскими лучами образцов наблюдалась эмиссия электронов, возрастающая с увеличением дозы облучения. В связи с этим материал на основе ортованадата кальция может быть использован для дозиметрии «мягкого» и «жесткого» рентгеновского излучения при измерении доз рентгеновского излучения до  $10^7$  рад, рабочее вещество дозиметра обладает достаточно высокотемпературным пиком термостимулированной экзоэмиссии, что обеспечивает сохранение дозиметрической информации. Другими словами, с помощью такого дозиметра возможно накопление дозиметрической информации на протяжении значительного времени с последующим ее считыванием (рис. 3 – а, б).



**Рис. 3.** Зависимость интенсивности максимума экзоэлектронной эмиссии  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  от дозы рентгеновского излучения при температуре  $310^\circ\text{C}$  (а), термостимулированная экзоэлектронная эмиссия  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  после рентгеновского облучения (Fe-анод,  $U_a = 25$  кВ,  $I_a = 10$  мА) в течение 1(а), 3(б), 5(в) и 7 ч(г) (б)

### **Люминофоры и оптические квантовые генераторы**

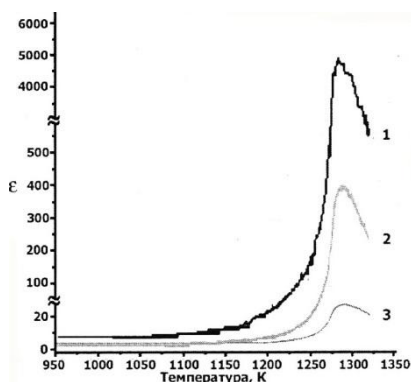
Широкое применение в люминесцентных источниках света и в качестве красного компонента в цветном телевидении нашел люминофор на основе ортованадата иттрия  $YVO_4$  [8]. Высокоэффективным люминофором, излучающим при ультрафиолетовом возбуждении в красной и желтой областях является смесь ванадатов магния и натрия, активированных европием.

Оптические квантовые генераторы созданы на основе монокристаллов ортованадата иттрия, активированных ионами неодима, диспрозия и эрбия с пороговыми энергиями индуцированного возбуждения 1,3–6,0 Дж. Создан оптический квантовый генератор на основе ортованадата кальция  $Ca_3(VO_4)_2$ , [9] со стимулированной длиной волны излучения 1067 нм.

### **Ионные проводники, сегнетоэлектрики, диэлектрические материалы**

В последние десятилетия не ослабевает интерес к неорганическим материалам, обладающим высокой ионной проводимостью – твердым электролитам в связи с возможностью их применения в различных электрохимических устройствах. В этом плане были исследованы электрофизические и транспортные свойства твердых растворов на основе ортованадата кальция  $Ca_3(VO_4)_2$  с двойным замещением ионов кальция на натрий и европий в зависимости от температуры, парциального давления кислорода, типа и концентрации примесных добавок. Найденные количественные корреляции между дефектной структурой, ионной проводимостью, протяженностью электролитической области и внешними термодинамическими параметрами (температурой и давлением кислорода в газовой фазе) позволяют рекомендовать твердые растворы на основе ортованадата кальция в качестве высокотемпературных твердых электролитов с проводимостью по ионам кальция [10].

В последние годы устойчив интерес к исследованию электрофизических свойств керамических материалов, пригодных для использования в электронике. Требования к этим материалам: полупроводниковая проводимость, диэлектрической проницаемости  $\epsilon = 5-100$ , высокой добротности  $Q$ . Потенциальными кандидатами для диэлектрических материалов являются пированадаты двухвалентных металлов с общей формулой  $M_2V_2O_7$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ ) [11–13]. Развитие волновой оптики и оптоэлектроники, создание прототипов различных интегральных устройств обусловило интерес к сложным ванадатам, как перспективным для создания полифункциональных материалов, сочетающих нелинейно-оптические, сегнетоэлектрические свойства (рис. 4) с ионной проводимостью [14].



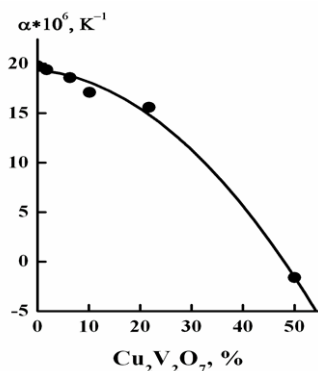
**Рис. 4.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости при различных частотах для состава  $Ca_9Yb(VO_4)_7$ : 1–1 кГц; 2–10 кГц; 3–100 кГц

### **Материалы с управляемым коэффициентом термического расширения**

Одним из основных требований, которым необходимо руководствоваться при создании конструкций, работающих в условиях термического стресса, является близость, а в идеале – совпадение, коэффициентов объемного термического

расширения (ОКТР) их элементов. Это требование наиболее актуально для создания неразъемного соединения однородных или разнородных материалов. Коммутационные материалы электрохимических устройств наряду с требованием заданного ОКТР в интервале  $(10-15) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  должны быть газоплотными и обладать только электронной проводимостью. С целью установления структурно-химического механизма реализации ОКТР в сложных оксидах исследовано термическое поведение ванадатов двухвалентных металлов (ВДМ) как представительной группы модельных гетеродесмических соединений с островной и цепочечной структурами. Материалы на основе этих соединений могут быть использованы либо в качестве керамических элементов конструкций, либо в качестве составляющей композита с требуемым ОКТР. Кроме того, исследована возможность получения композиции на основе диффузионно-твердеющего припоя, состоящего из жидких или легкоплавких сплавов (висмут, свинец, кадмий, олово, индий и галлий) и порошков различных металлов (Cu, Ag). Эти композиты неравновесны и твердеют при смешивании компонентов при комнатной температуре или при незначительном нагревании (70–150°C). Их использование обусловлено хорошей смачивающей способностью, высокими механическими свойствами, повышенной температурой распая (700–1000°C). Пайка с помощью диффузионно-твердеющих композитов используется при создании контактов полупроводниковых элементов, в частности, в термоэлектрических преобразователях, работающих на основе эффекта Зеебека, в электрохимических устройствах, при коммутации пьезоэлементов, креплении стержней граната, рубина, стекла и кварца в лазерах. Варьирование ОКТР диффузионно-твердеющей металлической композиции осуществляют введением в состав припоя дополнительных соединений, которые позволяют изменять характер термического расширения исходной композиции

не нарушая ее механической прочности. При этом необходимым условием получения композитов с управляемым ОКТР за счет варьирования его состава является хорошая адгезия наполнителя и исходной многокомпонентной металлической композиции. Исследовано термическое расширение диффузионно-твердеющих композитов на основе легкоплавких сплавов и  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Показано, что КТР таких композитов меняется в широком интервале от  $20 \times 10^{-6}$  до  $-1,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (при 50% масс.  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ).



**Рис. 5.** Зависимость коэффициентов объёмного термического расширения от состава наполненного пированадатом меди диффузионно-твердеющего сплава

Указанные перспективные направления предъявляют высокие требования по чистоте, стехиометрическому и фазовому составу и кристаллической структуре. Однако, имеющиеся методы твердофазного синтеза ванадатов несовершенны и в ряде случаев не удовлетворяют предъявляемым требованиям. В частности этим путём не удаётся получить ванадаты, свободные от примесей ванадия низших степеней окисления. Использование методов осаждения ванадатов из водно-солевых систем позволяет легко решить эти задачи.

## Глава 2. Основные свойства ванадия в растворах

Химия водных растворов любых элементов усложняется из-за существования в растворах многочисленных ионов и полиионов, которые переходят в равновесное состояние в зависимости от pH и потенциала в системах, а также от pH и концентрации ванадия и других элементов (рис. 6–10, 16–24). Диаграммы «pH-потенциал» и «pH—IgC» — графическое изображение равновесий в системах, содержащих твердые фазы и водные растворы, позволяют представить термодинамически стабильное состояние в зависимости от показателей, определяющих возможность образования химических соединений в растворах.

Большое количество исследований показало многообразие и чрезвычайную сложность ионного состояния ванадия в растворах, включающее соединения всех степеней окисления. Известные химические соединения двух-, трех-, четырех- и пятивалентного ванадия, обычно окрашены. Гидратированные ионы в кислом растворе имеют следующие цвета: V(II) — фиолетовый, V(III) — зеленый, V(IV) — голубой, V(V) — желтый.

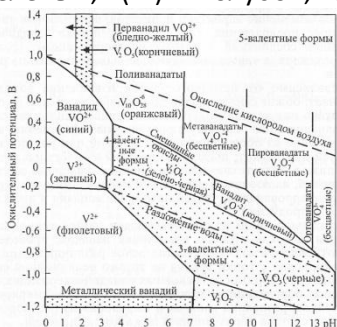
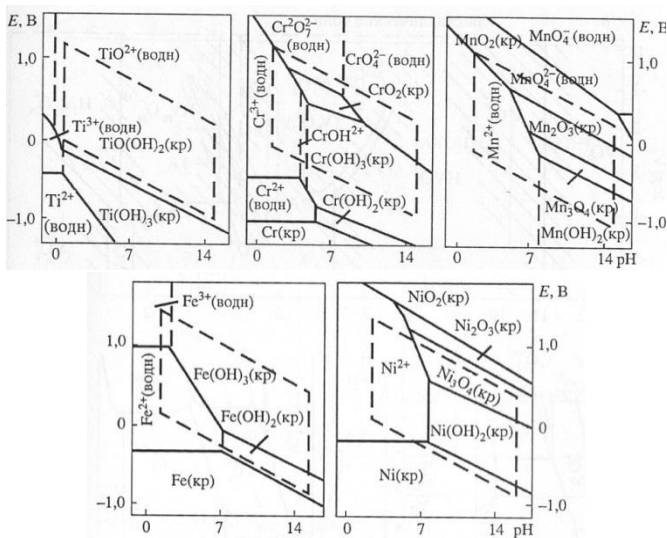


Рис. 6. Ионное состояние ванадия и состав твёрдых фаз в зависимости от pH среды и окислительного потенциала (по Эвансу) [16]



**Рис. 7.** Диаграмма E–pH для переходных d-металлов[21]

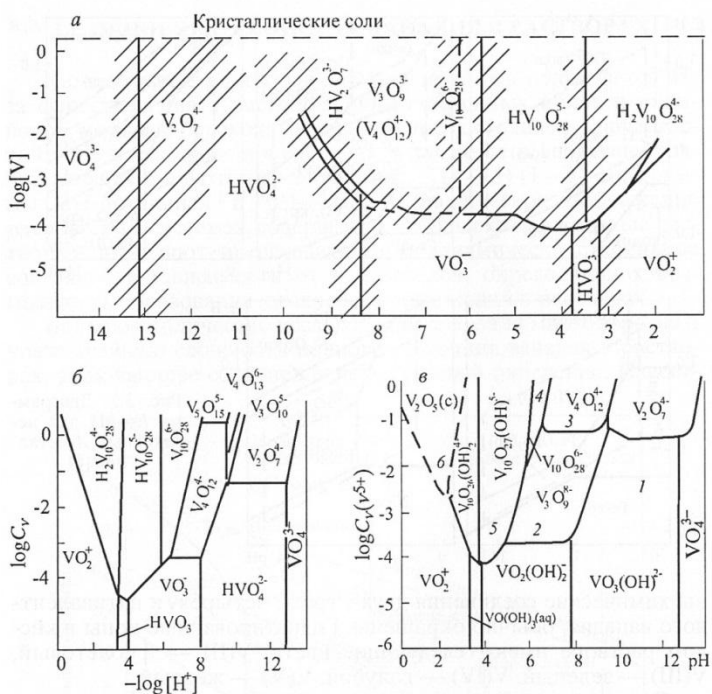
Соединения двух низших валентностей малоустойчивы и являются сильными восстановителями. Сравнительно устойчивы соединения четырехвалентного ванадия. В кислой среде нормальный потенциал  $V(V)/V(IV) = 1,01$  В. Характерен легкий переход ванадия от пятивалентного состояния к четырехвалентному и обратно. Электрохимические свойства системы  $V(V) — V(IV)$  с достаточной полнотой изложены в работе [25].

Значительный самостоятельный интерес представляет химия  $V(V)$ . Важная особенность в том, что его состояние в водных растворах зависит от pH среды, концентрации и потенциала в системе (см. рис. 6; 8–11). В сильнощелочных растворах он существует в виде моноядерной частицы — ортованадат-иона; с уменьшением концентрации щелочи возникают полиядерные анионные частицы; максимальная степень конденсации, равная 10, характерна для слабокислых растворов. В достаточно кислых

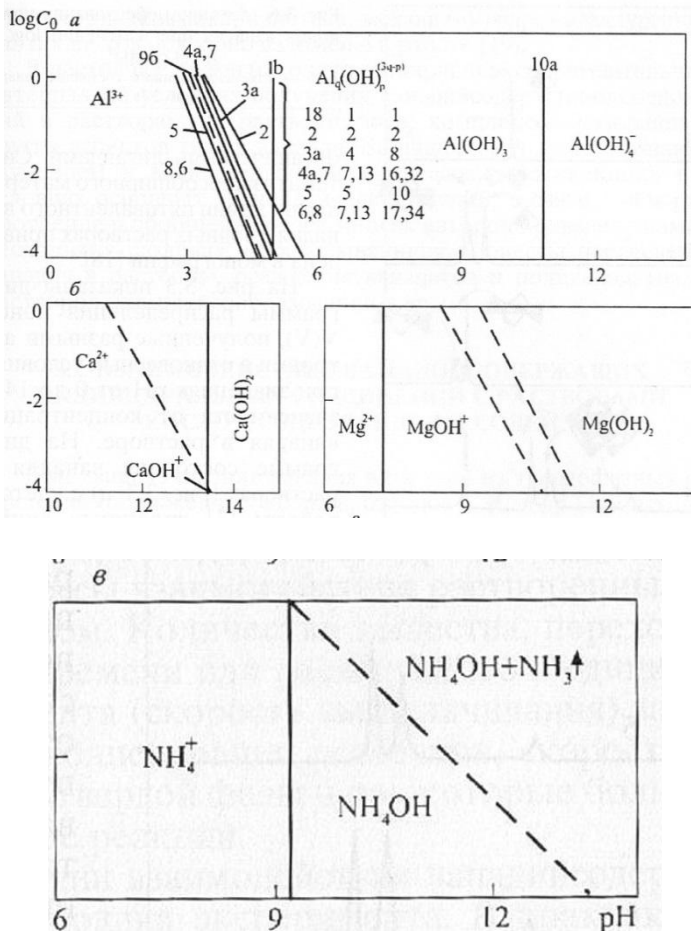


растворах ванадий (V) существует в виде моноядерного оксока-  
тиона. Механизм образования полиионов V(V) по данным [20]  
в зависимости от концентрации и pH приведен на рис. 11.

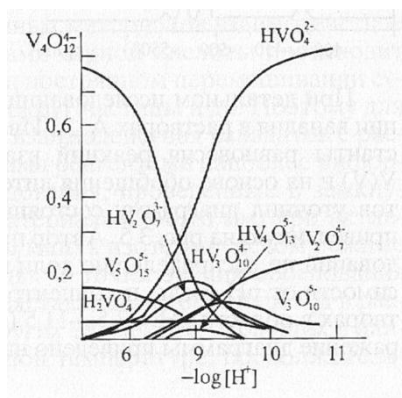
Выяснению форм состояния ванадия в водных растворах  
посвящены многочисленные исследования, например [16–31],  
однако, до сих пор этот вопрос далек от полного разрешения.  
Многообразие ионных форм ванадия в растворах приводит  
к образованию большого числа соединений с различным соот-  
ношением металлов и ванадия, а также комплексных соеди-  
нений с неорганическими и органическими лигандами. Систе-  
матизация обширного материала по химии пентавалентного  
ванадия в водных растворах приведена в монографии [31].



**Рис. 8.** Зависимость состояния ионов ванадия (V)  
от концентрации и pH водного раствора: а [18]; б [19]; в [20]



**Рис. 9.** Номограммы для определения состояния ионов алюминия, щелочно-земельных элементов и аммония [21]: а — рассчитано по данным [22]; б, в — по данным [23; 24]; штриховые линии рассчитаны из значений  $PR_{Me(OH)_n}$



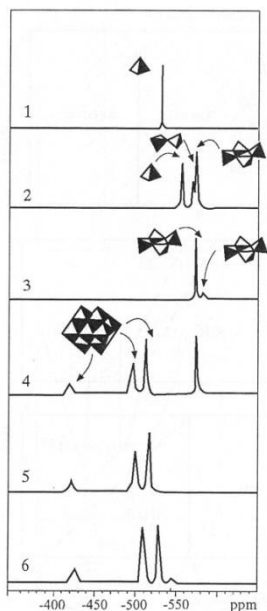
**Рис. 10.** Зависимость доли ионных форм ванадия (V) от  $\lg[H^+]$ .  
Концентрация ванадия 0,01моль/дм<sup>3</sup> [19]

На рис. 8 показаны диаграммы распределения ионов V(V), полученные разными авторами в равновесных условиях при значениях pH от 0 до 14 в зависимости от концентрации ванадия в растворе. На диаграмме состояния ванадия в растворах (рис. 8, а) с учетом работы [18] сплошные линии проходят по участкам, где равновесные формы находятся в соотношении 1:1, штриховые означают, что их ход только предположителен. Заштрихованные участки указывают на то, что равновесные формы существуют в различных соотношениях, и белые поля — области преимущественного существования отдельных ионов.

При детальном исследовании влияния pH среды и концентрации ванадия в растворах А.А. Ивакин в ряде работ определил константы равновесия реакций взаимопревращения ионных форм V(V) и на основе обобщения литературных данных и своих расчетов уточнил диаграмму состояния V(V) в водных растворах [19], приведенную на рис. 10. Автор приводит также результаты исследований по распределению доли ионных форм ванадия (V) в зависимости от pH среды и концентрации ванадия в исследуемых растворах в области pH = 7,5—11,5 (см. рис. 10). Более позднее изображение диаграммы приведено на рис. 8, в [20].

Теоретические основы (термодинамика, кинетика, механизм) гидрометаллургических процессов подробно изложены в работе [32].

В настоящее время накоплен обширный экспериментальный материал об условиях получения ванадийсодержащих соединений в растворах, их растворимости и других аспектов химии ванадия. Большая часть работ связана с изучением и моделированием процессов, протекающих при условиях основных технологических стадий, в связи с чем рассмотрение и обобщение работ многих авторов приведено нами в нескольких разделах, обосновывающих процессы перевода ванадия в растворы, осаждения ванадатов и поливанадатов из растворов и др.



**Рис. 11.** Механизм образования полиионов ванадия при изменении  $\log C_{\text{cv}}^{54}$  и pH среды: 1–6 – изменение ионного состояния ванадия по рис. 8 в [20]

### **Глава 3. Взаимодействие ванадийсодержащих индивидуальных соединений с растворами кислот, гидроксидов и солей**

При выщелачивании ванадия в раствор из твердофазных соединений (обоженных шлаков, отходов ТЭС и др.) происходят сложные гетерогенные процессы взаимодействия растворенных реагентов с твердым веществом. Количество вещества, переходящего в раствор в единицу времени или расходуемого в единицу времени, количество реагента (скорость выщелачивания) зависит от многих факторов: концентрации реагентов, скорости перемешивания, поверхности твердой фазы и пр., которые большей частью изменяются в ходе реакций.

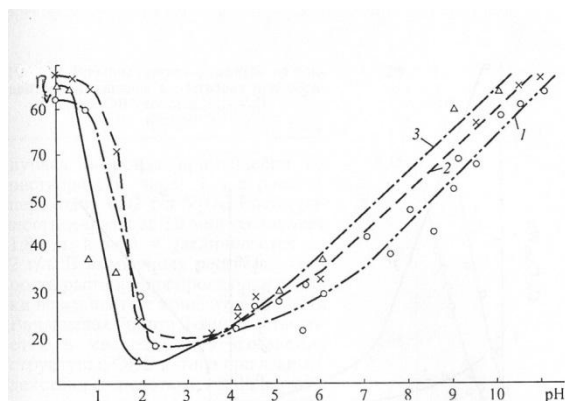
Важное значение в изучении взаимодействия ванадийсодержащих соединений имеет методика эксперимента. В практике извлечения ванадия из обоженных материалов взаимодействие ванадатов с водой или растворами серной кислоты происходит из диспергированных частиц при постоянном перемешивании суспензии, обновлении раствора вокруг частицы и др. Поэтому для изучения характера и кинетики взаимодействия ванадатов с растворами серной кислоты и другими реагентами наиболее информативны для технологов исследования, проведенные в замкнутой системе с измельченным материалом (-0,16 мм) при активном перемешивании ( $n = 1000$  об/мин) в изотермическом режиме и заданном показателе pH среды. С точки зрения обоснования технологических процессов представляет интерес переход в раствор не только ванадия,

но и других элементов, входящих в данное соединение при определенной температуре, продолжительности процесса и активном перемешивании, когда частицы находятся во взвешенном состоянии и, как правило, равновесие в системе не достигается. Такой подход приближает оценку взаимодействия ванадийсодержащих соединений к практике переработки ванадиевого сырья, например, на стадии выщелачивания, и позволяет обосновать необходимость получения на стадии окислительно-го обжига определенных соединений, ограничить или избежать их образования.

Менее строгим в этом плане, на наш взгляд, является метод вращающегося диска, поскольку при подготовке пробы к эксперименту при плавлении образца изменяется и природа соединения. Определение закономерностей перехода ванадия в раствор из ванадиевых соединений проводилось по методике [33], в иных случаях методика приведена в тексте.

Оксиды ванадия.  $\text{VO}$  — монооксид ванадия нерастворим в воде; с разбавленными кислотами образует растворы бледно-голубого или фиолетового цвета.  $\text{V}_2\text{O}_3$  в кислотах, за исключением кипящей азотной кислоты, растворим весьма слабо.  $\text{VO}_2$  гигроскопичен, медленно окисляется на воздухе. В кислых растворах образует сложный катион ванадила  $\text{VO}^{2+}$ , имеющий светлосинюю окраску. При растворении в щелочах образуются ванадаты типа  $\text{R}_2\text{O}\cdot x\text{VO}_2$  (см. рис. 6). Изучение зависимости перехода ванадия в раствор от pH и температуры (рис. 12) выполнено по методике [33] в области pH от 0 до 11 в интервале температур 20...60°C, продолжительности перемешивания в течение 1 ч и отношении Т:Ж = 1:100 [34]. В области pH = 0—0,5 показана наибольшая степень перехода ванадия в раствор от 72,5 до 78% при 40°C. Интервал pH = 0,5—2 характеризуется резким падением этого показателя (до 15—22,5%) для всего температурного интервала с минимумом при 60°C. При pH = 2—3,5 степень

перехода ванадия в раствор мало изменяется. Переход из слабокислой области в щелочную отмечен плавным увеличением количества ванадия, переходящего в раствор, и при  $\text{pH} = 10\text{--}11$  оно вновь достигает  $75\text{--}77,5\%$ , что объясняется образованием ионов гипованадата в щелочной среде, легко окисляющегося кислородом воздуха до ионов мета- и ортованадата. Полученные закономерности позволяют выбрать реагент и область обработки сырья или растворов, в составе которых присутствует  $\text{VO}_2$ .

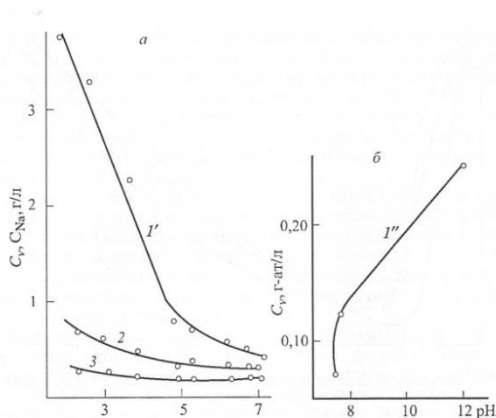


**Рис. 12.** Зависимость степени перехода ванадия в растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaOH}$  из  $\text{V}_2\text{O}_4$  от  $\text{pH}$  и температуры [34].  
 $t, ^\circ\text{C}$ : 1—20; 2—40; 3—60

$\text{V}_2\text{O}_5$  является конечным продуктом окисления металлического ванадия, обладает амфотерными свойствами. Оксид  $\text{V}_2\text{O}_5$  малорастворим в воде (около  $0,4$  г/л) и легко образует коллоидные растворы (раствор имеет кислотный характер), но хорошо растворим в перекиси водорода и в гидроксидах щелочных металлов с образованием ванадатов. В кислотах  $\text{V}_2\text{O}_5$  растворим лучше, чем в воде, образуя при этом сложные комплексные ионы (см. рис. 6, 8, 10, 11). Исследуя растворимость пентоксида ванадия в системе  $\text{V}_2\text{O}_5\text{—SO}_3\text{—H}_2\text{O}$ , Н.П. Слотвинский-Сидак установил, что чем выше температура ее проковки, тем меньше

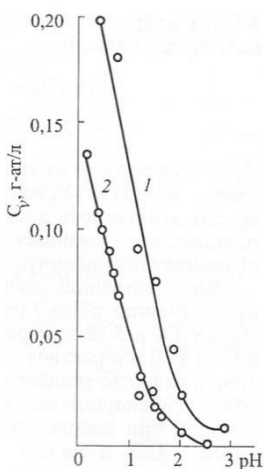
растворимость. Влияние дисперсности  $V_2O_5$  на данные процессы исследовано в [35]. Он легко растворяется в щелочах с образованием ванадатов (см. рис. 6).

ОВБ натрия. Оксидные ванадиевые бронзы натрия довольно устойчивы в растворах минеральных кислот и щелочей. Сравнительная оценка кинетики растворения ОВБ в аммиаке, серной, соляной кислотах и в воде дана в [36; 37]. Минимальная растворимость бронз наблюдается в интервале  $2 < \text{pH} < 7$ . Ионное состояние ванадия в растворе и состав твердых фаз в системе « $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$   $\beta$ -типа — кислота» зависят от величины pH [31]. Растворимость увеличивается в ряду кислот  $\text{HClO}_4 < \text{HNO}_3 < \text{HCl} < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HF}$ . Равновесные концентрации ванадия и натрия в растворе HF для  $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  (температура  $25^\circ\text{C}$ ) в зависимости от величины pH представлены на рис. 13, а. Резкое увеличение растворимости бронзы при  $\text{pH} < 5$  во фтористоводородной кислоте объясняется образованием комплексов типа  $\text{VO}_2\text{F}_n^{1-\text{mn}}$  и  $\text{VOF}_n^{2-n}$ . В растворе содержатся ионы пяти- и четырехвалентного ванадия, количество которых симбатно увеличивается с уменьшением pH.



**Рис. 13.** Зависимость концентрации ванадия от pH при обработке ОВБ растворами а — HF и б — NaOH при  $25^\circ\text{C}$ :  
 1', 1'' —  $C_v^{5+}$ ; 2 —  $C_v^{4+}$ ; 3 —  $C_{\text{Na}^+}$



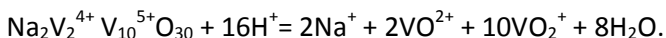


**Рис. 14.** Влияние природы кислоты на концентрацию ванадия в растворах при обработке ОВБ состава  $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ : 1 — HF; 2 — HCl

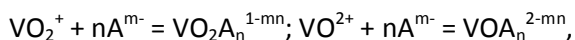
Бронза  $\beta$ -типа состава  $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  практически не растворяется в воде. Не велика скорость ее растворения и в растворах серной кислоты. Так, за 6 ч в 10—50%-ный раствор переходит 0,2—0,4 г/л  $\text{V}_2\text{O}_5$ , причем с увеличением концентрации кислоты скорость растворения повышается. В области pH от 2 до 7 эта бронза практически нерастворима. Бронза  $\kappa$ -типа состава  $\text{Na}_{2,5}\text{V}_6\text{O}_{16}$  взаимодействует с водой с образованием кислот, за 6 ч выдержки в растворе обнаружено 0,15 г/л  $\text{V}_2\text{O}_5$ . В 10—50%-ной серной кислоте растворяется 1,6—2,3 г/л  $\text{V}_2\text{O}_5$ , причем скорость растворения падает со временем и уменьшается с увеличением концентрации кислоты. В 10%-ном растворе HCl в течение получаса ( $\beta$ -бронза практически не растворяется, через 1 ч в раствор переходит 0,02 г/л  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Растворимость  $\kappa$ -фазы за 30 мин составляет 1,8 г/л, а за 1 ч увеличивается до 2 г/л. В аммиачных растворах скорость растворения бронз практически не зависит от концентрации  $\text{NH}_3$ .

Ванадиевая бронза  $\beta$ -типа растворяется в кислотах без изменения структуры, ОББ к-типа при взаимодействии с кислотами гидролизует с одновременным образованием кристаллогидратов, которые в дальнейшем растворяются [36].

Процесс растворения бронзы  $\beta$ -типа в кислых средах описывается уравнением [37]:

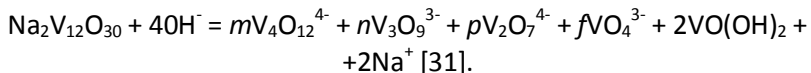


Увеличение растворимости бронз с повышением кислотности растворов ( $\text{pH} < 1,5$ ) объясняется смещением равновесия в приведенном уравнении вправо. Влияние природы кислоты на величину растворимости связано с процессами комплексообразования типа



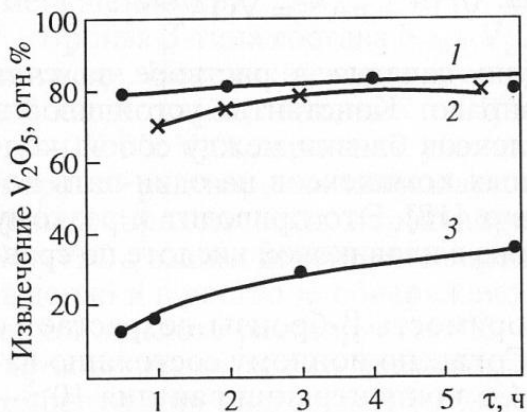
увеличивающими концентрацию ванадия в растворе за счет сдвига равновесия реакции вправо. Константы устойчивости хлоридных и нитратных комплексов близки между собой, константы сульфатных и фторидных комплексов на один-пять порядков больше, чем первых двух [31]. Это приводит к резкому увеличению растворимости бронз в плавиковой кислоте по сравнению с соляной (рис. 14).

В щелочных средах растворимость  $\beta$ -бронзы возрастает с увеличением  $\text{pH}$  (рис. 13, б). Согласно ионному состоянию ванадия в интервале  $7 < \text{pH} < 14$  и концентрации ванадия  $10^{-2} - 4 \cdot 10^{-1}$  г-ат/л, растворение бронзы в щелочных растворах соответствует уравнению



В зависимости от величины  $\text{pH}$  в растворе значения  $m$ ,  $n$ ,  $p$  и  $f$  могут меняться. Устойчивость образующихся в щелочных растворах комплексов значительно выше, чем устойчивость комплексов, образованных лигандами неорганических кислот, что объясняет повышенную растворимость бронз в щелочах.

Количественная оценка растворимости ОВБ натрия  $\beta$ -типа при значениях  $\text{pH} > 7$  проведена в [38]. При нагревании состава  $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  в 5%-ном растворе карбоната натрия ( $\text{T}:\text{Ж} = 1:100$ ,  $80^\circ\text{C}$ ) за 2 ч в раствор перешло 91,2% ванадия. Введение в раствор в качестве окислителя перекиси водорода ускорило растворение бронзы, которое закончилось за 35 с. Такой же результат получен при использовании в качестве растворителя раствора смеси  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Извлечение ванадия из ОВБ  $\beta$ -типа в 7 %-ный раствор карбоната натрия представлено на рис. 15. Повышение температуры от комнатной до  $80^\circ\text{C}$  позволяет увеличить степень извлечения ванадия в раствор с 16,5 до 80% за 1ч. При обработке раствором углекислого калия за такое же время переведено в раствор 73,5% ванадия.



**Рис. 15.** Зависимость извлечения ванадия из натрий-ванадиевых бронз от температуры и применяемого реагента [38]: 1 – температура  $80^\circ\text{C}$ , 7 %-ный  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 2 – температура  $80^\circ\text{C}$ , 7 %-ный  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; 3 – температура  $20^\circ\text{C}$ , 7 %-ный  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

**Ванадаты кальция.** Для определения соединений, образование которых предпочтительнее при окислительном обжиге шлаков с кальцийсодержащей добавкой, изучены процессы растворения ряда ванадатов в водных растворах кислот, гидроксидов и солей [33; 35; 39; 40]. Результаты экспериментов, приведенные в табл. 1 и 2, различаются вследствие разных методик обработки исходных соединений: в работе [35] проведено кипячение при отношении Ж:Т = 50:1, в [34] общая степень извлечения ванадия определена при 20°C и Ж:Т = 100:1, а степень извлечения на первой стадии выщелачивания при pH = 2,5, температуре 50...60°C в течение 10 мин. Зависимость степени перехода ванадия из ванадатов кальция в растворы NaOH и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от величины pH, а также кинетика этих процессов изучена в [33; 41] (рис. 16—19). Ванадаты кальция имеют характерные для каждого соединения особенности растворения как в кислой, так и в щелочной области. Метаванадат кальция при 20°C полностью растворяется в интервале pH = 0,5—1,8. С увеличением величины pH степень перехода ванадия в раствор падает, достигая минимума (8%). В щелочной области значительное повышение степени перехода ванадия в раствор не наблюдается.

При 60 и 80°C характер взаимодействия усложняется: область «гидролиза» (pH = 1,5—2,5) отмечена резким понижением перехода ванадия в раствор, затем при pH = 4,25 она вновь возрастает до 75%, после чего падает (pH = 5,85) до 26%. Повышение величины pH до 11 вновь приводит к увеличению степени перехода ванадия в раствор до 79%. Рост температуры до 80°C изменяет количественные характеристики степени перехода ванадия в кислые растворы вплоть до pH = 4. Дальнейшее повышение pH до 4,8 влечет за собой практически полную растворимость мета-ванадата кальция, величина которой затем снижается до 50% при растворении в воде. В щелочной области наблюдается увеличение степени перехода ванадия в раствор до 70%.

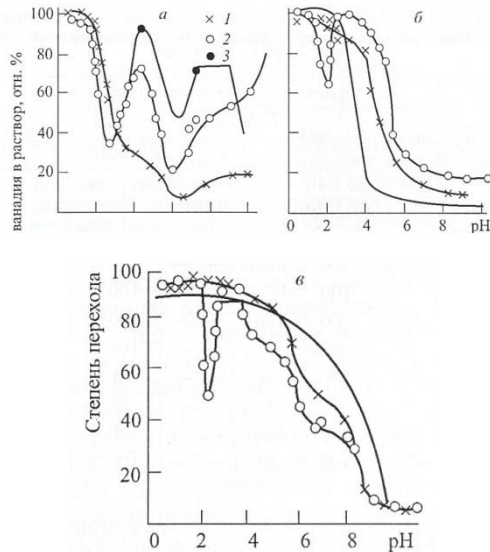
Таблица 1

Поведение ванадатов при действии различных растворителей (Т:Ж = 1:50, t = 100 °С) [35]

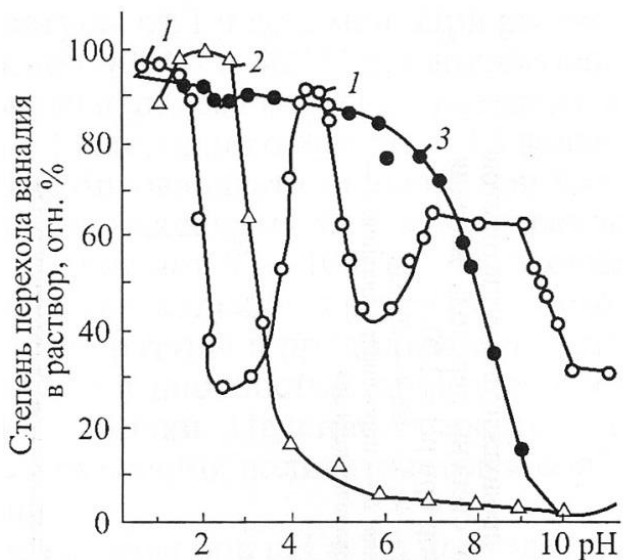
Соединение	Извлечение V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> из навески ванадата растворами, %								
	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (7%)	NaOH (5%)	NH <sub>4</sub> OH	NaHCO <sub>3</sub>			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7 %)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (5 %)
				10 %		CaCO <sub>3</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>		
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,4	100	100	100	100	100	100	100	100
CaO· V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11	100	100	30	100	75	Следы	100	100
2CaO· V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	98	52	Следы	100	Следы	—	100	100
3CaO· V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	96	50	—	100	—	—	100	100
MgO· V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	65	97	100	100	100	100	—	100	100
MnO· V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2	96	94	7	98	7	—	100	9
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	40	40	30	98	30	—	40	5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,7	80	90	5	98	5	—	70	3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	100	98	100	100	100	—	100	8
TiO <sub>2</sub> · V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	18	98	75	20	100	20	—	100	100

**Извлечение ванадия в раствор из ванадатов  
различного состава [40]**

Соединение ванадия (V)	Извлечение ванадия в раствор, отн. %	
	Общая	На 1 стадии
$\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$	98,26	32,84
$\text{Mn}(\text{VO}_3)_2$	72,70	5,84
$\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}(\text{VO}_3)_2$	99,0	17,13
$\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$	97,32	94,73
$\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$	98,97	86,33
$\text{MnCaV}_2\text{O}_7$	97,61	92,93
$\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$	95,67	95,67
$\text{Ca}_{2,7}\text{Mn}_{1,6}\text{V}_3\text{O}_{12}$	98,73	93,87
$\text{Ca}_3\text{Fe}_{3,5}\text{V}_{1,5}\text{O}_{1,2}$	32,56	30,85
$\text{FeVO}_4$	1,99	1,22
$\text{Fe}_2\text{Mn}_2\text{V}_4\text{O}_{15}$	22,70	3,00
$\text{Mn}_{1,68}\text{Fe}_{0,28}\text{V}_{1,96}\text{O}_7$	78,80	7,31



**Рис. 16.** Зависимость степени перехода ванадия в растворы  $\text{NaOH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  от величины pH: а —  $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ ; б —  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ; в —  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ ; t, °C: 1 — 20; 2 — 40; 3 — 60 [33]



**Рис. 17.** Характер взаимодействия мета- (1), пиро- (2) и орто-ванадатов кальция (3) с растворами серной кислоты и едким натрием при 80°C [41]

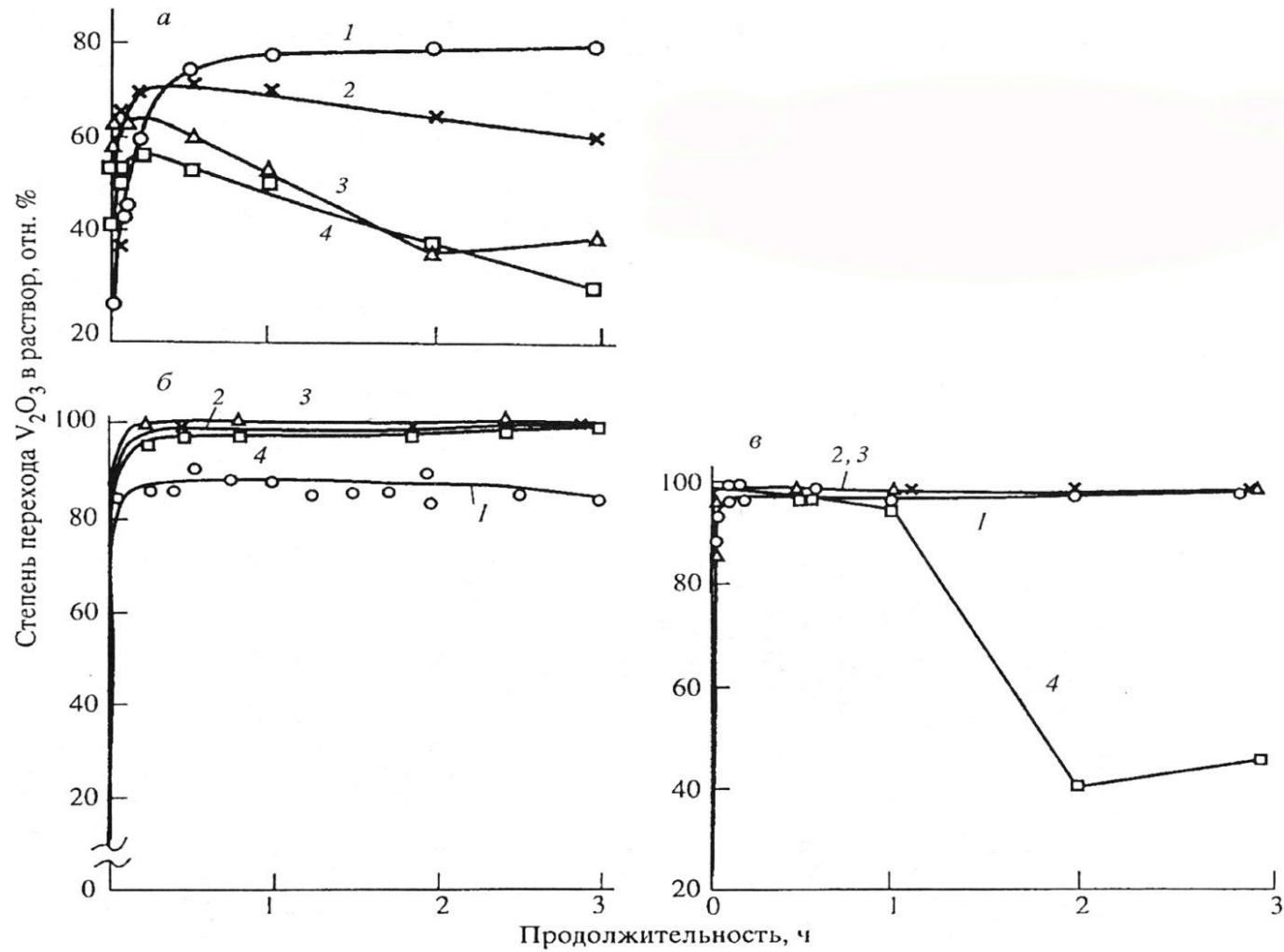
Пированадат кальция в области  $\text{pH} = 0,5\text{—}1,35$  при всех температурах исследования (20,40, 60 и 80°C) растворяется практически полностью. С повышением  $\text{pH}$  до 2 при 60°C количество ванадия, перешедшего в раствор, падает до 62,5%, а затем к  $\text{pH} = 2,5$  вновь увеличивается до 100%. При 20 и 80 °C минимум в этой области отсутствует. С повышением  $\text{pH}$  от 2,5 до 6,9 извлечение ванадия в раствор снижается до 19% при 20°C, до 25% — при 60°C и до 4% — при 80°C. В щелочной области степень перехода ванадия в раствор остается практически неизменной.

Характер взаимодействия ортованадата кальция с растворами серной кислоты и гидроксида натрия подобен описанному для пированадата, однако даже в области  $\text{pH} = 1\text{--}2$  ванадий переходит в раствор не более чем на 93—95% при всех трех температурах. Исследования при 20 и 80°C показали, что с повышением  $\text{pH}$  до 8 переход ванадия в раствор снижается до 35%. На кривой растворимости ортованадата кальция при  $\text{pH} = 2,1$  наблюдается резкий минимум — растворимость падает до 50%. Оптимумы и минимумы на кривых отражают растворимость разных соединений в зависимости от  $\text{pH}$  и температуры.

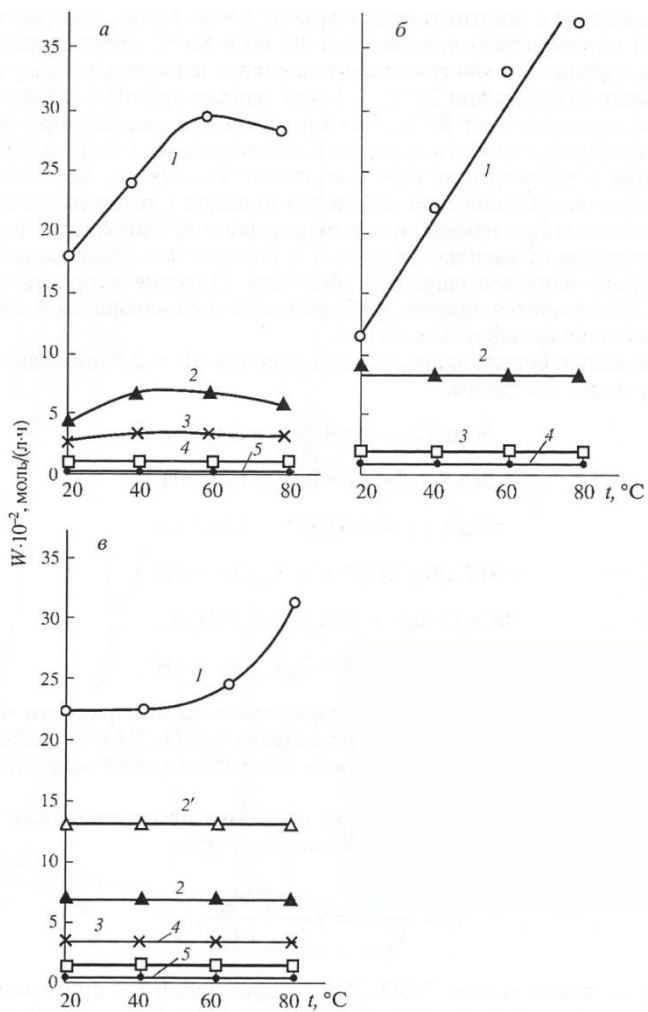
Изучение влияния продолжительности перемешивания [41] показало, что взаимодействие с растворами серной кислоты с наибольшей скоростью происходит у пиро- и ортованадатов кальция (см. рис. 18, 19). Время достижения максимальной степени перехода ванадия в раствор для метаванадата кальция уменьшается с ростом температуры от 1 ч до 1 мин. При растворении пированадата кальция при 40, 60 и 80°C продолжительность достижения максимального перехода ванадия в раствор составляет 20 мин, а при 20°C — 1 мин, однако при  $\text{pH} = 2,5$  извлечение не превышает 87%.

Для ортованадата кальция при всех температурах скорость достигает максимума за 1 мин, переход ванадия в раствор при этом составляет 97—100%. Изменение скорости взаимодействия ванадатов кальция с растворами серной кислоты при изменении температуры и продолжительности растворения объяснено наличием и плотностью образующейся на зернах ванадата гипсовой оболочки. Падение скорости при 80°C объясняется влиянием образования поливанадатов и сорбции ванадия сульфатом кальция.



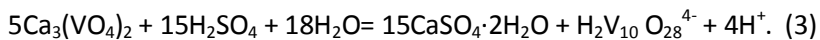


**Рис. 18.** Влияние продолжительности опытов и температуры на степень перехода ванадия в раствор при  $pH = 2,50$ .  $t, ^\circ C$ : 1–20; 2–40; 3–60; 4–80 [41];  
 а – метаванадат кальция, б – пированадат кальция, в – ортованадат кальция



**Рис. 19.** Зависимость скорости взаимодействия мета- (а), пиро- (б) и ортованадата (в) кальция с растворами серной кислоты при  $pH = 2,50$  от температуры и продолжительности опытов [41]

Взаимодействие ванадатов кальция при pH = 2,5 проходит по следующим реакциям:



Видно, что в результате взаимодействия на поверхности частиц ванадатов кальция образуется фаза  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , и диффузия ванадия через ее слой может оказаться самой медленной стадией.

Ориентировочно о плотности оболочки продукта можно судить по критерию Пиллинга—Бедвордса [32]:

$$K = \frac{\gamma \cdot V_{np}}{V_{исх}} = \gamma \frac{M_{np}/d_{np}}{M_{исх}/d_{исх}},$$

где  $\gamma$  — число молей  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , образующегося при взаимодействии из 1 моля исходного вещества;  $V_{np}$  и  $V_{исх}$  — соответствующие молярные объемы продукта и исходного вещества;  $M$  — молекулярная масса;  $d$  — плотность.

Для реакции (1) значение критерия  $K$  равно 0,62; для (2) — 1,16; для (3) — 1,26. Следовательно, при взаимодействии метаванадата кальция ( $K < 1$ ) образуется рыхлый пористый слой и образование гипса не должно оказывать значительное влияние на переход ванадия в раствор. Для пиро- и ортованадатов кальция  $K > 1$ , следовательно, должен формироваться более плотный слой и наиболее вероятным становится влияние внутренней диффузии на скорость процесса.

Из полученных данных следует:

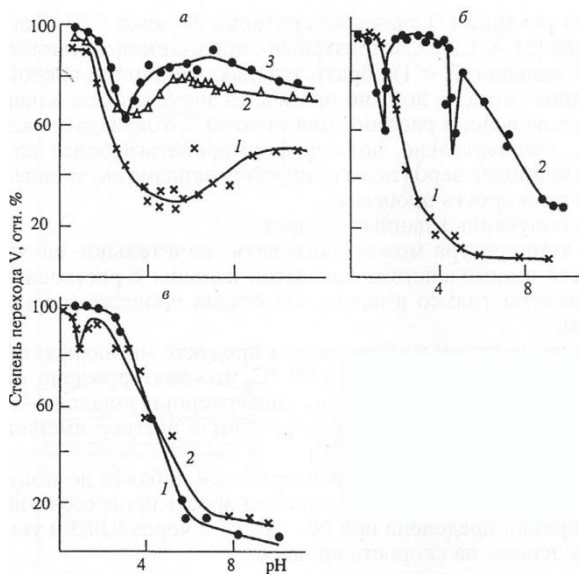
— температура может оказывать значительное влияние на скорость взаимодействия ванадатов кальция с растворами серной кислоты только в начальной стадии процесса (первые 5—10 мин);

— при наличии в обожженном продукте метаванадата кальция оптимальна температура 60°C, что подтверждено практикой выщелачивания ванадия из конвертерных шлаков — наиболее быстро и полно ванадий переходит в раствор именно в интервале температур 55...60°C;

— при введении кальцийсодержащей добавки до получения пиро- и ортованадатов наибольшая скорость процессов в начальный период определена при 60...80°C, а через 0,083 ч температура не влияет на скорость процесса.

При расчете констант скорости процессов по уравнению Валенси [32], наиболее точно выражающему зависимость степени перехода компонентов в раствор от продолжительности процессов, и последующем расчете энергии активации при изменении температур получены значения 2,9—18,81 кДж/моль.

**Ванадаты магния.** Взаимодействие ванадатов магния с растворами серной кислоты и едкого натра изучено в работе [42]. Показано, что ванадаты магния наиболее полно реагируют с серной кислотой при  $\text{pH} < 1,0$  (рис. 20, а, б). При обработке метаванадата магния наибольшее количество ванадия в растворе при 60...80°C достигается в области  $\text{pH} = 0,5—1,0$ . Снижение температуры до 20°C приводит при  $\text{pH} = 5$  к падению степени перехода ванадия в раствор до 10%. Дальнейшее повышение  $\text{pH}$  до 10 позволит увеличить степень перехода ванадия в раствор до 50%. При 60°C минимальная степень перехода ванадия в раствор находится на уровне 72—67,5% в пределах  $\text{pH} = 2—4,2$ . В области  $\text{pH} = 5—6$  вновь отмечено повышение извлечения ванадия в раствор по 72%. При 80°C в области  $\text{pH} = 2,4—2,6$  степень перехода ванадия в раствор достигает максимума при  $\text{pH} = 7$  (87,8%). Переход в щелочную область отмечен плавным снижением извлечения ванадия в раствор при  $\text{pH} = 11$  до 72%.



**Рис. 20.** Зависимость степени перехода ванадия в растворы NaOH и  $H_2SO_4$  от величины pH:  
 а —  $Mg(VO_3)_2$ ; б —  $Mg_2V_2O_7$ ; в —  $CaMgV_2O_7$ ; t, °C: 1—20; 2— 60; 5— 80 [42]

Пированадат магния в области pH = 0,5—1,2 растворяется практически полностью, но с повышением pH до 6,0 (20°C) его растворимость резко падает до 4% и остается неизменной при переходе в щелочную область. С ростом температуры до 60°C характер взаимодействия изменяется: наблюдается резкое падение степени перехода ванадия в раствор до 56% при pH = 2, а затем при переходе в область pH = 2,1—4,35 — повышение до 83— 97,8%. В области pH = 4,1—5,2 наблюдается второй минимум с переходом в раствор 46,5% оксида ванадия. Затем происходит повышение степени извлечения ванадия в раствор до 82% и последующее плавное снижение при переходе в щелочную область до 23,5%.

**Кальций-магниевый пированадат.** Зависимости степени перехода ванадия в растворы кислот и щелочей из кальций-магниевый пированадата  $\text{CaMgV}_2\text{O}_7$  подобны таковым для ортованадата кальция (рис. 20, в). При 20 и 60°C кривые растворимости совпадают, однако при 60°C и при pH = 1 отмечено падение степени перехода в раствор до 84%. В области pH = 0,5—2,2 ванадий практически полностью извлекается в раствор, при более высоких значениях pH концентрация его уменьшается. В щелочной области она изменяется в пределах 5—10%.

Таблица 3

**Степень перехода  $\text{V}_2\text{O}_5$  в растворы серной кислоты из  $\text{Mn}(\text{VO}_3)_2$  с добавками CaO, % [43]**

Добавка CaO к $\text{Mn}(\text{VO}_3)_2$ , мас. %	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , %					
	0,003	0,5	1	2	3	4
0	2,79	—	—	—	—	—
1	5,60	—	—	—	—	—
2	5,88	35,82	46,28	75,94	78,29	82,38
3	6,33	37,28	60,03	71,78	74,42	79,64
4	—	43,22	64,63	79,14	91,77	91,35
5	15,94	45,58	78,69	88,44	72,78	69,68
6	16,25	45,21	71,50	89,56	91,36	91,27
7	19,56	46,00	69,03	88,00	88,61	92,89
8	19,92	53,18	74,95	89,52	86,62	91,69
10	—	63,27	85,43	84,42	85,43	90,00

### **Ванадаты марганца и твердые растворы на их основе.**

При изучении взаимодействия ванадатов марганца с растворами кислот, гидроксидов и солей (см. табл.1 и 2) показана высокая степень перехода ванадия в растворы [35; 40]. Имеются сведения о влиянии соотношения оксидов ванадия, марганца и кальция на переход ванадия в растворы серной кислоты. В работах, выполненных Н.А. Ватолиным с соавторами, изучены растворимости мета- и пированадата марганца с введением в них СаО [43; 44].

Растворимость метаванадата марганца  $Mn(VO_3)_2$  с добавками оксида кальция от 1 до 10 мас.% СаО определялась как степень перехода  $V_2O_5$  в растворы с концентрацией серной кислоты от 0,003% (рН = 2,5) до 4%. Для этого навеска образца крупностью 0,1 мм в изотермических условиях при 70°C, соотношении Т:Ж = 1:100, рН 2,5 и 20°C, концентрации серной кислоты 1—4% перемешивалась со скоростью 300 об/мин в течение 30 мин.

Влияние добавки оксида кальция к метаванадату марганца на его растворимость в серной кислоте представлено в табл. 3. Полученные данные свидетельствуют о повышении растворимости метаванадата марганца с увеличением добавки СаО. Наибольший процент перехода  $V_2O_5$  в раствор достигается выщелачиванием образцов в 4%-ной  $H_2SO_4$ .

Как видно из табл. 4, растворимость пированадата марганца  $Mn_2V_2O_7$  при добавлении к нему 5—6% СаО при исследуемых концентрациях серной кислоты выше, чем с добавками 6—10 мас.% СаО. Наибольший процент перехода  $V_2O_5$  из пированадата марганца в раствор серной кислоты с рН = 2,5 достигается при 5 мас.% СаО и составляет 79,38%. Необходимо отметить, что достаточна обработка 1%-ным раствором  $H_2SO_4$ , чтобы перевести практически весь  $V_2O_5$  в раствор при растворении пированадата марганца с добавками оксида кальция. Изучение

образования взаимных твердых растворов на основе ванадатов кальция и марганца приведено во многих работах [45; 46].

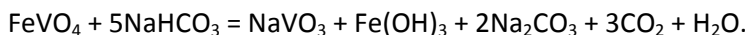
Зависимости степени извлечения ванадия из метаванадатов кальция, марганца и твердых растворов на их основе от времени при pH = 0; 1,0; 1,8; 2,6; 3,5 и температуре 20°C представлены на рис. 21 [46]. Видно, что при увеличении значения pH от 0 до 3,5 и концентрации марганца в составе твердого раствора происходит снижение степени перехода ванадия в раствор. При pH = 0,0 и 1,0 переход ванадия в раствор практически полностью заканчивается за время опыта (рис. 21, а, б).

Из рис. 21, в, г, следует, что при pH = 1,8 и 2,6 из твердого раствора на основе метаванадата кальция извлечение ванадия в раствор серной кислоты больше, чем из метаванадата кальция.

**Составы системы  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{—Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{—Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ .** Взаимодействие с растворами серной кислоты составов системы  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{—Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{—Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$  [47] иллюстрирует рис. 22. На полученной математической модели приведены изолинии извлечения ванадия из составов этой системы.

**Ванадаты железа.** Ортованадат железа  $\text{FeVO}_4$  практически не взаимодействует с раствором серной кислоты и гидроксида натрия (рис. 23) — при 20°C и pH = 1 в раствор переходит не более 1% ванадия. Пированадат железа  $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$  взаимодействует более активно — при тех же условиях в раствор переходит до 25% ванадия [33].

При обработке ортованадата железа раствором  $\text{NaHCO}_3$ , по данным [48], происходит взаимодействие по реакции



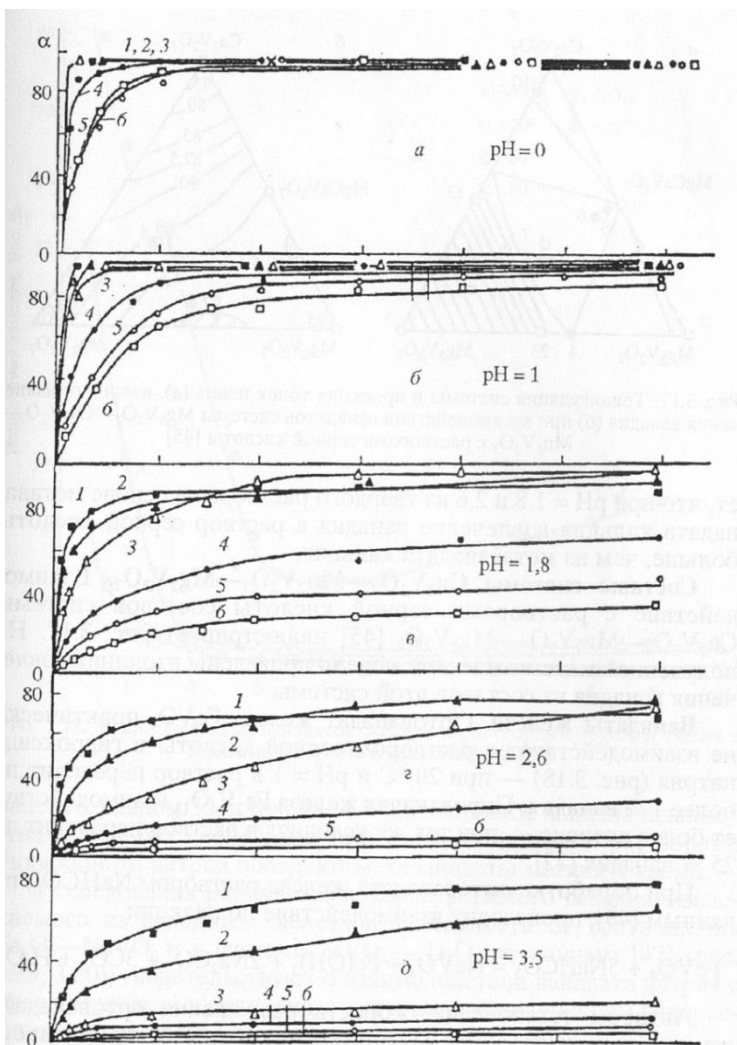


Автором установлена скорость разложения ортованадата железа (при температуре 95°C в течение 1 ч и избытке бикарбоната натрия и содовом эквиваленте 3) 0,00595 моль/(л·ч), что значительно меньше скорости разложения метаванадата кальция при тех же условиях (0,33 моль/(л·ч)). Разложение  $\text{FeVO}_4$  на 95—96,5% достигается только при 150... 170°C и содовом эквиваленте, равном 30, в течение 1 ч (автоклавное выщелачивание). Аналогичными свойствами при взаимодействии с растворами бикарбоната натрия обладают метаванадаты магния и хрома.

Таблица 4

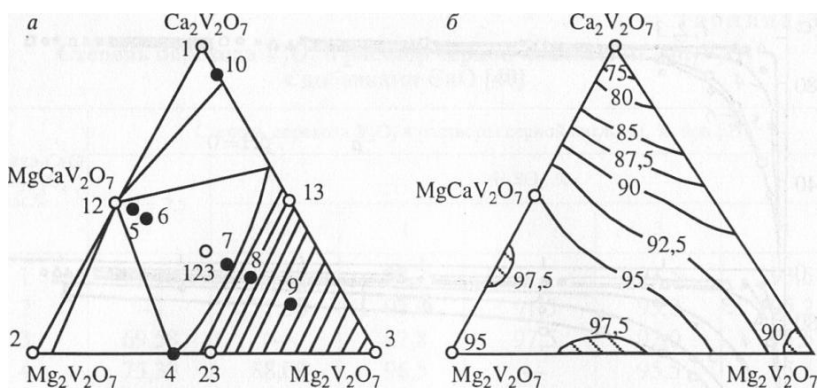
**Степень перехода  $\text{V}_2\text{O}_5$  в раствор серной кислоты из  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  с добавками  $\text{CaO}$  [44]**

Добавка $\text{CaO}$ к $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , мас. %	Степень перехода $\text{V}_2\text{O}_5$ в раствор серной кислоты, %, при pH					
	pH=2,5	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , %				
		0,5	1	2	3	4
1	57,98	71,82	97,7	–	93,5	93,5
2	–	71,50	97,0	91,5	95,8	95,2
3	69,58	–	97,8	97,5	92,0	95,5
4	75,39	88,09	96,5	–	95,5	95,5
5	79,38	89,01	96,5	98,0	97,0	96,3
6	74,38	–	95,5	90,5	97,5	96,3
7	–	79,89	95,5	97,5	95,5	95,5
8	65,11	78,29	91,0	97,0	95,5	96,9
9	–	–	–	96,0	95,5	93,8
10	–	74,43	–	90,6	93,24	–



**Рис. 21.** Изменение степени извлечения ванадия  $\alpha(\%)$  в раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при продолжительности  $\tau$  (ч) и  $t = 20^\circ$

Величина pH среды: а – 0, б – 1,0, в – 1,8, г – 2,6, д – 3,5.  
 Соединения: 1 –  $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ , 2 –  $\text{Ca}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}(\text{VO}_3)_2$ , 3 –  $\text{Ca}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}(\text{VO}_3)_2$ ,  
 4 –  $\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}(\text{VO}_3)_2$ , 5 –  $\text{Mn}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}(\text{VO}_3)_2$ , 6 –  $\text{Mn}(\text{VO}_3)_2$

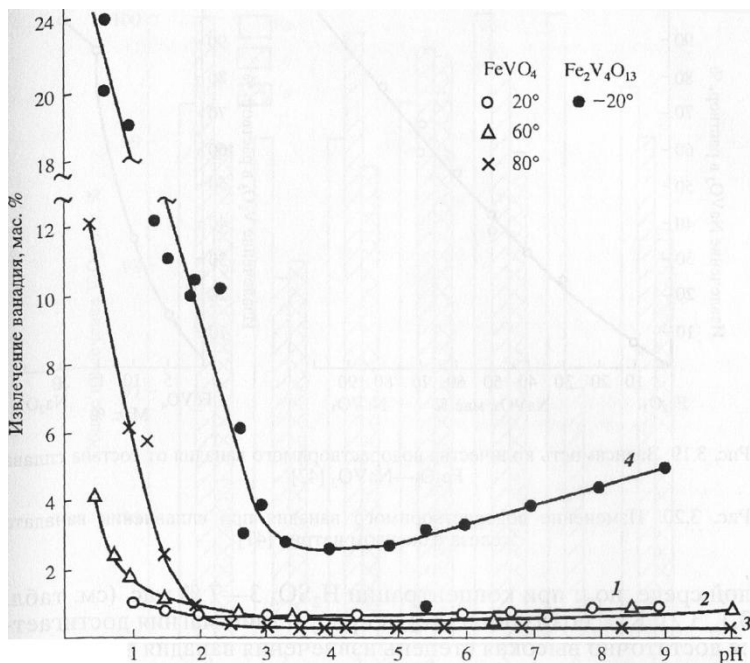


**Рис. 22.** Триангуляция системы и проекция точек плана (а), изолинии извлечения ванадия (б) при взаимодействии ванадатов системы  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ — $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ — $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  с растворами серной кислоты [47]

Исследования количества водорастворимого ванадия, извлекаемого из ванадатов железа в зависимости от соотношения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{NaVO}_3$  и в системе  $\text{FeVO}_4$ — $\text{Na}_2\text{O}$ , по данным [49] (рис. 24), свидетельствуют о взаимодействии ванадата натрия с оксидом железа и ортованадатов железа с получением водорастворимого ванадата натрия.

#### **Ванадаты и твердые растворы с участием ионов железа.**

Присутствие железа в соединениях и твердых растворах, образующихся в системе  $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{CaO}$ — $\text{MnO}$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , снижает извлечение ванадия в сернокислые растворы не только в слабокислой среде, но и при концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3—7% мас. (см. табл. 1, 2).



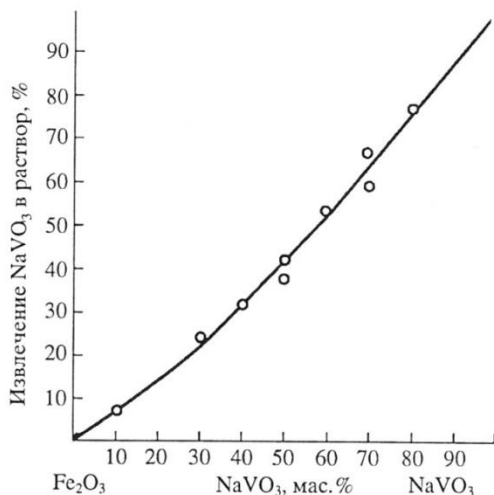
**Рис. 23.** Взаимодействие ванадатов железа с растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaOH}$  в зависимости от pH и температуры [33]

Как показано в [45], в присутствии магния достигается достаточно высокая степень извлечения ванадия в растворы 7%-ной серной кислоты (20 °С и отношении Т:Ж = 1:750) от 95,3 до 99,9% (рис. 26). Кроме того, отмечена зависимость перехода ванадия в раствор от способа охлаждения исходных образцов.

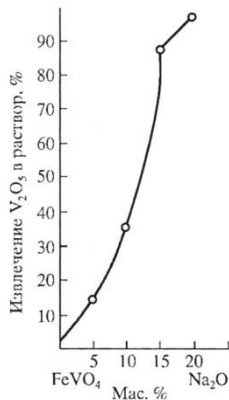
Ванадаты алюминия, хрома, а также соединение  $\text{FeCr}(\text{VO}_4)_2$  незначительно взаимодействуют с растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – переход ванадия даже в 7 %-ный раствор при 20°С не превышает 2,5% (см. табл. 1). Однако при кипячении из ванадатов хрома, железа, алюминия и титана переходит в раствор 40, 70, 100 и 100% ванадия соответственно (см. табл. 2).

**Ванадаты никеля.** Взаимодействие ванадатов никеля с водой, растворами  $H_2SO_4$  и карбоната натрия (концентрация последних 7%) изучено в [33; 38, 50]. Охлаждение образцов после их синтеза проводили в двух режимах — быстрый (30 град/мин) и медленный (3,3 град/мин).

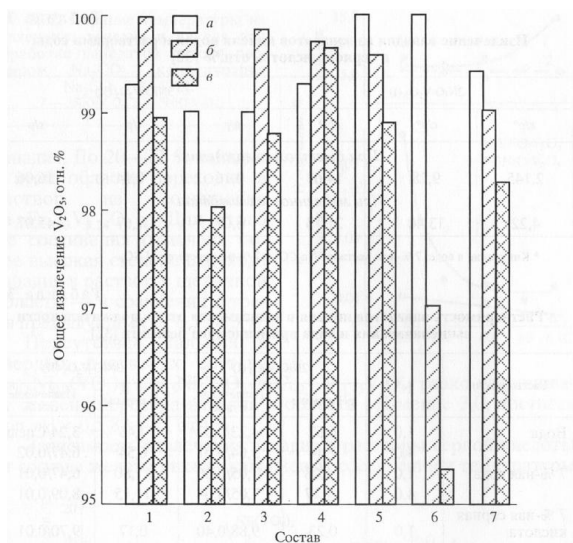
Результаты определения степени перехода ванадия в растворы (табл. 5) показывают, что при быстром охлаждении образцов (закалке) она выше у пированадата никеля в 1,5—2 раза, у ортованадата никеля в 7%-ном растворе  $H_2SO_4$  — в 2,8 раза, а в воде и растворе карбоната натрия — в несколько десятков раз (37—55). Зависимость растворимости ванадатов никеля при  $20^\circ C$  от продолжительности эксперимента и конечного pH в воде и 7%-ных растворах  $Na_2CO_3$  и  $H_2SO_4$  приведено в табл. 6. Данные показывают, что увеличение растворимости ванадатов никеля в растворы возможно достигнуть только при увеличении продолжительности обработки растворами 7%-ной  $H_2SO_4$ .



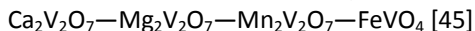
**Рис. 24.** Зависимость количества водорастворимого ванадия от состава сплава  $Fe_2O_3—NaVO_3$  [49]



**Рис. 25.** Изменение водорастворимого ванадия при сплавлении ванадата железа с оксидом натрия [49]



**Рис. 26.** Извлечение ванадия из образцов системы



- 1 –  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , 2 –  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , 3 –  $\text{MnCaV}_2\text{O}_7$ , 4 –  $\text{MnMgV}_2\text{O}_7$ ,  
 5 –  $\text{MnMg}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_7$ , 6 –  $\text{MnMg}_{0,5}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{0,09}\text{V}_{1,99}\text{O}_7$ , 7 – среднее по  
 всем составам; а – исходные образцы (твердофазный синтез),  
 б – медленное охлаждение расплава, в – закалка расплава

Таблица 5

**Извлечение ванадия из ванадатов никеля водой и растворами соды и серной кислоты, отн. % [38]**

2NiO·V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (I)			3NiO·V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (II)		
в/р*	с/р*	к/р*	в/р	с/р	к/р
<i>При быстром охлаждении</i>					
2,145	9,28	14,63	0,16	0,14	16,06
<i>При медленном охлаждении</i>					
4,22	13,40	21,73	6,07	7,67	45,07

\*Кипячение в воде, 7 %-ном растворе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 7 %-ном растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

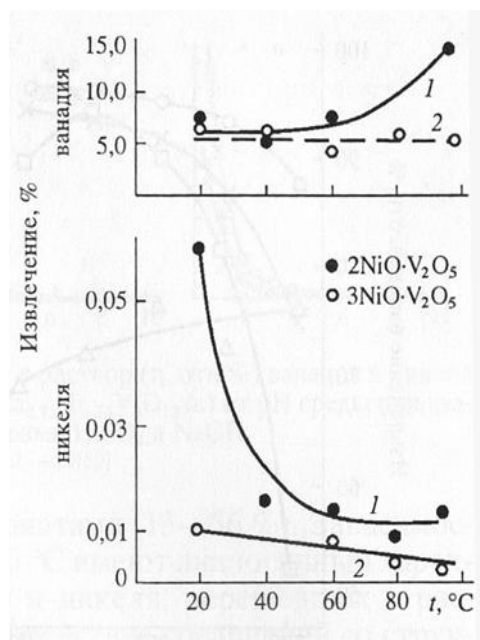
Таблица 6

**Растворимость ванадатов никеля в зависимости от продолжительности выщелачивания и вида применяемого реагента [38]**

Растворимость	τ, ч	2NiO·V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (I)		3NiO·V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (II)	
		pH пульпы	Извлечение, отн. %	pH пульпы	Извлечение, отн. %
Вода	1,0	6,62	4,23/0,01*	7,45	3,24/Следы*
	4,0	7,44	5,64/0,01	6,54	6,47/0,02
7 %-ная сода	1,0	11,08	7,05/0,06	11,80	6,47/0,01
	4,0	11,17	7,05/0,04	11,15	8,09/0,01
7 %-ная серная кислота	1,0	0,23	9,88/0,40	0,17	9,70/0,01
	4,0	0,18	19,74/1,07	0,19	16,17/0,65

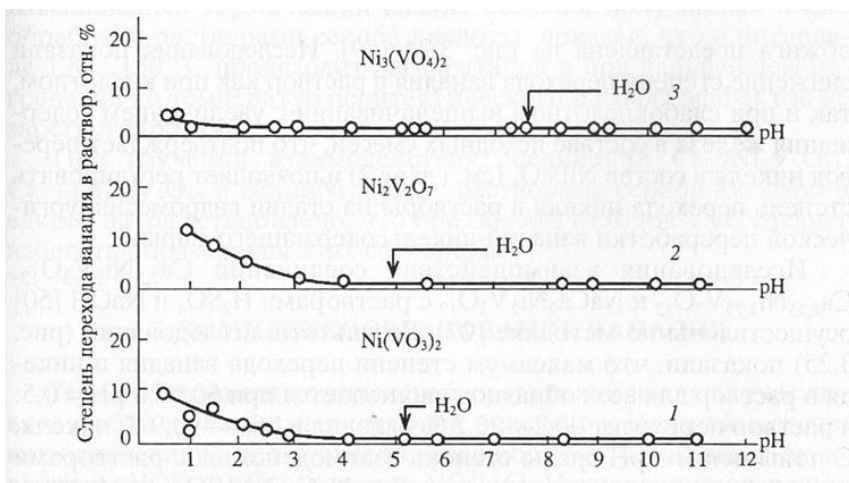
\*В числителе – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, в знаменателе NiO; Т:Ж = 1:400, t = 20°C

Из рис. 27 следует, что с увеличением температуры степень перехода ванадия в раствор из пированадата никеля достигает 15%, тогда как из ортованадата никеля она остается неизменной, т.е. растворимость пированадата никеля в растворе карбоната натрия выше, чем ортованадата никеля [38]. Зависимость взаимодействия ванадатов никеля с растворами серной кислоты и едкого натра от pH, показанная на рис. 28 [33], также говорит о низкой степени перехода ванадия в раствор.



**Рис. 27.** Влияние температуры на извлечение ванадия и никеля при обработке ванадатов никеля раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (концентрация  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  7%) [38]: 1 —  $2\text{NiO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ ; 2 —  $3\text{NiO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$



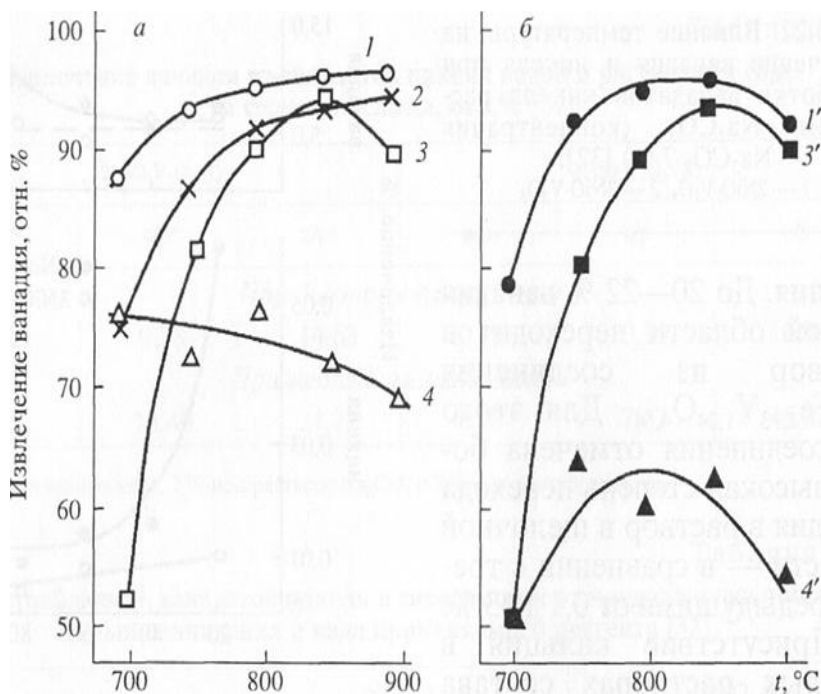


**Рис. 28.** Зависимость степени перехода ванадия в растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaOH}$  от величины pH ( $x = 0,5$  ч,  $t = 60^\circ\text{C}$ ). Т:Ж = 1:8.  
1 —  $\text{Ni}(\text{VO}_3)_2$ ; 2 —  $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ; 3 —  $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$  [33]

**Сложные ванадаты никеля, железа, кальция.** Исследование взаимодействия ванадатов никеля и железа с растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaOH}$  показало, что в области  $\text{pH} < 3$  из соединений  $\text{Ni}_2\text{FeV}_3\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ni}_2\text{FeVO}_6$  и  $\text{Ni}_{2,85}\text{Fe}_{0,15}\text{V}_{2,15}\text{O}_{8,45}$  [51] переходит в раствор менее 5% ванадия. До 20—22% ванадия в этой области переходит в раствор из соединения  $\text{Ni}_{27}\text{Fe}_{1,73}\text{V}_{1,24}\text{O}_{4,54}$ . Для этого же соединения отмечена более высокая степень перехода ванадия в раствор в щелочной области — в сравнении с тремя предыдущими от 0,1 до 3%. Присутствие кальция в твердых растворах состава  $\text{Ca}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}(\text{VO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}_{2,5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Ca}_{2,75}\text{Ni}_{1,75}\text{V}_3\text{O}_{12}$  резко увеличивает степень перехода ванадия в области pH менее 3,0, достигая при  $\text{pH} = 0,5$ ; 82—91 отн.%.

Зависимость извлечения ванадия в растворы серной кислоты от состава железо-никель-кальциевых соединений и температуры обжига представлена на рис. 29 [51]. Исследования показали снижение степени перехода ванадия в раствор как при кислотном, так и при слабокислотном выщелачивании с увеличением содержания железа в составе исходных смесей, что подтверждает перевод никеля в состав  $\text{NiFeO}_4$  и позволяет регулировать степень перехода никеля в растворы на стадии гидрометаллургической переработки ванадий-никельсодержащего сырья.

Исследования взаимодействия соединений  $\text{Ca}_{2,5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Ca}_{2,75}\text{Ni}_{1,75}\text{V}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{NaCa}_2\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$  с растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaOH}$  [52] осуществлены по методике [33]. Результаты исследований (рис. 30) показали, что максимум степени перехода ванадия и никеля в раствор для всех образцов наблюдается при  $60^\circ\text{C}$  и  $\text{pH} = 0,5$ : в раствор переходит 90,2—93,2% ванадия и 86,4—90,9% никеля. С повышением  $\text{pH}$  среды степень взаимодействия с растворами серной кислоты резко снижается. Для  $\text{NaCa}_2\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ , по данным [52], при  $\text{pH} = 1,0—2,0$  отмечена более высокая степень взаимодействия с растворами серной кислоты (57—89%) в сравнении с кальций-никель-ванадиевыми гранатами (13—56%). Зависимости степени взаимодействия при  $20^\circ\text{C}$  имеют аналогичный характер, однако количество ванадия и никеля, перешедших в раствор, не превышает 51%. Взаимодействие соединений со структурой граната со щелочными растворами не отмечено. После обработки растворами серной кислоты, по данным рентгенофазового анализа, твердая фаза состоит из исходных соединений и двухводного сульфата кальция, при обработке нейтральными и щелочными растворами — только из исходных соединений. Комплексный термический анализ осадков, полученных после обработки растворами серной кислоты, показал, что в интервале  $120... 130^\circ\text{C}$  происходит дегидратация, и при дальнейшем нагревании до температур перитектического распада эффектов не зарегистрировано.

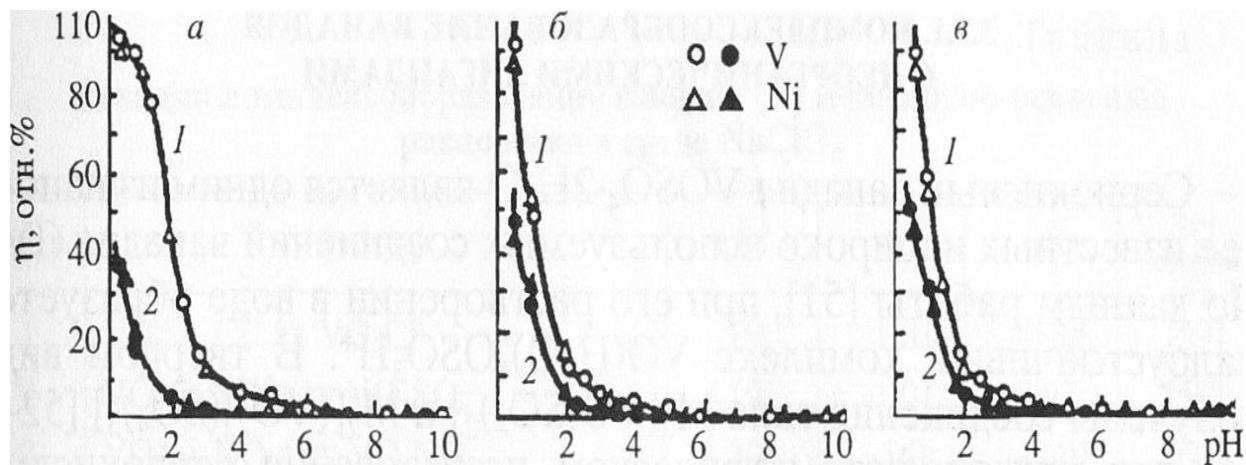


**Рис. 29.** Зависимости извлечения ванадия в растворы  $H_2SO_4$  от температуры обжига смесей  $Fe_xNi_{1-x}V_2O_4 + 2CaCO_3$  [51]:

*a* — 1—4 — кислотное выщелачивание 5%  $H_2SO_4$ , 10 мин,  $t = 20^\circ C$ ; Т:Ж = 1:1000 при перемешивании;

*б* — 1', 3', 4' — слабокислотное выщелачивание, pH = 2,5, 30 мин,  $l = 60...65^\circ C$ ; Т:Ж = 1:1000, при перемешивании; *x*: 1, 1' — 1; 2 — 0,75; 3, 3' — 0,4; 4, 4' — 0

При изучении взаимодействия соединений  $Ca_{2,5}Ni_2V_3O_{12}$ ,  $Ca_{2,75}Ni_{1,75}V_3O_{12}$  и  $NaCa_2Ni_2V_3O_{12}$  с растворами серной кислоты и едкого натра установлено, что при обжиге отходов ТЭС следует избегать образования этих соединений.



**Рис. 30.** Зависимости степени перехода в раствор ( $\eta$ , отн.%) ванадия и никеля из  $\text{NaCa}_2\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$  (а),  $\text{Ca}_{2,5}\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$  (б) и  $\text{Ca}_{2,75}\text{Ni}_{1,75}\text{V}_3\text{O}_{12}$  (в) от pH среды при взаимодействии с растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaOH}$ .  
 $t$ , °C: 1 — 60, 2 — 20 [52]

## **Глава 4. Выделение соединений ванадия из растворов**

### **4.1. Основные равновесия ванадат – ионов**

При подкислении растворов ванадатов щелочных или щелочно-земельных металлов минеральными кислотами до слабокислой среды и последующем нагревании ванадий почти полностью выпадает в виде красно-бурого осадка. Гидролитическое осаждение его протекает в слабокислой среде с образованием твердой фазы, в состав которой входят все примеси, имеющиеся в исходном растворе, при изменении ионного состояния ванадия и pH раствора. Осадок, получаемый в производственных условиях при переработке с кальций- и натрийсодержащими добавками, содержит всегда 8—10% ионов марганца, кальция, натрия, фосфора и других элементов и известен как техническая пятиокись ванадия [53; 54]. В щелочной или нейтральной средах в растворах для подкисления могут быть использованы минеральные кислоты — серная, соляная, азотная. Для нейтрализации сильно кислых растворов используют, как правило, соду [54] в целях получения более чистой пятиокиси ванадия, осаждение проводят в присутствии аммонийных соединений [55].

В общем виде условия гидролитического осаждения ванадия сводятся к следующему [56]:

1. Осаждение ванадия возможно из различных по концентрации ванадия растворов с использованием любой минеральной кислоты.

2. Необходимая кислотность раствора определяется концентрацией ванадия в растворе, например, оптимальные условия

выделения ванадия из растворов, содержащих 20 г/л  $V_2O_5$ , лежат в пределах 0,05—0,14  $H^1$  при 5 г/л — 0,005—0,07  $H$  и при 2 г/л — 0,02—0,03  $H$ .

3. Вне пределов оптимальной кислотности растворов ванадий выпадает не полностью.

4. С ростом температуры скорость выпадения ванадия увеличивается.

Авторы рассматривают процесс осаждения как результат образования плохо растворимой ванадиевой кислоты и указывают на величину рН раствора как на основной фактор, определяющий выпадение ванадиевой кислоты в осадок. Растворы ванадия, имеющие величину рН не более 1,2, обладают буферными свойствами и при осаждении ванадия рН таких растворов не меняется, если же рН растворов больше указанной величины, то для поддержания постоянства значения рН во время осаждения требуется добавлять кислоту. Составить цельную картину гидролиза ванадия на основе литературных данных чрезвычайно трудно, так как большинство исследований касалось состава лишь отдельных ионов и выполнено в самых различных условиях в отношении ионной силы растворов, природы «нейтральных» ионов, общей концентрации ванадия и т.д.

В табл. 7 приведены наиболее достоверные, по мнению А.А. Ивакина, значения констант равновесия реакций взаимопревращения ионных форм ванадия (V) в водных растворах. Развитие представлений об ионном состоянии ванадия в зависимости от рН среды и его концентрации по данным [18—20] приведено на диаграммах состояния ванадия (см. рис. 8). об ионном состоянии ванадия (V) в водных растворах. Трудность составления таких диаграмм заключается в том, что константы равновесия отдельных реакций взаимопревращения ионных форм определены при различных условиях и, чтобы ох-

---

<sup>1</sup>  $H = H^+ / VO_3^-$  — степень подкисления растворов — отношение количества грамм-эквивалентов кислоты, добавленных на грамм-ион метаванадата.

ватить весь диапазон pH, приходится использовать значения констант равновесия, полученных при ионных силах 0,5—3,0 (см. табл. 7). В целом, однако, такие диаграммы верно отражают распределение ионных форм и могут быть использованы для оценки состава ванадийсодержащих растворов при условии отсутствия в них соединений, образующих с ванадием устойчивые комплексы.

Общее содержание ванадия в растворе определяется выражением:

$$C_v = [\text{VO}_2^+] + [\text{HVO}_3] + [\text{VO}_3^-] + 10([\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}] + [\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}] + [\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}]) + 4[\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}] + [\text{HVO}_4^{2-}] + 2[\text{V}_2\text{O}_7^{4-}] + [\text{VO}_4^{3-}] \quad (1).$$

Так как в различных интервалах pH преобладают определённые ионные формы, а концентрации других исчезающе малы, то выражение (1) целесообразно расчленить на три части для областей pH:

0–7

$$C_v = [\text{VO}_2^+] + [\text{HVO}_3] + [\text{VO}_3^-] + 10([\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}] + [\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}] + [\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}]) + 4[\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}] \quad (2);$$

7–10

$$C_v = [\text{VO}_3^-] + 4[\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}] + [\text{HVO}_4^{2-}] + 2[\text{V}_2\text{O}_7^{4-}] \quad (3);$$

10–14

$$C_v = [\text{HVO}_4^{2-}] + 2[\text{V}_2\text{O}_7^{4-}] + [\text{VO}_4^{3-}] \quad (4).$$

Выразив члены трех последних уравнений соответственно через  $[\text{VO}_2^+]$ ,  $[\text{VO}_3^-]$  и  $[\text{VO}_4^{3-}]$ , получим

$$C_v = \left(1 + \frac{K_{10}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_9 \cdot K_{10}}{[\text{H}^+]^2}\right) [\text{VO}_2^+] + \frac{4K_4(K_9 \cdot K_{10})^4}{[\text{H}^+]^8} [\text{VO}_2^+]^4 + \frac{10K_7}{[\text{H}^+]^{14}} [\text{VO}_2^+]^{10} \left(1 + \frac{K_6}{[\text{H}^+]} + \frac{K_5 \cdot K_6}{[\text{H}^+]^2}\right) \quad (5);$$

$$C_v = \left(1 + \frac{K_3^- \cdot K_4^4}{[\text{H}^+]}\right) [\text{VO}_3^-] + \frac{2K_2 \cdot K_3^{-2} \cdot K_4^2}{[\text{H}^+]^2} [\text{VO}_3^-]^4; \quad (6);$$

$$C_v = (K_1[\text{H}^+] + 1) [\text{VO}_4^{3-}] + 2K_2K_1^2 [\text{H}^+]^2 [\text{VO}_4^{3-}]^2 \quad (7).$$

После подстановки численных значений констант равновесия (см. табл. 10), задаваясь значениями  $[\text{H}^+]$ , можно вычислить величины  $[\text{VO}_2^+]$ ,  $[\text{VO}_3^-]$  и  $[\text{VO}_4^{3-}]$  и рассчитать концентрации ионных форм.

Таблица 7

## Равновесия ванадат-иона

№ реакции	Реакция	t, °C	μ	Среда	logK
1	$\text{VO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HVO}_4^{2-}$	25	3,0	NaClO <sub>4</sub>	12,99
		25	0,5	NaCl	13,62
		20	0,1	NaClO <sub>4</sub>	13,50
2	$2\text{HVO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{V}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O}$	25	3,0	NaClO <sub>4</sub>	1,68
3	$\text{HVO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow 1/4\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + \text{H}_2\text{O}$	20	2,0	NaClO <sub>4</sub>	10,15
4	$4\text{VO}_3^- \leftrightarrow \text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$	20	3,0	NaClO <sub>4</sub>	11,16
		25	3,0	NaClO <sub>4</sub>	10,86
		20	3,0	NaCl	10,65
		20	1,0	NaCl	10,41
		20	0,5	NaCl	10,24
5	$\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-} \leftrightarrow \text{V}_{10}\text{O}_{28}^{5-} + \text{H}^+$	25	1,0	NaClO <sub>4</sub>	-5,8±0,1
		20	1,0	NaClO <sub>4</sub>	-6,06
		20	1,0	KCl	-5,55
6	$\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{24}^{4-} \leftrightarrow \text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-} + \text{H}^+$	25	3,0	NaClO <sub>4</sub>	-3,5±0,3
		25	1,0	NaClO <sub>4</sub>	-3,6±0,3
		20	1,0	KCl	-3,14
7	$10\text{VO}_2^+ + 8\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-} + 14\text{H}^+$	25	3,0	NaClO <sub>4</sub>	-5,5±0,15
		25	1,0	NaClO <sub>4</sub>	-6,75
8	$\text{HVO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{VO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	25	0,5	NaCl	7,7
9	$\text{HVO}_3 \leftrightarrow \text{VO}_3^- + \text{H}^+$	25	0,5	NaCl	-3,3
		25	0,5	NaClO <sub>4</sub>	-3,78
10	$\text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HVO}_3 + \text{H}^+$	25	0,5	NaCl	-3,3
		25	0,5	NaClO <sub>4</sub>	-3,2
11	$\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	100	0,02- 0,1	NaClO <sub>4</sub>	-1,632



На рис. 31 приведена рассчитанная и описанная способом А.А. Ивакина диаграмма ионного состояния ванадия (V). Сплошные линии ограничивают участки, где доля данной формы составляет 50%; на заштрихованных участках равновесные формы находятся в различных соотношениях; белые поля — области преимущественного (70% и более) существования отдельных ионов; пунктиром выделена область, в которой доля тримера в соответствии с величиной  $K_b$  достигает максимального значения (20%).

Несколько иной подход к расчету констант равновесия ионов V(V) в водных растворах приведен в [21]: все уравнения равновесных реакций, приведенные в порядке возрастания величины  $B = H^+/VO_4^{3+}$ , в пределах от 1 до 6, характеризующей затраты эквивалентов кислоты на превращение ортованадат-иона в ион, получаемый по соответствующей равновесной реакции. На основании этих расчетов авторы также приводят номограмму состояния ионов V(V) в водных растворах в зависимости от pH и  $\lg C_V$ . В зависимости от pH могут быть получены ванадаты различного состава вплоть до гидратированной пятиокиси ванадия.

Рассмотрим образование гидратированной пятиокиси ванадия и поливанадатов щелочных и щелочно-земельных элементов, так как ванадаты этих элементов особенно важны в практическом отношении.

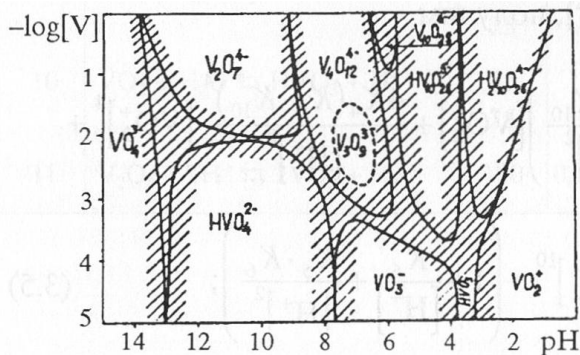
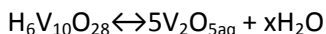


Рис. 31. Диаграмма состояния ванадия (V) в водных растворах в зависимости от pH и  $-\log[V]$

## 4.2. Гидратированная пятиокись ванадия

Растворы пятиокиси ванадия в воде имеют кислую реакцию, что указывает на существование достаточно сильной ванадиевой кислоты.

Декаванадиевая кислота плохо растворима: уже 0,002 М растворы ее неустойчивы, и вследствие реакции



в них возникают коллоидные частицы гидрата пятиокиси ванадия.

Состояние равновесия устанавливается приблизительно через 800 ч [57]. В [58] это явление рассматривается как процесс полимеризации, кинетика которого описывается уравнением второго порядка. В природе гидратированная пятиокись ванадия встречается в виде минерала алоита  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Растворимость пятиокиси ванадия в воде при комнатной температуре составляет 0,04—0,18 мас.%. Растворимость пятиокиси ванадия в кислотах описывается уравнением реакции (11) в табл. 7, константа равновесия которой  $K^{1/2}$ , согласно [57], при 100°C в 0,02—0,1 N хлорной кислоте равна 0,136.

Пятиокись ванадия легко образует коллоидные растворы, которые могут быть получены методом пептизации, гидролизом третиамилового эфира ортованадиевой кислоты, с помощью катионообменной смолы и путем непосредственного взаимодействия расплавленной  $\text{V}_2\text{O}_5$  с водой.

При уточнении химической природы гидратированной пятиокиси ванадия [59; 60], согласно данным термического анализа (рис. 32) и изучения спектров ПМР, показано, что потеря воды  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$  происходит в три этапа. Сделано заключение о том, что молекулы воды выделяются в температурном интервале

25...240°C. Последний этап дегидратации (240...320°C) связан с удалением сравнительно изолированных протонов. Таким образом, исследуемые продукты гидролитического осаждения ванадия (V) содержат, помимо молекул кристаллизационной воды, определенное количество ионов водорода, часть из которых образует трехспиновые системы с молекулами H<sub>2</sub>O. Это обстоятельство, а также полученные ранее данные [31] позволили считать рассматриваемые соединения гидратированной поливанадиевой кислотой, состав которой описан формулой H<sub>2</sub>V<sub>12</sub>O<sub>31</sub>·nH<sub>2</sub>O (для исходных образцов H<sub>2</sub>V<sub>12</sub>O<sub>31</sub>·10H<sub>2</sub>O).

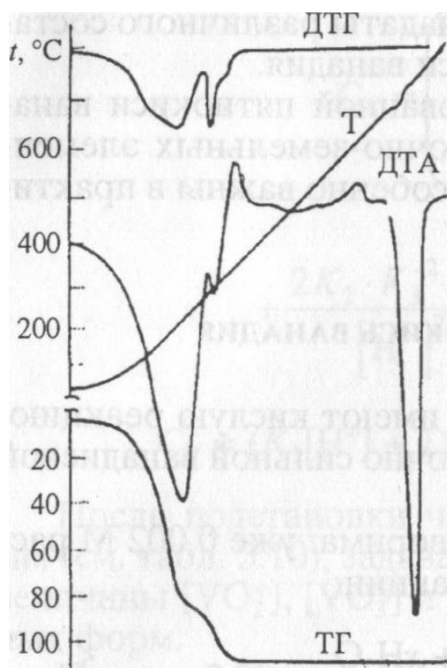
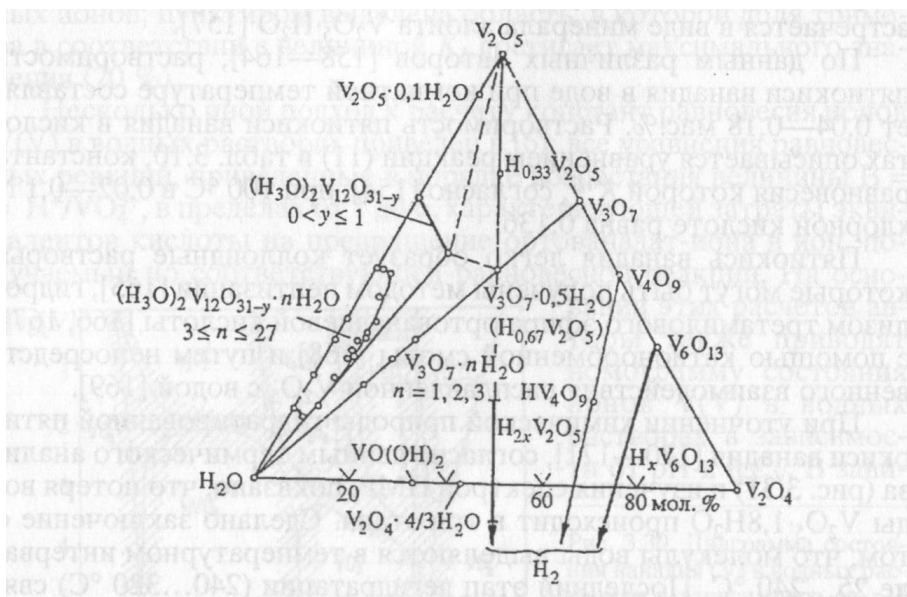


Рис. 32. Девригатограмма V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·1,8H<sub>2</sub>O



**Рис. 33.** Фазовый состав системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_4$  [61]

Авторы [61] построили диаграмму фазовых соотношений системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_4$  для обычных давлений паров воды (рис. 33). Гидратированные оксиды ванадия  $\text{V}_2\text{O}_{5,6} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (поливанадиевая кислота  $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31,6} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), представленные на диаграмме, образуются по золь-гель-технологии. При взаимодействии оксида ванадия (V) с водой в растворе образуется декаванадиевая кислота  $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ , которая при нагревании переходит в золь, гель и ксерогель общей формулы  $\text{V}_2\text{O}_{5,6} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $1 < n < 5$ ). Данное соединение устойчиво при нормальных условиях, а вблизи  $180^\circ\text{C}$  переходит в гидрат состава  $\text{V}_2\text{O}_{5,6} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , и в интервале  $180 \dots 290^\circ\text{C}$  в результате дальнейшей дегидратации образуется фаза  $\text{V}_2\text{O}_{5,6} \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ . Выше  $290^\circ\text{C}$  происходит полное разрушение структуры ксерогеля.

### 4.3. Гидратированные поливанадаты щелочных, щелочноземельных металлов и аммония

После установления факта существования ванадия (V) в слабокислых растворах в форме декаванадат-иона концепцию декаванадата широко использовали для объяснения химической природы осадков, выпадающих из слабокислых растворов ( $\text{pH} = 1-4$ ). Согласно [62], осадки с соотношением  $\text{M}_2\text{O}:\text{V}_2\text{O}_5 = 0,3:1$  и ниже являются смешанными декаванадатами оксованадия и щелочного металла, например  $(0,33:1) \text{M}_4(\text{VO}_2)_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ ,  $(0,25:1) \text{M}_3(\text{VO}_2)_2\text{HV}_{10}\text{O}_{28}$ . Этот взгляд был распространен на продукты гидролитического осаждения ванадия, однако, согласно [63], их следует рассматривать как производные пентаванадиевой кислоты, например  $\text{NaHVO}_2\text{V}_5\text{O}_{14} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2(\text{VO}_2)\text{V}_5\text{O}_{14} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

В системе  $(\text{NH}_4)_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ , согласно [64], существует безводный гексаванадат  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ , однако, по данным [65], устойчивы кристаллогидраты  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_4\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . Щелочные металлы – калий, рубидий и цезий также образуют безводные гексаванадаты  $\text{M}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$  [64; 66]. Все эти соединения в достаточной мере исследованы, данные по их свойствам, структуре, условиям образования и синтезу обобщены в работе [31].

Сведения о гидратированных поливанадатах щелочноземельных металлов немногочисленны, описаны соединения с отношением  $\text{V}_2\text{O}_5:\text{MO}$  7:6; 4:3; 3:2; 7:4; 2:1; 7:3; 3:1, как и в случае щелочных металлов, по-видимому, не все из этих соотношений отвечают индивидуальным соединениям.

Согласно многочисленным исследованиям, в слабокислых растворах ( $\text{pH} = 4-6$ ) щелочно-земельные металлы образуют декаванадаты  $\text{M}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , однако, по [67], в этих условиях кристаллизуются гексаванадаты кальция и стронция  $\text{M}_2\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

По данным [68], в системах  $M(\text{VO}_3)_2-\text{V}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ , где  $M = \text{Mg}$  и  $\text{Ca}$ , равновесными фазами являются декаванадаты, поливанадаты переменного состава и пятиокись ванадия. Как следует из [69], в кислых ( $\text{pH} = 1-2$ ) растворах «выпадают темно-коричневые осадки так называемой гидратированной пятиокиси ванадия». В работе [70] указано на образование гексаванадатов магния, кальция и бария состава  $M\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , индивидуальность которых подтверждена ИК-спектроскопическими исследованиями. Представления о химических реакциях, лежащих в основе процесса гидролиза, в натрийсодержащих растворах иллюстрирует табл. 8.

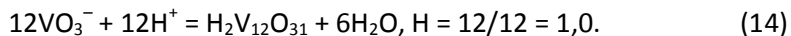
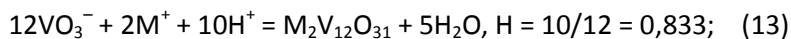
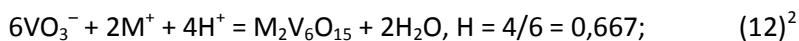
Таблица 8

**Реакции гидролитического осаждения ванадия**

Реакция	Расход кислоты экв/г-ат	Соотношение в осадке Na/V, ат/ат
$\text{NaVO}_3 + \text{H}^+ = 1/2\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$	1,0	0
$6\text{NaVO}_3 + 3\text{H}^+ = \text{Na}_3\text{HV}_6\text{O}_{17} + 3\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$	0,5	0,5
$6\text{NaVO}_3 + 4\text{H}^+ = \text{Na}_2\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17} + 4\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$	0,667	0,333
$6\text{NaVO}_3 + 6\text{H}^+ = \text{H}_4\text{V}_6\text{O}_{17} + 6\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$	1,0	0
$6\text{NaVO}_3 + 5\text{H}^+ = \text{Na}_2\text{HVO}_2\text{V}_5\text{O}_{14} + 5\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$	0,833	0,167

Как видно, расход кислоты и состав продуктов гидролиза, по данным различных авторов, колеблется в широких пределах. Отсутствие определенного представления о химических процессах, лежащих в основе гидролиза, не позволяет управлять ходом осаждения ванадия, в частности, при практическом осуществлении гидролиза остается неясным способ дозирования реагентов. Поэтому рекомендуемая и используемая на практике процедура проведения гидролиза, основанная на доведении pH

исходного раствора до некоторой определенной величины, имеет весьма существенные недостатки. Во-первых, нельзя заранее рассчитать количество добавляемых реагентов; во-вторых, рН растворов в процессе гидролиза не остается постоянным; в-третьих, рекомендуемые величины рН колеблются в широких пределах — от 1,0 до 4,0; и, наконец, в-четвертых, показания рН-метров сильно зависят от концентрации и природы фонового электролита. Ясно, что на основе измерений рН нельзя добиться точного дозирования реагентов и полноты выделения ванадия в осадок. Чтобы получить более широкое представление о свойствах додекаванадатов и гексаванадатов А.А. Ивакиным с сотрудниками проведено систематическое исследование состава и природы твердых фаз, образующихся при подкислении до различной степени растворов метаванадатов щелочных металлов, путем изменения в широких пределах условий осаждения — исходных концентраций и соотношения компонентов, температуры и др. [59; 71]. Степень подкисления растворов в этих работах характеризовали отношением количества грамм-эквивалентов кислоты, добавленных на грамм-молекулу метаванадата  $H = H^+/VO_3^-$ , имея в виду образование гекса- и додекаванадатов в соответствии с уравнениями



Степень подкисления изменяли в широких пределах — от 0,5 до 3,0.

---

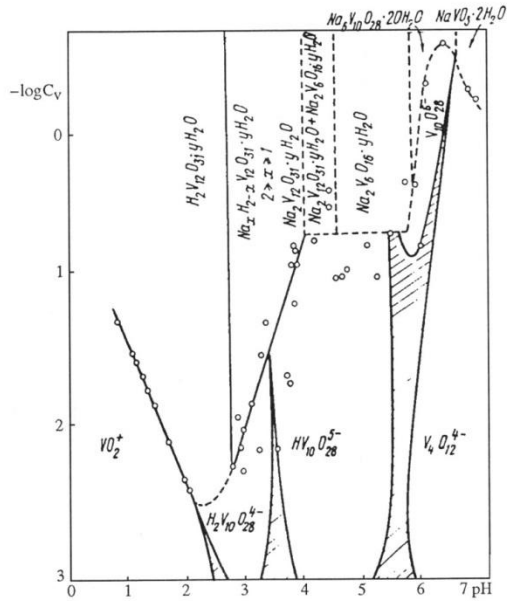
<sup>2</sup> Номера реакций продолжены согласно таблице 7.

На рис. 34 данные по растворимости в исследованных системах обобщены в виде диаграммы, показывающей зависимость концентрации ванадия и состава твердых фаз от pH растворов. Минимальная растворимость ванадия показана между pH = 2 и 2,8. Поливанадаты типа  $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{V}_{12}\text{O}_{31}$  существуют в довольно узком интервале pH — от 2,82 до 3,3—3,9, в котором наблюдается резкое увеличение растворимости в системе. Гексаванадат  $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  образуется при pH = 3,9—5,9, растворимость его мало зависит от величины pH.

Таким образом, в пределах pH = 2,82—5,9 показано существование двух типов наименее основных ванадатов натрия, которые следует рассматривать как производные поливанадиевых кислот  $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31}$  и  $\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ .

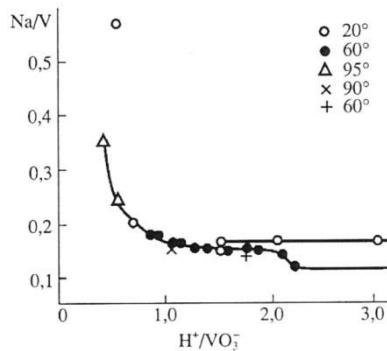
Зависимость отношения Na/V в осадках от степени подкисления и температуры приведена на рис. 35, а фазового состава продукта гидролиза — от концентрации ионов натрия, вводимого в составе NaCl и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (табл. 9). Видно, что с возрастанием концентрации ионов  $\text{Na}^+$  все большая часть осадка содержит гексаванадат натрия. Состав воздушно-сухих продуктов гидролиза в зависимости от концентрации  $\text{NaVO}_3$  степени подкисления раствора для системы  $\text{Na}_2\text{O}—\text{V}_2\text{O}_5—\text{H}_2\text{O}$  приведен в табл. 10. В свете этих данных для системы  $\text{Na}_2\text{O}—\text{V}_2\text{O}_5—\text{H}_2\text{O}$  продукты гидролиза с  $0,33 > \text{M/V} > 0,167$  представляют собой смеси гекса- и додекаванадатов, а с  $0,167 > \text{M/V} > 0$  — смеси додекаванадатов и додекаванадиевой кислоты. Чистые гексаванадаты натрия выпадают в области pH > 3,5. С понижением pH состав растворов и продуктов гидролиза изменяются.





**Рис. 34.** Состав твердых фаз в зависимости от рН по данным растворимости в системах  $\text{HClO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  [71].

Сплошные линии ниже кривой растворимости ограничивают участки, где поля данной ионной формы 50 и более процентов.



**Рис. 35.** Зависимость отношения  $\text{Na/V}$  в осадках от степени подкисления растворов и температуры [71]

Таблица 9

**Зависимость фазового состава продуктов гидролиза  
от концентрации ионов  $\text{Na}^+$**

$C_v$ г-ат/л	Среда	$[\text{Na}^+]$ , г-ион/л	Отношение $\text{Na}/V$ в растворе	Конечная концентрация $V_2O_5$ , г/л	Содержание, мол. %	
					$\text{Na}_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$	$\text{Na}_2V_6O_{16} \cdot nH_2O$
0,101	NaCl	0,101	1,0	0,073	100	0
0,101	NaCl	0,263	2,6	0,070	70	30
0,101	NaCl	0,525	5,2	0,057	80	20
0,101	NaCl	0,808	8,0	0,040	70	30
0,101	NaCl	1,515	15,0	0,106	55–65	35–45
0,101	$\text{NaSO}_4$	0,101	1,0	0,309	100	0
0,101	$\text{NaSO}_4$	0,263	2,6	1,590	100	0
0,101	$\text{NaSO}_4$	0,525	5,2	4,720	70	30
0,116	$\text{NaSO}_4$	0,928	8,0	0,210	0	100

Примечание.  $\text{H}^+/\text{VO}_3^-$ ,  $t = 90 \dots 95^\circ\text{C}$ , продолжительность 2 ч, данные ИКС.

Таблица 10

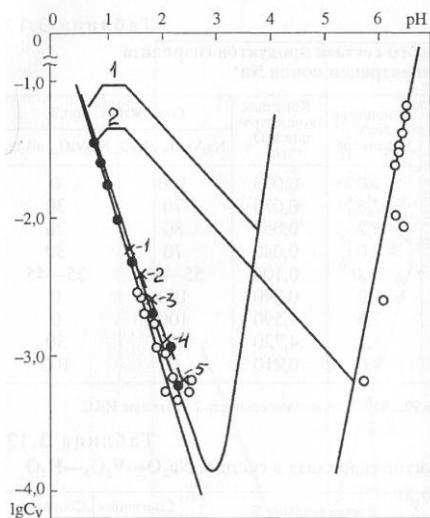
**Состав воздушно-сухих продуктов гидролиза в системе  
Na<sub>2</sub>O–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–H<sub>2</sub>O**

№	Степень подкисления раствора Н	Температура, °С	Состав осадков, %			Соотношение в осадках Na/V, ат/ат.	Соотношение в осадках H <sub>2</sub> O/V, моль/ат.
			V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O		
1	1,41	20	85,50	4,10	11,45	0,141:1	0,667:1
2	1,52	20	84,45	4,51	11,00	0,156:1	0,058:1
3	2,08	20	84,45	4,37	11,00	0,152:1	0,663:1
4	3,04	20	84,40	4,12	11,39	0,144:1	0,682:1
5	1,77	60	85,90	4,00	11,10	0,137:1	0,653:1
6	0,73	80	83,27	5,45	11,25	0,193:1	0,682:1
7	0,92	80	89,60	5,20	5,20	0,170:1	0,294:1
8	0,95	80	85,00	4,90	10,13	0,169:1	0,601:1
9	1,09	80	85,70	4,00	10,40	0,137:1	0,614:1
10	1,11	80	85,40	4,50	10,10	0,154:1	0,597:1
11	1,18	80	86,40	4,50	8,99	0,155:1	0,525:1
12	1,29	80	85,70	4,15	10,16	0,143:1	0,598:1
13	1,41	80	85,60	4,31	10,12	0,146:1	0,598:1
14	1,77	80	85,40	4,10	10,49	0,141:1	0,621:1
15	1,88	80	85,80	3,91	10,28	0,133:1	0,605:1
16	2,13	80	85,40	3,69	10,86	0,127:1	0,042:1
17	2,23	80	86,50	3,00	10,50	0,102:1	0,613:1
18	1,09	90	85,40	4,50	10,00	0,156:1	0,592:1
19	0,50	95	82,50	10,00	7,50	0,456:1	0,459:1
20	0,60	95	80,26	6,80	13,20	0,239:1	0,830:1
21	5,00	95	86,00	3,15	10,85	0,107:1	0,637:1

На рис. 36 показана зависимость растворимости додека- и гексаванадата натрия от рН и концентрации ионов Na<sup>+</sup>. При содержании метаванадата натрия 0,1–0,44 моль/л независимо от степени подкисления твердая фаза представляет собой практически чистый додекаванадат натрия или его смесь с додекаванадиевой кислотой. Это крупнодисперсный плотный хорошо отстаивающийся осадок темно-коричневого цвета. Естественно,

что при степенях подкисления, меньших чем 0,83, ванадий осаждается в той мере, в какой добавленной кислоты хватает для прохождения реакции. С возрастанием концентрации метаванадата требуется все большая степень подкисления раствора, чтобы предотвратить выпадение гексаванадата; при  $C_{\text{NaVO}_3} = 0,765$  моль/л чистый додекаванадат выделяется только из раствора с  $\text{H} > 1,1$ . Гексаванадат выделяется в виде тонкодисперсного объемистого осадка красно-кирпичного цвета, который почти не отстаивается и при  $C_{\text{NaVO}_3} = 0,3\text{--}0,4$  моль/л занимает весь объем раствора.

Приведенные в настоящем разделе данные не исчерпывают всего разнообразия условий, определяющих состав продуктов гидролиза. Они показывают сложность процессов образования поливанадатов и большое число факторов, влияющих на их состав. Среди них, однако, можно выделить главные: степень подкисления растворов и концентрация компонентов.



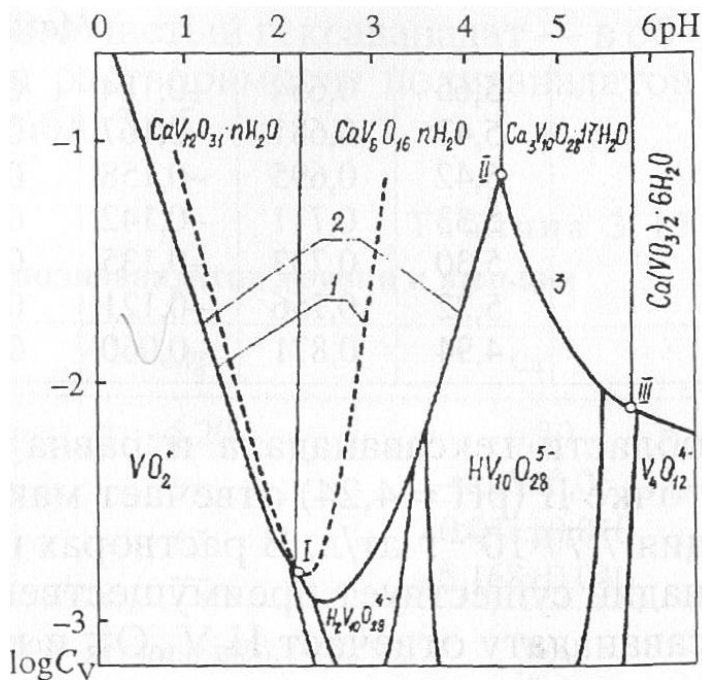
**Рис. 36.** Зависимость растворимости додека- (1) и гексаванадата (2) натрия от рН. Точки — экспериментальные данные, кривые рассчитаны по уравнениям (4.30) и (4.31) при  $\lg K_{(12)} = 6,43$ ,  $\lg K_{(6)} = -1,97$ . Изотонические точки при  $[\text{Na}^+]$ : 1 — 1,0; 2 — 0,6; 3 — 0,4; 4 — 0,2; 5 — 0,1 г-ион/л

Гидратированные ванадаты кальция и магния найдены в природе в виде минералов:  $\text{CaV}_2\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  — пинтадоит,  $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  — россит,  $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — метароссит,  $\text{CaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  — хеветит,  $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  — паскоит и  $\text{K}_2\text{Mg}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  — гуммерит.

Декаванадаты магния, кальция устойчивы, если pH растворов не превышает 4,5; в этой точке их растворимость достигает максимальной величины. В интервале pH = 4,5—3,0 в зависимости от щелочно-земельного металла существуют гексаванадаты, имеющие меньшую растворимость. В этом случае понижение pH растворов сопровождается резким уменьшением концентрации ванадия в растворах. Минимум его концентрации совпадает с началом области существования додекаванадатов. Дальнейшее понижение pH растворов вызывает рост концентрации ванадия в растворах.

При осаждении декаванадата кальция из подкисленных растворов отношение Ca/V в осадках и pH растворов в зависимости от степени подкисления проходит через максимум (табл. 11, рис. 37) и, как показывают данные ИК-спектроскопии, эти осадки представляют собой смеси додека- и гексаванадатов кальция. Чтобы установить взаимосвязь между составами жидкой и твердой фаз при образовании поливанадатов кальция, А.А. Ивакин с сотрудниками построили зависимость  $\log C_v = f(\text{pH})$ , на диаграмму нанесено распределение ионов ванадия (см. рис. 37). Сложная зависимость концентрации ванадия от величины pH при данных ионной силе и равновесной концентрации металла определяется растворимостью индивидуальных ванадатов. Кривые растворимости додека- и гексаванадатов кальция пересекаются в точке pH = 2,28, минимальная растворимость лежит в области гексаванадата и равна  $1,2 \cdot 10^{-3}$  г-ат/л; изотонической точке II (pH = 4,24) отвечает максимальная концентрация ванадия  $7,77 \cdot 10^{-2}$  г-ат/л. В растворах над осадком

додекаванадата ванадий существует преимущественно в форме катиона  $VO_2^+$ , гексаванадату отвечает  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$  и в области устойчивости декаванадата, помимо  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ , присутствует заметное количество  $V_4O_{12}^{4-}$ . Диаграмма  $\log C_V = f(pH)$  позволяет объяснить явления, наблюдаемые при подкислении растворов декаванадата кальция (см. табл. 11). Исследования и расчеты показали, что для перевода всего ванадия в форму  $VO_2^+$  требуемая степень подкисления (Н) превышает 3 (рис. 38, а). При  $pH = 2,75$  величина Н = 0,6, а доля ионов  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$  и  $H_2V_{10}O_{28}^{5-}$  составляет соответственно 0,87 и 0,13.



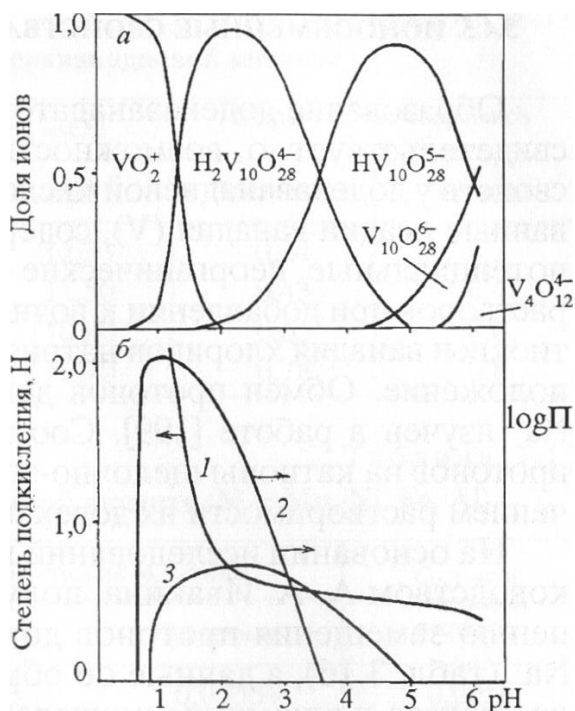
**Рис. 37.** Диаграмма  $\log C_V = f(pH)$  для поливанадатов кальция. Кривые растворимости: 1 — додека-, 2 — гекса-, 5 — декаванадата. I, II, III — изотонические точки

Таблица 11

**Состав растворов и осадков при осаждении поливанадатов  
щелочно-земельных элементов**

Н	pH	C <sub>v</sub> г-ат/л	lgC <sub>v</sub>	M/V <sub>ос</sub>	Твердая фаза
<i>Кальций</i>					
	5,72	0,272	-0,565	0,3	Ca <sub>3</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·17H <sub>2</sub> O
	5,53	0,292	-0,535	0,3	Ca <sub>3</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·17H <sub>2</sub> O
	5,49	0,354	-0,451	0,3	Ca <sub>3</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·17H <sub>2</sub> O
	5,30	0,399	-0,399	0,3	Ca <sub>3</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·17H <sub>2</sub> O
	5,04	0,440	-0,356	0,3	Ca <sub>3</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·17H <sub>2</sub> O
	4,87	0,481	-0,318	0,3	Ca <sub>3</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·17H <sub>2</sub> O
	4,80	0,522	-0,282	0,3	Ca <sub>3</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·17H <sub>2</sub> O
	4,51	0,597	-0,224	–	Ca <sub>3</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·17H <sub>2</sub> O, CaV <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ·nH <sub>2</sub> O
0,5	3,42	0,0056	-2,25	0,091	Ca <sub>3</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·17H <sub>2</sub> O, CaV <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ·nH <sub>2</sub> O
0,6	1,70	0,0076	-2,12	0,077	CaV <sub>12</sub> O <sub>31</sub> ·nH <sub>2</sub> O
0,63	4,60	0,462	–	–	Нет осадка
0,666	2,71	0,462	–	–	–
0,7	3,07	0,367	–	0,118	CaV <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ·nH <sub>2</sub> O+ CaV <sub>12</sub> O <sub>31</sub> ·nH <sub>2</sub> O
0,72	4,26	0,1435	-0,84	0,141	CaV <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ·nH <sub>2</sub> O
0,75	4,23	0,0577	-1,24	0,150	CaV <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ·nH <sub>2</sub> O
0,80	4,21	0,0479	-1,32	0,154	CaV <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ·nH <sub>2</sub> O
0,833	3,57	0,0071	-2,15	0,137	CaV <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ·nH <sub>2</sub> O+ CaV <sub>12</sub> O <sub>31</sub> ·nH <sub>2</sub> O
0,87	3,52	0,0039	-2,40	0,117	CaV <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ·nH <sub>2</sub> O+ CaV <sub>12</sub> O <sub>31</sub> ·nH <sub>2</sub> O
0,9	3,42	0,0062	-2,21	0,101	CaV <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ·nH <sub>2</sub> O+ CaV <sub>12</sub> O <sub>31</sub> ·nH <sub>2</sub> O
0,95	2,23	0,0015	-2,33	0,090	CaV <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ·nH <sub>2</sub> O+ CaV <sub>12</sub> O <sub>31</sub> ·nH <sub>2</sub> O
1,00	1,94	0,0035	-2,46	0,092	CaV <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ·nH <sub>2</sub> O+ CaV <sub>12</sub> O <sub>31</sub> ·nH <sub>2</sub> O
	1,64	0,0069	-2,16	0,088	CaV <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ·nH <sub>2</sub> O+ CaV <sub>12</sub> O <sub>31</sub> ·nH <sub>2</sub> O
	1,49	0,011	-1,96	0,085	CaV <sub>12</sub> O <sub>31</sub> ·nH <sub>2</sub> O
<i>Магний</i>					
	5,65	0,654	-0,184	0,3	Mg <sub>3</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·24H <sub>2</sub> O
	5,47	0,681	-0,167	0,3	Mg <sub>3</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·24H <sub>2</sub> O
	5,42	0,695	-0,158	0,3	Mg <sub>3</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·24H <sub>2</sub> O
	5,33	0,711	-0,142	0,3	Mg <sub>3</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·24H <sub>2</sub> O
	5,30	0,733	-0,135	0,3	Mg <sub>3</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·24H <sub>2</sub> O
	5,22	0,756	-0,121	0,3	Mg <sub>3</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·24H <sub>2</sub> O
	4,94	0,871	-0,060	0,3	Mg <sub>3</sub> V <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ·24H <sub>2</sub> O

Согласно рис. 38, б, при степенях подкисления, отвечающих реакциям образования додека- и гексаванадата (реакции 12 и 13), исходный раствор сильно пересыщен по отношению к обоим поливанадатам, поэтому выпадающие из таких растворов осадки, как правило, содержат оба поливанадата. Для достижения равновесия в этих условиях требуются длительные выдержки. Чистый додекаванадат кальция осаждается из достаточно кислых растворов при  $\text{pH} < 1,0$ , а чистый гексаванадат — в области  $\text{pH} > 3,5$ . Характеристики растворимости поливанадагов магния и кальция приведены в табл. 12.



**Рис. 38.** Ионный состав (а), степень подкисления (1), пересыщение по отношению к додека- (2) и гексаванадату (3) кальция в растворе с  $C_V = 0,1$ ;  $C_{Ca} = 0,333$  г-ат/л (б).

$$\Pi = [M^{2+}] [V_4O_{12}^{4-}]$$



**Характеристики растворимостей поливанадатов  
магния и кальция**

Константы равновесия	μ	Mg	Ca
log K <sub>12</sub> <sup>*</sup>	→0	-5,20	-6,30
	1,0	–	-4,00±0,05
log K <sub>6</sub>	1,0	–	0,041±0,040
log P <sub>10</sub>	1,0	–	-5,168±0,040

\*12 – додекованадаты, 6 – гексаванадаты, 10 – декаванадаты, t = 22°C.

#### **4.4. Ионообменные свойства додекаванадиевой кислоты**

Образование додекаванадатов с переменным отношением M/V свидетельствует о возможности существования ионообменных свойств у додекаванадиевой кислоты. В [72] указано на гидратированные осадки ванадия (V), содержащие щелочной металл, как на потенциальные неорганические ионообменники. Понижение pH растворов при добавлении к водной суспензии гидратированной пятиокси ванадия хлоридов натрия или калия подтвердило это предположение. Обмен протонов декаванадиевой кислоты на катион Na<sup>+</sup> изучен в работе [73]. Соответствующие данные для обмена протонов на катионы щелочноземельных металлов получены изучением растворимости их додекаванадатов в кислоте [74; 75].

На основании исследований и расчетов, выполненных под руководством А.А. Ивакина, получены препараты с заданной степенью замещения протонов додекаванадиевой кислоты ионами Na<sup>+</sup> (табл. 13), а данные об обмене H<sup>+</sup> на ионы марганца, никеля, железа и алюминия приведены в табл. 14.

Таблица 13

**Обмен  $H^+$ – $Na^+$  на додекаванадиевой кислоте**

№ п.п.	Состав воздушно-сухого препарата, мас.%			Степень заполнения ионов $H^+$ на $Na^+$	
	$V_2O_5$	$Na_2O$	$H_2O$	Полученная	Заданная
1	86,46	1,21	12,33	0,24	0,2
2	86,37	2,14	11,50	0,43	0,4
3	86,00	3,20	10,80	0,65	0,6
4	85,50	3,80	10,70	0,78	0,8

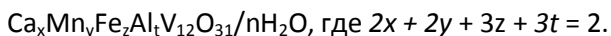
Таблица 14

**Обмен  $H^+$ – $M^{Z+}$  на додекаванадиевой кислоте ( $M=Mn, Ni, Fe, Al$ )**

M	M/V	Концентрация M, г-ат/л		$C_v$ , г-ат/л в конечном растворе
		Исходная	Конечная	
Mn	0,020	0,0083	0,00004	0,0058
	0,041	0,0171	0,00040	0,0100
	0,055	0,0231	0,00160	0,0138
Ni	0,020	0,0083	0,00003	0,0059
	0,041	0,0171	0,00031	0,0109
	0,0555	0,0231	0,00128	0,0132
Fe	0,083	0,0345	0,00792	0,0162
	0,0194	0,0074	–	0,0067
	0,0277	0,0105	–	0,0099
	0,0389	0,0148	–	0,0134
Al	0,0467	0,0178	–	0,0145
	0,0555	0,0211	–	0,0159
	0,0194	0,0081	0,00004	0,0085
	0,0277	0,0115	0,00004	0,0110
	0,0428	0,0178	0,00050	0,0146
	0,0550	0,0231	0,00480	0,0150

Полученные при полном или частичном замещении протонов додекаванадиевой кислоты продукты типа  $M_xH_{2-x}V_{12}O_{31}$  полностью идентичны соединениям с  $M/V < 0,167$ , осаждающимся при подкислении растворов  $NaVO_3$  (см. разд. 4.2). Обмен протонов на катионы различных металлов свидетельствует об электростатической природе их связи с ванадийкислородным каркасом, дает важные сведения о структуре додекаванадатов и позволяет количественно описать многоионный обмен на додекаванадиевой кислоте.

Наличие ионообменных свойств у додекаванадиевой кислоты позволило сделать вывод о том, что любой катион способен замещать ее протоны и образовывать додекаванадаты. При гидролитическом осаждении ванадия в промышленных условиях соосаждение катионов есть не что иное как образование сложного додекаванадата с катионами различных металлов, присутствующих в растворе. Действительно, техническая пятиокись ванадия, получаемая в ОАО «Ванадий-Тула», судя по ИК-спектру, полностью идентична ИК-спектрам додекаванадатов, и по химическому составу представляет собой смешанный додекаванадат, состав которого описывается формулой



В [76] показано получение поливанадатов таких элементов, как Mg, Ca, Sr, Ba,  $Ln^3$ , Sc, Y, Th, Zr, Hf, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd и Al. Эти ионы входят в иоливанадат вместо щелочных ионов при обработке поливанадата натрия. Содержание щелочи в поливанадате заменяется эквивалентным количеством обменных ионов, и продукт реакции обмена после подогрева будет содержать обменные элементы. Такая замена иногда может быть даже полезной. Например, содержание CaO удобно при переработке пятиокиси ванадия в феррованадий, поскольку в этом случае состав шихты все равно приходится добавлять известь.

---

<sup>3</sup> Ln — смесь из редкоземельных металлов.

**Обработка поливанадата натрия растворами  
обменных солей [76]**

Вещество	Серия опытов		Вещество	Серия опытов	
	1	2		1	2
Обменная соль	% Na <sub>2</sub> O в конечном продукте		Обменная соль	% Na <sub>2</sub> O в конечном продукте	
MgCl <sub>2</sub>	1,2	< 0,05	VCl <sub>3</sub>	1,5	0,15
CaCl <sub>2</sub>	1,3	< 0,03	CrCl <sub>3</sub>	0,9	< 0,05
SrCl <sub>2</sub>	1,2	< 0,03	MnSO <sub>4</sub>	1,6	< 0,05
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,2	< 0,02	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,66	< 0,03
LnCl <sub>3</sub>	0,45	< 0,02	CoSO <sub>4</sub>	1,15	0,03
Sc(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,61	< 0,05	NiCl <sub>2</sub>	1,4	0,07
YCl <sub>3</sub>	0,41	< 0,03	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,2	< 0,03
Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0,7	0,22	ZnCl <sub>2</sub>	2,2	< 0,05
ZrOCl <sub>2</sub>	1,7	1,0	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,9	< 0,03
HfOCl <sub>2</sub>	2,0	1,1	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,44	< 0,02
			NH <sub>4</sub> Cl	0,7	

Пятиокись ванадия, содержащая CaO, имеет несколько более низкую точку плавления, чем чистая V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, и очень удобна в качестве металлургического сырья. При переработке поливанадата в пятиокись ванадия замена NH<sub>4</sub> на Ca<sup>2+</sup> с технической точки зрения также целесообразна, поскольку, чтобы регенерировать аммоний хотя бы частично как NH<sub>3</sub>, поливанадат приходится подогревать в дорогих установках и с большой затратой труда, тогда как Ca<sup>2+</sup> остается в поливанадате, который легко нагревать и плавить, не соблюдая особых правил. Кроме того, соли кальция значительно дешевле солей аммония. Вместо солей кальция можно с таким же успехом и таким же образом использовать соли алюминия и магния. В некоторых случаях

может оказаться целесообразным использование тяжелых металлов, например, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Cd.

Замена  $\text{Na}^+$  ионами ванадия с валентностью менее V представляет особый интерес, так как при использовании этих ионов в поливанадат не вводится никаких инородных элементов, и в этом случае он переходит в чистую пятиокись ванадия.

В табл. 15 показаны результаты обработки поливанадата натрия с примерной формулой  $\text{NaH}_3\text{V}_6\text{O}_{17}$  (исходное содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  5,3 мас.%) растворами солей большого ряда элементов. Обработка проведена двумя способами: 1) при перемешивании поливанадата натрия в 0,5N растворе соли в течение 15 мин при  $70^\circ\text{C}$  с дальнейшей промывкой слоя осадка 0,05N раствором той же соли с температурой  $70^\circ\text{C}$ ; 2) перемешивание осадка в 0,5N растворе солей и последующая промывка дважды. Затем осадки высушивали и анализировали. Результаты проведения эксперимента по 2-му варианту показывают практически полное удаление  $\text{Na}^+$  из поливанадата.

Ионообменные свойства додекаванадиевой кислоты представляют несомненный теоретический и практический интерес. Они используются в практике для улучшения качества технической и получения чистой пятиокиси ванадия, а также могут применяться для синтеза индивидуальных додекаванадатов различных металлов и для получения композиций, содержащих ванадий в сочетании с отдельными металлами либо с их смесью в заданном соотношении. На основе этих композиций могут быть получены также разнообразные ванадиевые катализаторы.

#### 4.5. О практическом осуществлении гидролитического осаждения ванадия

Обобщение литературных данных и многочисленные исследования творческих коллективов ИХТТ (Екатеринбург), НИИМ (Челябинск) и ОАО «Ванадий-Тула» (Тула) под руководством А.А. Ивакина позволили создать концепцию, обосновывающую зависимость концентрации ванадия и состава твердых фаз от pH растворов. Существование двух типов наименее основных щелочных и щелочно-земельных и других ванадатов, рассматриваемых как производные поливанадиевых кислот  $H_2V_{12}O_{31}$  и  $H_2V_6O_{16}$ , завершили ряд ванадатов, кристаллизующихся из водных растворов, при строгом физико-химическом обосновании их состава (см. рис. 34, 37).

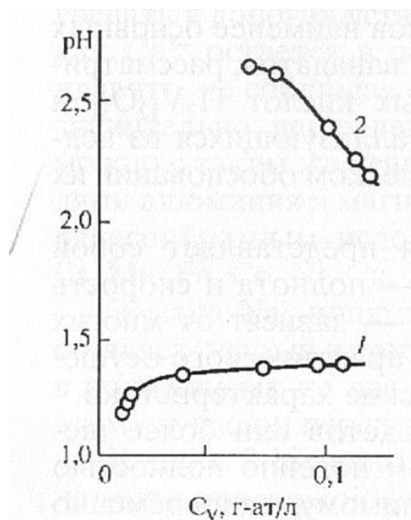
Гидролитическое осаждение ванадия представляет собой сложный процесс, результаты которого — полнота и скорость выделения ванадия, состав осадков и др. — зависят от многих факторов. Весьма важны, с точки зрения практического осуществления, кроме указанных, его кинетические характеристики.

При подкислении растворов метаванадатов или более щелочных ванадатов ванадий практически мгновенно полностью переходит в форму декаванадата. По-видимому, одновременно образуется также некоторое количество весьма мелких коллоидных размеров частиц, продуктов гидролиза. За счет протекания реакции 7 (см. табл. 7) в растворе достаточно быстро, особенно при повышенных температурах, устанавливается почти равновесное соотношение катионных и анионных форм ванадия. При этом по мере возникновения оксокатионы  $VO_2$  с присутствующими в растворе анионами образуют различные комплексы. В частности, при промышленном осуществлении гидролиза

существенное значение имеют сульфатные и фосфатные комплексы  $\text{VO}_2\text{SO}_4^-$ ,  $\text{VO}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{VO}_2\text{HPO}_4^-$  и  $\text{H}_n\text{PV}_{12}\text{O}_{36}^{n-7}$ , образование которых может снижать скорость и степень осаждения ванадия. Как правило, одновременно с додекаванадатом осаждается гексаванадат, количество которого может колебаться в широких пределах в зависимости от степени подкисления раствора, концентрации в нем ванадия и других факторов.

Изложенные в предыдущих разделах результаты со всей очевидностью подчеркивают недостаточность использования pH раствора в качестве основного контрольного параметра при гидролитическом осаждении ванадия.

То обстоятельство, что коэффициент активности ионов зависит от содержания и природы посторонних электролитов, не позволяет судить об истинной концентрации ионов водорода, которая определяет количество ванадия в растворах после осаждения. Следовательно, по величине pH конечного раствора только весьма приблизительно можно судить о результатах гидролитического осаждения. Поэтому на практике о завершении процесса гидролиза судят по содержанию ванадия и свободной кислоты в конечных растворах, но не по величине pH раствора. Так как pH растворов в процессе гидролитического осаждения изменяется [31] (рис. 39, 40) и характер изменения зависит от начальной концентрации ванадия, степени подкисления раствора, то по величине pH исходного раствора ничего нельзя сказать о pH конечного раствора. Таким образом, еще раз подчеркнем, что pH раствора не может быть определяющим критерием и при оценке количества реактивов (кислоты или щелочи), необходимых, чтобы довести кислотность начального раствора до оптимальной величины, обеспечивающей полноту выделения ванадия.

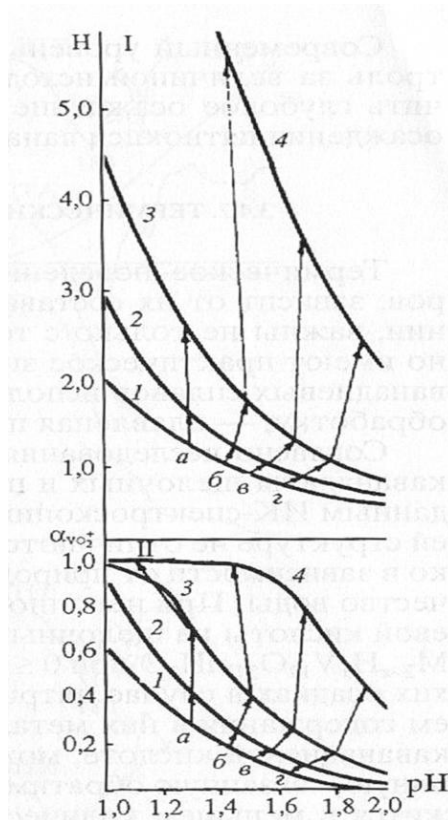


**Рис. 39.** Изменение pH в процессе гидролитического осаждения ванадия при начальной степени подкисления раствора метаванадата натрия  $H: 1 - 1,91, 2 - 0,729$

И, наконец, данные по растворимости продуктов гидролиза свидетельствуют о возможности более полного, чем обычно достигается на практике, выделения ванадия из растворов. В заводских условиях считается вполне удовлетворительным, если содержание ванадия в растворах после осаждения не превышает  $0,3 \text{ г/л } V_2O_5$ , а концентрация свободной кислоты составляет  $4-5 \text{ г/л } H_2SO_4$ , или  $0,082-0,102 \text{ ед.}$  в шкале нормальностей. В то же время минимальная растворимость продуктов гидролиза при комнатной температуре даже в присутствии значительного количества сульфата натрия не превышает  $3,02 \cdot 10^{-4} \text{ г-ат/л}$ , или  $0,0275 \text{ г/л } V_2O_5$ .

На основе полученных закономерностей процесса гидролитического осаждения ванадия разработана методика, позволяющая для создания оптимальных условий гидролиза рассчитать количество реагентов.





**Рис. 40.** Связь между степенью подкисления (I), изменением доли ванадия в форме  $\text{VO}_2^+$  (II) и величиной pH ( $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 1,0$ ).  
 Концентрация ванадия, г-ат/л: 1 — 0,165, 2 — 0,1, 3 — 0,05, 4 — 0,01.  
 Начальная степень подкисления растворов H: а — 0,9, б — 0,98,  
 в — 1,1, г — 1,3 [31]

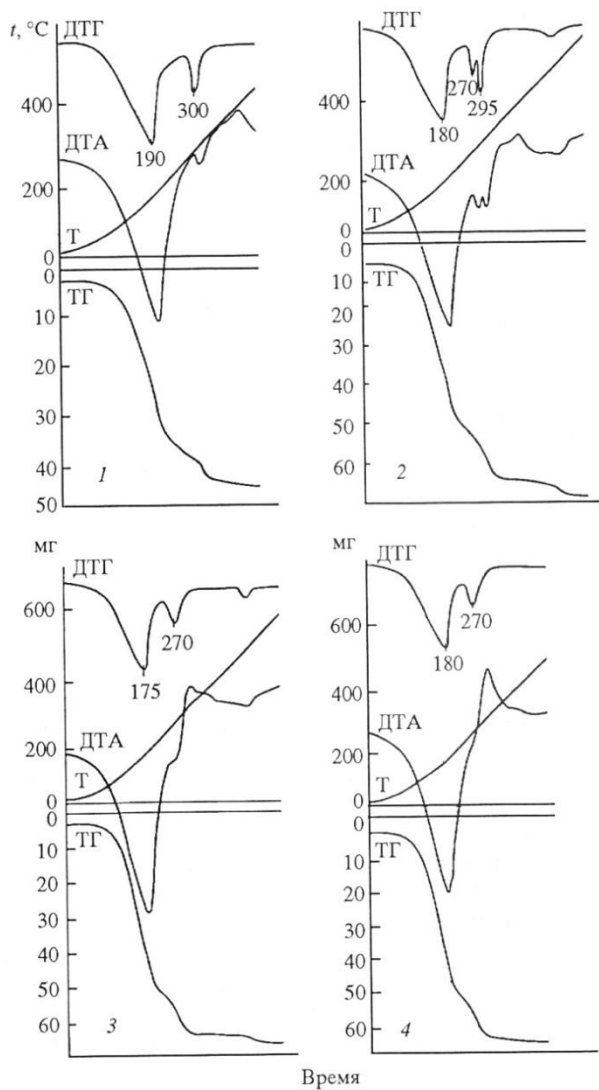
Современный уровень техники позволяет осуществить контроль за величиной исходного соотношения  $\text{H}^+/\text{VO}_3^-$  и обеспечить глубокое осаждение ванадия на стадии гидролитического осаждения пятиоксида ванадия на действующих предприятиях.

## Глава 5. Термические свойства поливанадатов

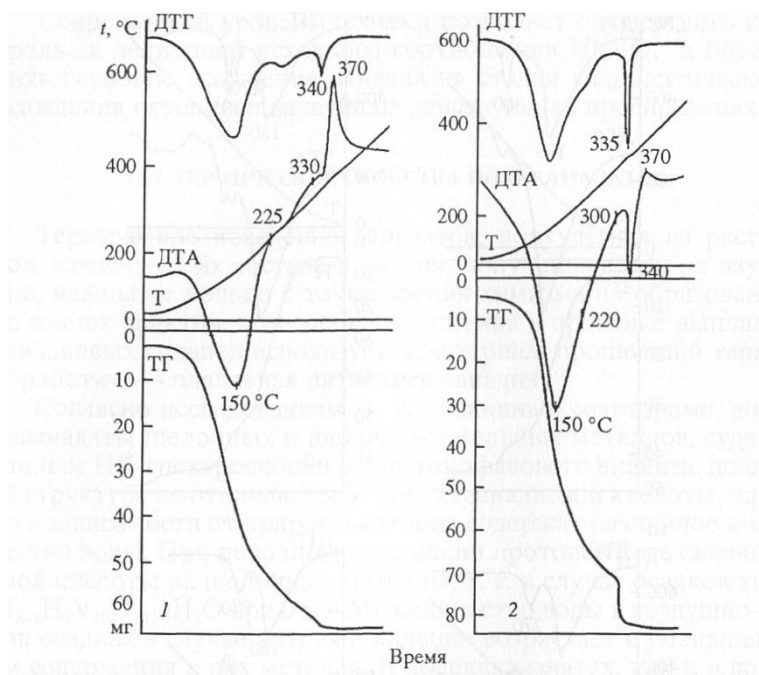
Термическое поведение ванадатов, получаемых из растворов, зависит от их состава, и знания, полученные при их изучении, важны не только с точки зрения химизма их образования, но и имеют практическое значение, так как в практике выплавки ванадиевых сплавов используется материал, прошедший термообработку, — плавленая пятиокись ванадия.

Согласно исследованиям А.А. Ивакина с соавторами, додекаванадаты щелочных и щелочно-земельных металлов, судя по данным ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа, по своей структуре не отличаются от додекаванадиевой кислоты, однако в зависимости от природы катиона содержат различное количество воды. При неполном замещении протонов додекаванадиевой кислоты на щелочные металлы, т.е. в случае осадков типа  $M_{2-x}H_xV_{12}O_{31} \cdot nH_2O$  при  $0 < x < 2$ , количество воды в воздушно-сухих осадках в случае натрия и кальция возрастает с уменьшением содержания в них металла.

В додекаванадатах, как и в додекаванадиевой кислоте, можно выделить два типа воды: сорбционную, связанную обратимо, и конституционную, которая содержится в меньшем количестве и удаление которой ведет к необратимой перестройке осадков. Дериватограммы додекаванадатов щелочных и щелочно-земельных металлов подобны дериватограмме додекаванадиевой кислоты (рис. 41, 42).



**Рис. 41.** Дериватограммы додекавандата натрия (1) и осадков типа  $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{V}_{12}\text{O}_{31}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . х: 2–1,56; 3–0,86; 4–0,48



**Рис. 42.** Дериватограммы додекаванадатов магния (1), кальция (2) [77]

Рентгенографическое и микроскопическое исследования осадков показывает, что после удаления сорбированной воды структура осадков не нарушается, а отщепление конституционной воды сопровождается перестройкой кристаллической решетки. Температура полного удаления сорбированной воды мало зависит от природы катиона и составляет около 300 °С. Температура, отвечающая максимуму скорости удаления конституционной воды, возрастает в ряду H, Li, Na, K от 270 до 325 °С; в случае щелочно-земельных металлов она не зависит от природы катиона и составляет 340 °С (табл. 16). В табл. 17 приведен состав синтезированных додекаванадатов и данные дериватографического исследования, характеризующие процесс

обезвоживания препаратов [77]. Во всех случаях состав синтезированных додекаванадатов достаточно близок к теоретическому, на каждый атом ванадия в воздушно-сухих препаратах более всего содержат воды додекаванадаты лантана, алюминия и галлия.

Таблица 16

**Температурные характеристики процесса обезвоживания додекаванадиевой кислоты и додековандатов**

Формула	Температура, °С		
	Точки перегиба на кривой ДТГ	Полного удаления сорбированной H <sub>2</sub> O	максимальной скорости удаления конституционной H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> V <sub>12</sub> O <sub>31</sub> ·9,8H <sub>2</sub> O	130	250	270
Li <sub>2</sub> V <sub>12</sub> O <sub>31</sub> ·10,8H <sub>2</sub> O	205	285	295
Na <sub>2</sub> V <sub>12</sub> O <sub>31</sub> ·7,7H <sub>2</sub> O	132	305	325
K <sub>2</sub> V <sub>12</sub> O <sub>31</sub> ·6,8H <sub>2</sub> O	130	–	360*
MgV <sub>12</sub> O <sub>31</sub> ·12,0H <sub>2</sub> O	225	330	340
CaV <sub>12</sub> O <sub>31</sub> ·12,0H <sub>2</sub> O	220	300	335
SrV <sub>12</sub> O <sub>31</sub> ·12,0H <sub>2</sub> O	230	310	340
BaV <sub>12</sub> O <sub>31</sub> ·9,0H <sub>2</sub> O	220	310	340

\* Температура полного обезвоживания

Таблица 17

**Додекованадаты d- и p-элементов [77]**

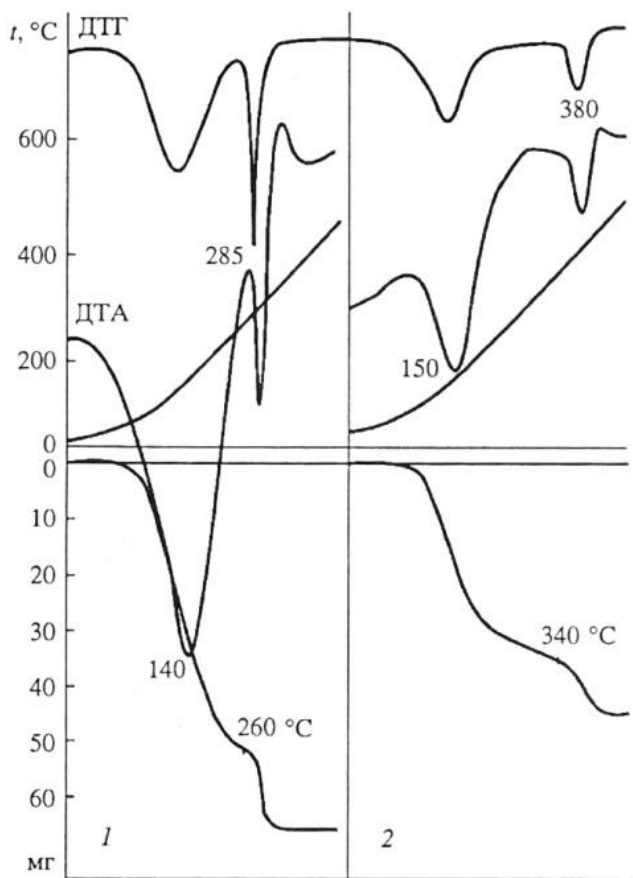
Формула	Состав, мас. %			H <sub>2</sub> O/V	Температура минимума на кривых ДТА эндоэффектов		
	V	M	M/V		I	II	III
	45,15	3,43	0,077	1,00	145	300	–
	43,63	4,21	0,084	1,00	150	390	–
	47,25	2,77	0,059	0,83	160	320	440
	43,33	1,40	0,060	1,11	150	340	500

Отношение  $H_2O/V \approx 1,0$  характерно для двухзарядных d- и s-элементов. Судя по данным дериватографических исследований, додекаванадаты d- и p-элементов также содержат два типа воды: сорбционную «цеолитную» и конституционную.

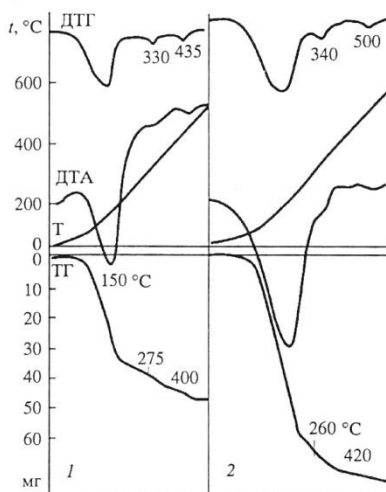
Дериватограммы додекаванадатов двухзарядных d-элементов (рис. 43) отличаются от щелочно-земельных элементов несколько более низкой в случае Mn и более высокой в случае Ni температурой максимальной скорости удаления конституционной воды. На дериватограммах додекаванадатов железа и алюминия (рис. 44), которые имеют более сложный характер, наблюдаются два максимума скорости удаления конституционной воды, и полное обезвоживание этих соединений наступает при значительно более высоких температурах. Дериватограмма осадка соединения  $[(VO)_2(OH)_2(H_2O)_3]V_{12}O_{31} \cdot aq$ , приведена на рис. 45.

Обезвоживание соли начинается при  $40^\circ C$ . Вначале удаляется слабо связанная цеолитная вода  $\sim 10$  мол. (первый эндотермический эффект при  $140^\circ C$ ), которая, как показали дополнительные опыты, после прекращения нагревания и охлаждения вновь сорбируется твердой фазой. В состав соли входят также три молекулы кристаллизационной воды. Два следующих эндотермических эффекта соответствуют полной дегидратации соли. Одновременно происходит и окисление четырехвалентного ванадия, содержащегося в соли, до пятивалентного состояния. Конечным продуктом нагревания является пентоокись ванадия, которая плавится при  $675^\circ C$ .

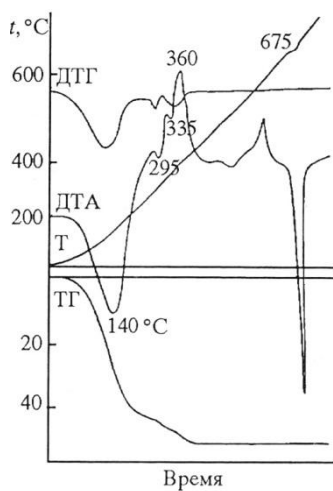
Гексаванадаты щелочных и щелочно-земельных металлов, как и их додекаванадаты, по своим свойствам весьма близки (табл. 18, рис. 46). Содержание воды в них точно также зависит от природы катиона и уменьшается с увеличением его радиуса.



**Рис. 43.** Дериватограммы додекаванадатов марганца и никеля [77]  
1 – Mn, 2 – Ni

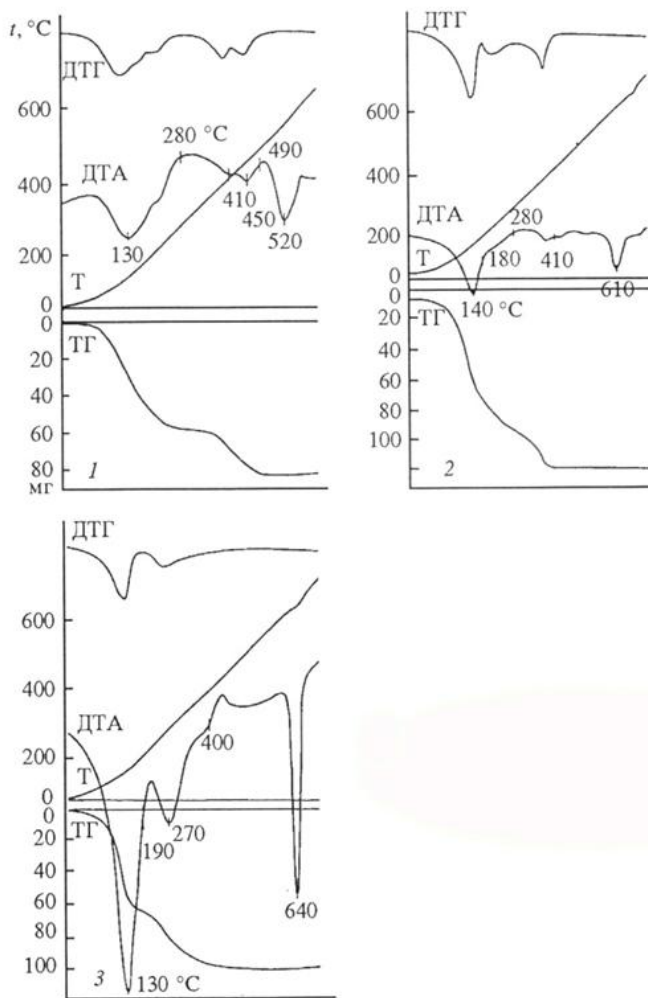


**Рис. 44.** Дериватограммы додекаванадатов [77]: 1 – Fe; 2 – Al



**Рис. 45.** Дериватограмма  $[\text{VO}(\text{OH})]_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{aq}$  [53]





**Рис. 46.** Дериватограммы гексаванадатов натрия (1), магния (2), кальция (3)

Гексаванадат магния теряет воду в три стадии, а остальные соединения — в две. В отличие от додекаванадатов гидратированные гексаванадаты обладают свойствами обычных кристаллогидратов: будучи частично обезвожены, они в обычных условиях заметным образом не поглощают водные пары. Температуры полного обезвоживания гексаванадатов понижаются с увеличением радиуса катиона, они несколько выше для гексаванадатов щелочных металлов.

В заключение следует отметить, что гексаванадаты описанного типа относятся к наименее изученным гидратированным поливанадатам; лишь в [78] описаны некоторые свойства гексаванадата натрия, а в [70] приведены их ИК-спектры. Несомненно, термические и другие свойства этих соединений заслуживают детального исследования

Таблица 18

**Температурные характеристики процесса обезвоживания гексаванадатов**

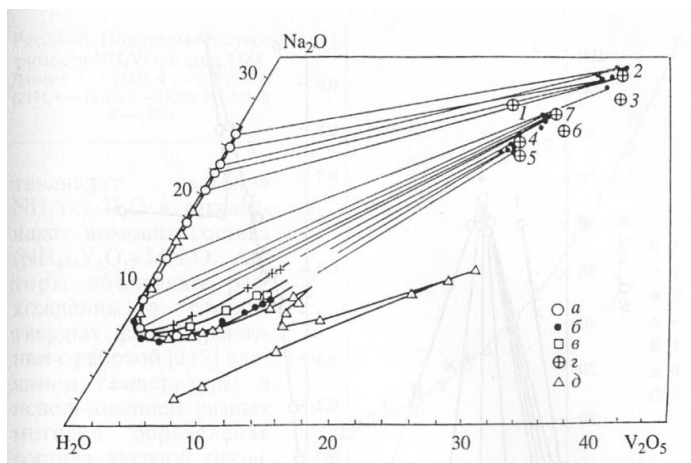
Соединение	Температура, °С		
	Первой стадии обезвоживания	Полного обезвоживания	Начала плавления безводного образца
$\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 7,7\text{H}_2\text{O}$	280	490	520
$\text{MgV}_6\text{O}_{16} \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$	180	410	610
$\text{CaV}_6\text{O}_{16} \cdot 8,0\text{H}_2\text{O}$	190	400	640

## Глава 5. Гетерогенные равновесия в водно-солевых системах ванадатов

В зависимости от того, в каких ионных формах присутствует ванадий в водных растворах при различных его концентрациях и pH в равновесии с раствором, существуют твердые кристаллогидраты ванадатов. Наибольшее число исследований проведено по растворимости ванадатов натрия, аммония и пятиокиси ванадия, что объяснимо, так как ванадаты натрия являются промежуточными соединениями при извлечении ванадия почти из всех видов сырья при обжиге с натрийсодержащими добавками. Осаждением и перекристаллизацией ванадата аммония получают чистую пятиокись ванадия. Кроме того, эти соединения широко используют как химические реактивы.

С разработкой и внедрением новой отечественной технологии переработки ванадийсодержащего сырья с кальцийсодержащей добавкой проводились исследования растворимости соединений ванадия с кальцием, марганцем, магнием, а при разработке технологии переработки отходов ТЭС появилась необходимость изучения систем с присутствием в растворах ионов никеля, железа и не только с ионами V(V), но и V(IV).

При использовании ионообменных свойств поливанадатов в мировой практике получения технической пятиокиси ванадия используются растворы, содержащие магний-, кальций-, ванадил- и другие ионы, что ставит задачи оптимизации параметров процессов с учетом растворимости этого ряда ванадатов.



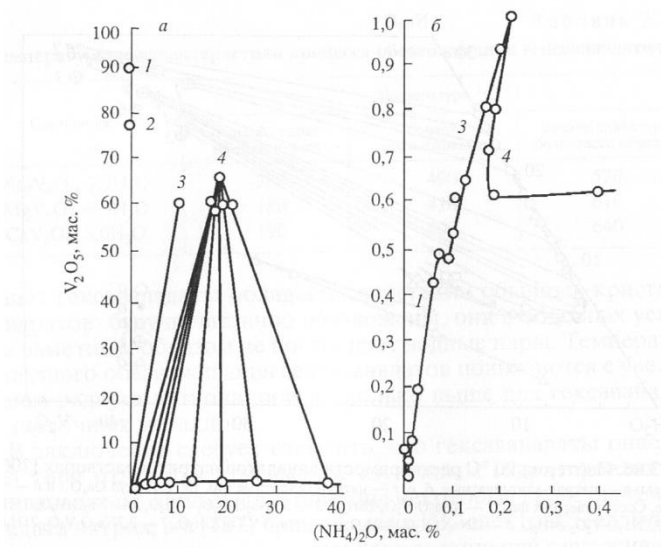
**Рис. 47.** Изотерма 20°C растворимости ванадатов натрия в растворах [79]

Растворы: *a* — натрий-алюминатные, *б, в, г* — натрий-галлатные (40, 100 и 160 г/л  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) и *д* — щелочные.

Состав твердых фаз: 1 —  $4\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_5\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ,  
 2 —  $3,3\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_5\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , 3 —  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_5\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ,  
 4 —  $3,2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_5\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , 5 —  $3\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_5\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ,  
 6 —  $3\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_5\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ , 7 —  $3,3\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_5\cdot 21\text{H}_2\text{O}$

**Система  $\text{Na}_2\text{O}—\text{V}_2\text{O}_5—\text{H}_2\text{O}$ .** Изучение гетерогенных равновесий в этой системе продолжается в связи с совершенствованием технологии, а также развитием и созданием новых физико-химических методов исследований. Подробно обзор работ изложен в [31].

Пример изотермы растворимости ванадатов натрия в натрий-алюминатных, натрий-галлатных и щелочных растворах, по данным [79], приведен на рис. 47. Политерма растворимости  $\text{NaVO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в пределах 25...75°C изучена в [80],  $\text{NaVO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  при температуре от 0 до 80°C — в [81], а растворимость метаванадата аммония  $\text{NH}_4\text{VO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$  и гексаванадат аммония состава  $(\text{NH}_4)_4\text{V}_6\text{O}_{17}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ .



**Рис. 48.** Изотерма растворимости в системе  $\text{NH}_3\text{—V}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$  по [85]:  
 а — лучи Скрейнемакерса и определение состава твердых фаз;  
 б — водный угол системы.

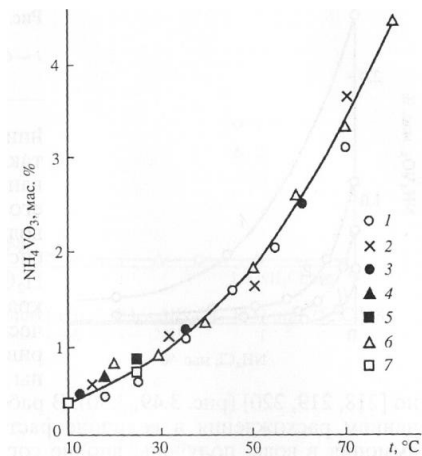
Состав твердых фаз: 1 —  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 2 —  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  
 3 —  $(\text{NH}_4)_4\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , 4 —  $\text{NH}_4\text{VO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Авторы объясняют расхождения в составе твердых фаз в сравнении с работой [82] влиянием температуры и использованием разных методов определения состава твердой фазы. Другие поливанадаты аммония, описанные в литературе, получены при выпаривании подкисленных растворов и, по-видимому, при обычных температурах либо нестабильны, либо имеют высокую растворимость.

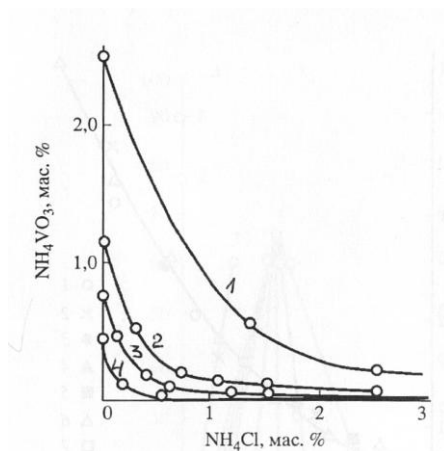
Растворимость  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  в воде изучена неоднократно и основные результаты исследований представлены на рис. 49.

Большая часть данных, полученных различными исследователями, удовлетворительно согласуется между собой, хотя в некоторых случаях различие достигает 30 отн.%. Это различие неслучайно, и его причиной является медленность достижения равновесия растворения  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  в воде, вероятно, вследствие влияния на этот процесс медленно устанавливающихся гидrolитических равновесий с участием метаванадат-ионов и значительных отличий в структуре твердой фазы — метаванадата аммония и тетрамерных (или тримерных) метаванадат-ионов в растворе. На рис. 49 через экспериментальные точки проведена плавная кривая. Полученные таким образом при различных температурах величины растворимости  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , по-видимому, будут лучше всего соответствовать действительным значениям, особенно в области температур 10...60°C, о которой имеется наибольшее число данных [31].

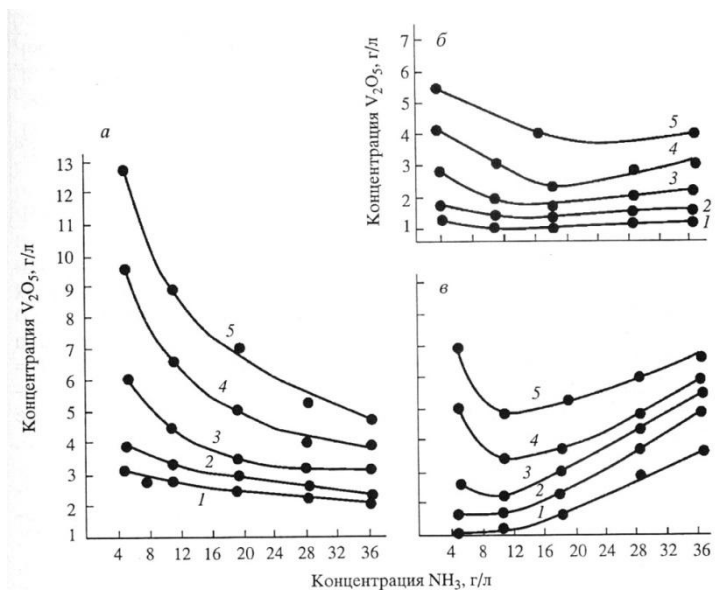
Высаливающее действие хлорида аммония на водные растворы метаванадата аммония применяется в практике при выделении ванадия из растворов, а также при получении метаванадата аммония и очистке его перекристаллизацией из водных растворов, поэтому система  $\text{NH}_4\text{VO}_3\text{—NH}_4\text{Cl—H}_2\text{O}$  исследовалась неоднократно. Первые систематические данные для рассматриваемой системы получены в работах последовательно [84; 85; 86] (рис. 50, 53). В работах [85; 89], за исключением расхождения в величине растворимости метаванадата аммония в воде, получены вполне согласующиеся результаты. Вследствие сильного высаливания метаванадата аммония хлористым аммонием на диаграммах растворимости отсутствует поле кристаллизации последнего и в растворах, не насыщенных им, происходит полное высаливание метаванадата аммония. С повышением температуры, как видно, при высаливании увеличивается расход хлористого аммония.



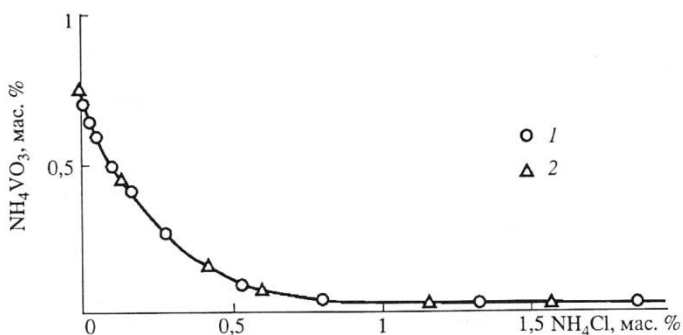
**Рис. 49.** Политерма растворимости  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  в воде [31]  
 Данные: 1 — [89]; 2 — [83]; 3 — [85]; 4 — [84]; 5 — [86];  
 6 — [87]; 7 — [88]



**Рис. 50.** Растворимость в системе  
 $\text{NH}_4\text{VO}_3\text{—NH}_4\text{Cl—H}_2\text{O}$ : 1 — 60°C [31]; 2 — 35 °C [84];  
 3 — 25°C [86]; 4 — 12,5°C [84]



**Рис. 51.** Изотермы растворимости  $NH_4VO_3$  в карбонатно-аммиачных растворах со степенью карбонизации, %: а – 50; б – 100; в – 140. 1, 2, 3, 4 и 5 – соответственно температуры 20, 30, 40, 50 и 60°C [90]



**Рис. 52.** Растворимость в системе  $NH_4VO_3-NH_4Cl-H_2O$  при 25°C [31].

Данные: 1 – [86], 2 – [85]



Изотермы растворимости ванадата аммония (рис. 52) изучены в карбонатно-аммиачных растворах со степенью карбонизации 50, 100, 140% при разработке аммиачно-карбонатной технологии [90].

**Система  $V_2O_5—CaO—H_2O$ .** Изучению условий образования, состава и свойств метаванадата кальция посвящено большое количество работ [31; 91]. Химический состав метаванадата кальция соответствует формуле  $Ca(VO_3) \cdot 4H_2O$ . Результаты термогравиметрического исследования — в работах [91—93]. Согласно [91], удаление воды происходит в два этапа, и полное обезвоживание соли наблюдается при  $180^\circ C$ . По данным [92], вода удаляется в три этапа, и температура полного обезвоживания соли составляет  $440^\circ C$ . Характеристика растворимости ванадатов кальция по данным [94] приведена в табл. 19, а величина ПР метаванадата кальция в водных средах изучена в [94; 95] (табл. 20).

Таблица 19

**Характеристика растворимости ванадатов кальция [94]**

Ванадаты	Логарифмы констант
$Ca(VO_3)_2 \cdot 4H_2O$	$lgP_2 = 4,098$
$Ca_3V_{10}O_{28} \cdot 17H_2O$	$lgP_{10} = 5,168$
$CaV_6O_{16} \cdot 8H_2O$	$lgK_6 = 0,041$
$CaV_{12}O_{31} \cdot 12H_2O$	$lgK_{12} = 4,000$

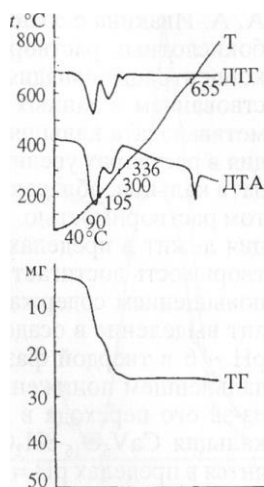
**Произведения растворимости ванадатов кальция  
в среде  $\text{CaCl}_2+\text{NaCl}$**

Соединение	Показатель		Характеристика растворимости	рН	Концентрация ванадата в насыщенном растворе	Лит. источник
	$\mu$	t, °C				
$\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	–	20	$\text{ПР} = 2,88 \cdot 10^{-8}$	6,5–7,3	–	[95]
	3	22	$(2,2 \pm 0,3) 10^{-4}$	7,0–7,5	$3,9 \cdot 10^{-2}$	[94]
	1	22	$(8,0 \pm 0,4) 10^{-5}$		$2,9 \cdot 10^{-2}$	[94]
$\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3	–	$(7,8 \pm 0,6) 10^{-8}$		$3,55 \cdot 10^{-3}$	[94]
	1	–	$(5,8 \pm 0,4) 10^{-8}$	9,5–10	$3,14 \cdot 10^{-3}$	[94]
$\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3	–	$(4,4 \pm 0,6) 10^{-18}$			
	1	–	$(3,3 \pm 0,5) 10^{-18}$	11–11,5	$3,0 \cdot 10^{-3}$	[94]

Взаимодействием декаванадатов щелочных металлов с хлоридом или нитратом кальция при подкислении до  $\text{pH} = 5,4$ — $3,9$  синтезирован декаванадат кальция состава  $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллизацией из подкисленного до  $\text{pH} = 6,5$  раствора щелочного ванадата [93] получен декаванадат кальция состава  $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ . Его обезвоживание (рис. 53) происходит в три этапа: в интервалах  $90\dots 105$ ,  $195\dots 300$  и  $300\dots 336^\circ\text{C}$ . При  $655^\circ\text{C}$  образец плавится [31].

Авторы [96] методом серий с увеличивающейся концентрацией исходной соли при комнатной температуре изучили растворимость в воде ванадатов кальция:  $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_4\text{CaV}_{10}\text{O}_{28}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 21\text{H}_2\text{O}$  и других при выдержке осадков в течение 7, 120 и 550 дней.

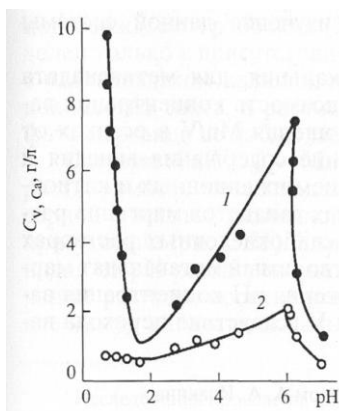
Имеющиеся в литературе сведения относительно поливанадатов, образующихся в более кислой области  $\text{pH} = 4$ — $1,5$ , приведены в разделе 4.



**Рис. 53.** Дериватограмма  $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$  [31]

**Система  $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2\text{—nH}^+\text{—H}_2\text{O}$ .** Изучение составов ванадатов кальция, образующихся в кислых средах в системе  $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2\text{—HClO}_4\text{—H}_2\text{O}$  при массовом соотношении  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{V} = Z$  в пределах 0,33—0,73 при 20...85°C, приведено в [97]. Показано, что при  $Z = 0,66$  и температуре 85°C образуется  $\text{CaV}_6\text{O}_{16}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , а при более низком значении  $Z$  и 40°C —  $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, в других, отличных от приведенных, условиях образуются фазы  $\text{Ca}_{(1-0,5x)}\text{H}_x\text{V}_6\text{O}_{16}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Система  $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ , изученная А.А. Ивакиным с соавторами, приведена на рис. 54.

Сложная зависимость концентрации ванадия в растворах от величины рН обусловлена соотношением растворимостей различных форм ванадатов, существующих в растворах в определенных областях рН. Для объяснения полученной зависимости использованы результаты [71; 98] и данные кристаллооптического и ИК-спектроскопического исследований твердой фазы. В этих работах на основании изучения растворимости мета-, пи- и ортованадатов кальция в водно-солевых системах рассчитаны их произведения растворимости и разграничены области существования различных форм ванадатов кальция в зависимости от рН среды и равновесной концентрации щелочно-земельного металла.



**Рис. 54.** Изотерма растворимости 25°C в системе  $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ : 1 — V; 2 — Ca

Кристаллооптическим анализом установлено наличие в твердой фазе мета- и декаванадатов кальция, а также сернокислого кальция состава  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В соответствии с этими исследованиями А.А. Ивакина с соавторами показано, что в нейтральных и слабокислотных растворах при  $\text{pH} = 6,5\text{—}7$  (см. рис. 54) низкая концентрация ванадия в растворах (1,28 г/л V) обусловлена существованием в данных условиях сравнительно малорастворимого метаванадата кальция. По мере понижения  $\text{pH}$  содержание ванадия в растворах увеличивается вследствие образования декаванадата кальция, обладающего большей по сравнению с метаванадатом растворимостью. Область существования декаванадата кальция лежит в пределах  $\text{pH} = 6\text{—}5$ . Максимального значения растворимость достигает при  $\text{pH} = 6$  (до 7,68 г/л V). Одновременно с повышением содержания серной кислоты в растворах происходит выделение в осадок сернокислого кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При  $\text{pH} \sim 6$  в твердой фазе содержится около 10—20% гипса. При дальнейшем понижении  $\text{pH}$  концентрация ванадия уменьшается из-за его перехода в форму менее растворимого гексаванадата кальция  $\text{CaV}_6\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , область существования которого находится в пределах  $\text{pH} = 3\text{—}5$ . Содержание гипса в осадках увеличивается до 30%. При  $\text{pH} = 1,5\text{—}2$  кривые 1, 2 проходят через минимум вследствие образования додекаванадата кальция  $\text{CaV}_{12}\text{O}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , обладающего наименьшей растворимостью. Содержание гипса в этих осадках составляет  $\sim 35\text{—}40\%$ . Понижение  $\text{pH}$  растворов  $< 1,5$  сопровождается повышением концентрации ванадия в них ввиду перехода ванадия в катионную форму. При увеличении кислотности раствора наблюдается и дальнейшее повышение содержания гипса в осадках до 50—60%.

**Система  $\text{Mn}(\text{VO}_3)_2\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ <sup>4</sup>.** Присутствие марганца в конвертерных ванадийсодержащих шлаках как второго ценного компонента обусловило активное изучение данной системы (рис. 55).

---

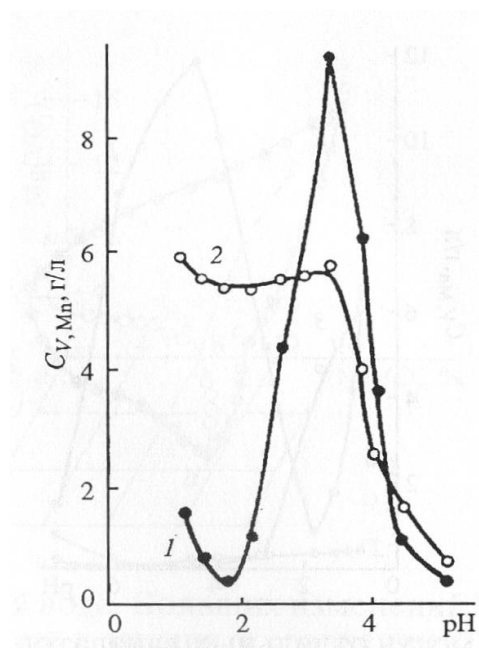
<sup>4</sup> Исследования проведены под руководством А.А. Ивакина.

Как и в случае метаванадата кальция, для метаванадата марганца наблюдается сложная зависимость концентрации ванадия, марганца в растворах и отношения  $Mn/V$  в осадках от pH. В этом случае резкое изменение содержания ванадия и марганца обусловлено существованием их анионных и катионных форм и растворимостью твердых ванадатов марганца различного состава. В нейтральных и слабокислотных растворах ( $pH = 7,2-4,0$ ) существует малорастворимый метаванадат марганца  $Mn(VO_3)_2 \cdot 4H_2O$ . По мере снижения pH концентрация ванадия возрастает от 0,02 до 7,96 г/л V вследствие перехода ванадия в раствор преимущественно в форме анионов  $V_{10}O_{28}^{6-}$ ,  $HV_{10}O_{28}^{5-}$ ,  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ .

При дальнейшем уменьшении pH наблюдается уменьшение содержания ванадия в растворах, которое, очевидно, связано с образованием менее растворимого гексаванадата марганца. Однако выделить в чистом виде гексаванадат марганца не удалось. При  $pH = 3,2-4$  в твердой фазе находятся смеси гексаванадата и метаванадата марганца, а при  $pH = 1,8-2,8$  – гексаванадата и додекаванадата марганца. Минимум концентрации ванадия ( $pH = 1,8$ ) определяется существованием малорастворимого додекаванадата марганца  $MnV_{12}O_{31} \cdot 12H_2O$ . Увеличение содержания ванадия при дальнейшем снижении pH растворов связано с образованием катионных форм ванадия.

По сравнению с ванадатами кальция области существования различных форм ванадатов марганца несколько смещены в сторону меньших pH. Декаванадат марганца в твердой фазе обнаружен не был ввиду его чрезвычайно высокой неустойчивости. Последний может быть выделен только в присутствии этанола. В отличие от системы с метаванадатом кальция, где в твердой фазе найдено большое количество гипса, в рассматриваемой системе осаждение сульфата марганца не наблюдается.

**Система  $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2\text{—Mn}(\text{VO}_3)_2\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$** <sup>5</sup>. Исследована растворимость метаванадатов кальция и марганца в растворах серной кислоты различной концентрации при их совместном присутствии (рис. 56). Характер зависимости концентрации ванадия от pH растворов аналогичен ранее полученному при изучении растворимости отдельных метаванадатов. Взаимодействие между ванадатами кальция и марганца в системах не происходит. В нейтральных растворах с pH ~ 7 содержание ванадия в растворах невысокое ~ 1,4 г/л V и обусловлено наличием в твердой фазе метаванадатов кальция и марганца.



**Рис. 55.** Изотерма растворимости 25°C в системе  $\text{Mn}(\text{VO}_3)_2\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ : 1—V; 2—Mn

<sup>5</sup> Исследования проведены под руководством А.А. Ивакина.

При понижении рН содержание ванадия в растворах увеличивается вследствие перехода его в форму декаванадат-ионов  $V_{10}O_{28}^{6-}$ ,  $HV_{10}O_{28}^{5-}$ ,  $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ . Максимального значения концентрация ванадия достигает при рН = 4,4, составляя 11,9 г/л, что несколько больше, чем растворимость отдельных ванадатов. Это указывает на некоторое увеличение растворимости поливанадатов кальция и марганца при их совместном присутствии.

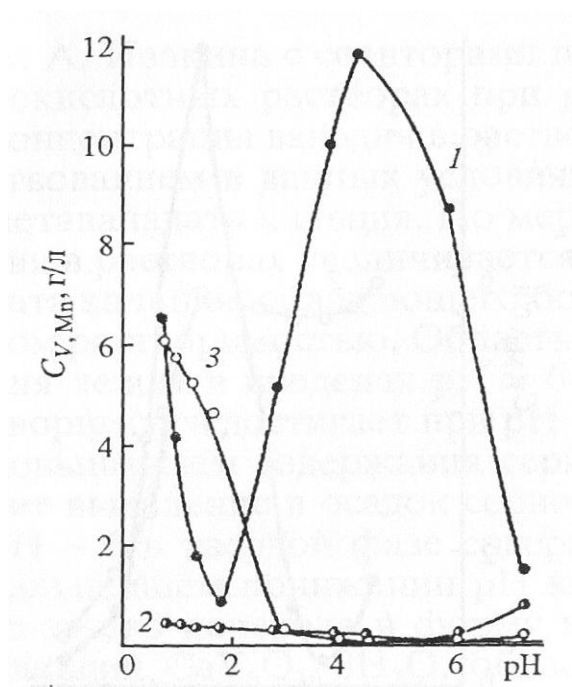
Дальнейшее понижение рН сопровождается уменьшением концентрации ванадия ввиду образования гексаванадатов, а затем при рН ~ 2 — додекаванадатов кальция и марганца. При низком значении рН содержание ванадия снова растет из-за образования в растворе его катионных форм. В твердой фазе, помимо различных форм ванадатов кальция и марганца, обнаружено от 10 до 60% сульфата кальция. В отличие от системы с индивидуальным метаванадатом марганца в данной системе в твердой фазе обнаружено некоторое количество сульфата марганца, что объясняется, очевидно, уменьшением его растворимости в слабокислых растворах в присутствии солей кальция.

Описанные свойства как отдельных ванадатов кальция и марганца, так и при совместном их присутствии в полной мере использованы при разработке комплексной технологии переработки конвертерных шлаков с получением не только пятиоксида ванадия, но и марганецсодержащего концентрата.

**Система  $Ca(VO_3)_2—Mg(VO_3)_2—NaNO_3—H_2O$ .** Сложная четырехкомпонентная система метаванадатов в водной среде изучена в [99] (рис. 57). Видно увеличение растворимости метаванадатов щелочных и щелочно-земельных металлов при их взаимном присутствии. Особенно сильно возрастает растворимость в изучаемой четверной системе у малорастворимого метаванадата кальция — до 4%, т.е. в 17 раз по сравнению с растворимостью в чистой воде и в 2 раза по сравнению с максимальной



растворимостью в тройных системах. Растворимость метавана-  
 датов натрия и магния в четверной системе увеличивается  
 в 1,5—2 раза по сравнению с растворимостью в чистой воде.  
 Больших изменений в растворимости метаванадатов натрия и  
 магния в сравнении с тройными системами не обнаружено.  
 В эвтонической точке  $g$  растворимость достигает максимального  
 значения и составляет 4%  $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ , 15,1%  $\text{NaNO}_3$ , 14,8%  
 $\text{Mg}(\text{VO}_3)_2$ . Взаимное повышение растворимости метаванадатов  
 может быть объяснено уменьшением коэффициентов активност  
 в присутствии высокозарядного тетраванадат-иона.



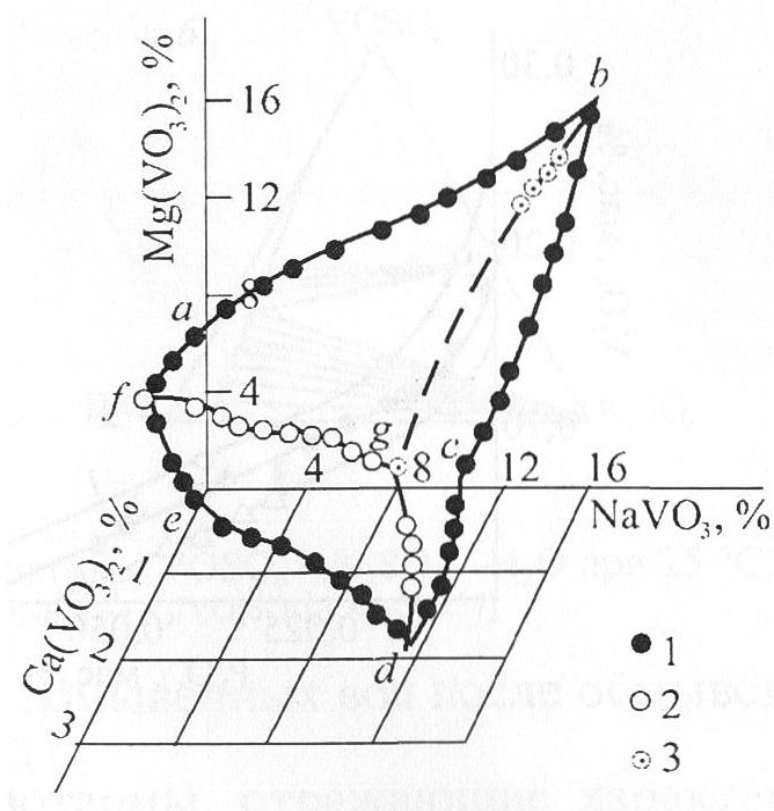
**Рис. 56.** Изотерма растворимости 25 °С  
 системе  $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2\text{—Mn}(\text{VO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O—H}_2\text{SO}_4$ : 1 — V, 2 — Ca, 3 — Mn

**Система  $\text{Na}_3\text{VO}_4\text{—NaOH—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ .** В растворах глиноземного производства присутствуют и накапливаются соединения фосфора и ванадия.

При изучении растворимости в системе  $\text{Na}_3\text{VO}_4\text{—NaOH—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$  солей ванадия и фосфора в щелочных растворах [100] установлено, что она резко падает в области кристаллизации твердых растворов на основе щелочных комплексных солей (рис. 58) и в области кристаллизации твердых растворов в 15—25 раз ниже, чем для индивидуальных соединений. По мере увеличения концентрации одного из компонентов наблюдается монотонное уменьшение содержания второй соли, что подтверждает существование области непрерывного ряда твердых растворов.

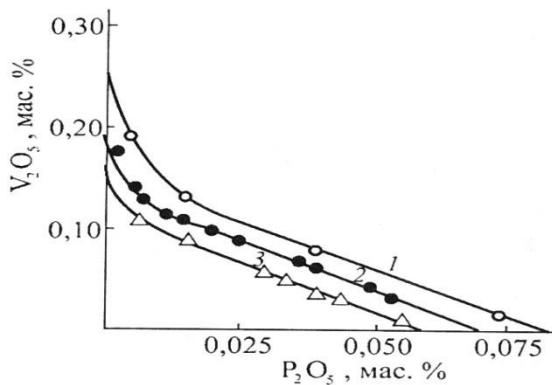
Рассмотрение взаимодействия соединений V(IV) в кислой, щелочной и солевых средах представляет интерес для ряда технологических приемов переработки и использования ванадийсодержащих материалов: получения чистых соединений, эксплуатации и утилизации ванадиевых катализаторов, обезвреживания сливных вод после гидролиза и обмывочных вод после обмывок элементов котлоагрегатов и т.д.

На рис. 59 приведены изотермы, отражающие характер взаимодействия раствора  $\text{VO}_2\text{SO}_4$  в интервале  $\text{pH} = 0,5\text{—}11,0$  с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaOH}$  [101]. Исследования показали, что значительное осаждение ионов  $\text{VO}^{2+}$  в осадок до 96 отн.% происходит в интервале  $\text{pH} = 4\text{—}6$  только при  $20^\circ\text{C}$ . При  $40^\circ\text{C}$  она достигает всего 4% при  $\text{pH} = 6,5\text{—}6,7$ , а при увеличении температуры до  $60^\circ\text{C}$  практически весь ванадий остается в растворе. Изотермы растворимости равновесных систем  $\text{VO}_2\text{SO}_4\text{—K}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$  и кинетика взаимодействия в этой системе изучена в [102] (рис. 60).

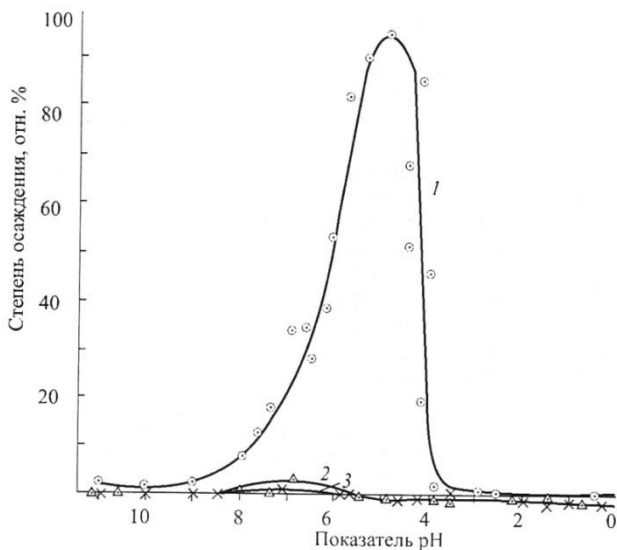


**Рис. 57.** Растворимость в системе  $\text{NaVO}_3\text{—Mg(VO}_3)_2\text{—Ca(VO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$  при 22°C [99]:

1 — растворы, насыщенные одной твердой фазой; 2 — то же, двумя твердыми фазами; 3 — то же, тремя твердыми фазами

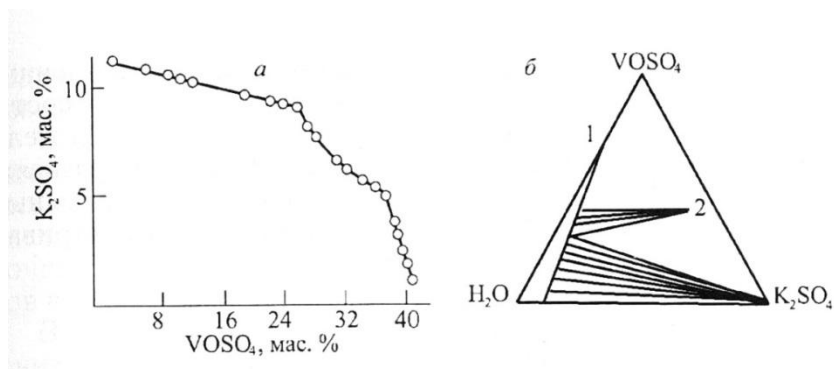
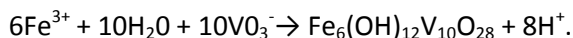
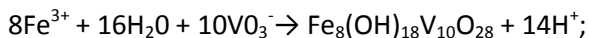
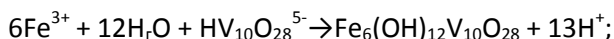
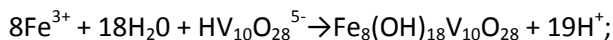


**Рис. 58.** Изотермы растворимости системы при 15°C и концентрациях Na<sub>2</sub>O, мас. % [100]: 1 – 14,2; 2 – 16,3; 3 – 19,7



**Рис. 59.** Изменение степени осаднения V(IV) в зависимости от pH и температуры [101]. Концентрация VOSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 11,0 г/л; температура, °C: 1–20; 2–40; 3–60

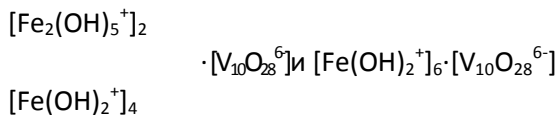
**Ванадаты железа.** Систематическое исследование состава, условий образования и свойств ванадатов железа обобщены в [31]. При исследовании методами физико-химического анализа (растворимость, pH, светопоглощение, скорость фильтрации и т. д.) систем  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3\text{—Na}_5\text{HV}_{10}\text{O}_{28}\text{—H}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3\text{—Na}_4\text{VO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3\text{—Na}_4\text{V}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3\text{—Na}_3\text{VO}_4\text{—H}_2\text{O}$  найдено, что осадки постоянного состава образуются только в первых двух. В системах с декаванадатом и метаванадатом натрия осаждаются два типа соединений с отношением V:Fe 1,25 и 1,65:  $\text{Fe}_8(\text{OH})_{18}\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . Осаждение сопровождается понижением pH растворов и может быть описано уравнениями



**Рис. 60.** Изотермы растворимости системы  $\text{VOSO}_4\text{—K}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$  при 25°C. Твердые фазы: 1 –  $\text{VOSO}_4$ , 2 –  $\text{K}_2[\text{VO}(\text{SO}_4)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [102]

При исследовании процесса замещения железа в осажденных соединениях ионами серебра установлено, что в состав

$\text{Fe}_8(\text{OH})_{18}\text{V}_{10}\text{O}_{28}$  входят различно гидратированные атомы железа, прочность связи которых с анионами декаванадата разная; в соединении  $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{V}_{10}\text{O}_{28}$  все шесть атомов железа связаны с одинаковым числом OH-групп. Это позволило рассматриваемым соединениям приписать формулы



Предполагаемые формулы подтверждены результатами измерения магнитной восприимчивости ванадатов железа. Найдено, что в состав октаферридекаванадата входят два диамагнитных  $\text{Fe}(\text{OH})_5^+$  и четыре парамагнитных иона  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ , а внешняя сфера гексаферридекаванадата образована шестью парамагнитными ионами  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ :

Температура максимальной скорости процессов  
при нагревании, °C

Удаление воды	127 (-22H <sub>2</sub> O)	123 (-16H <sub>2</sub> O)
	320 (-2H <sub>2</sub> O)	265 (-4H <sub>2</sub> O)
Удаление воды и образование FeVO <sub>4</sub>	542 (-3H <sub>2</sub> O)	558 (-2H <sub>2</sub> O)

Предполагается, что при этом  $\text{Fe}_8(\text{OH})_{18}\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  последовательно превращается в  $\text{Fe}_8\text{O}_4(\text{OH})_{10}\text{V}_{10}\text{O}_{28}$  и  $\text{Fe}_8\text{O}_{10}(\text{OH})_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ , а  $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  – в  $\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{V}_{10}\text{O}_{28}$  и  $\text{Fe}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ .

При изучении гидратированных ванадатоферратов установлено существование двух типов этих соединений:  $K_{x-z}[\text{Fe}(\text{OH})_2]_z[\text{V}_{12-y}\text{Fe}_y\text{O}_m]n\text{H}_2\text{O}$ , где  $x \sim 2$ ,  $y < 1,5$ , и  $K_x[\text{V}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_m]$ , где  $x \sim 1$ ,  $y \sim 0,3$ , являющихся производными додекаванадиевой кислоты  $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и пентаванадата калия  $\text{KV}_5\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Авторы [103], изучая соосаждение V(IV) с гидроксидом железа, определили, что для полного осаждения ванадия из раствора, содержащего 0,76 г/л и 3,92 г/л Fe, оптимально отношение Fe/V = 5 и pH = 6. Дальнейшее повышение pH приводит к растворению ванадия из-за образования анионов гипованадата. Этот прием не только важен с точки зрения аналитической химии, но и широко используется в практике для очистки растворов от ванадия или выделения его в виде железованадиевых концентратов для последующего использования в металлургии.

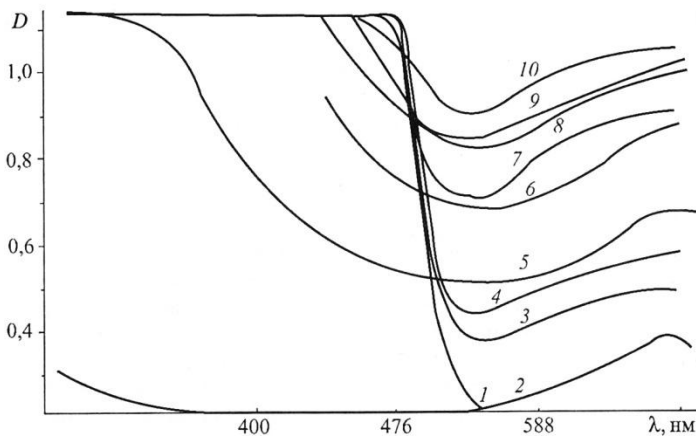
Ванадий в степенях окисления (V) и (IV) и железо от металлического и в степени окисления (II) и (III) представляют собой весьма сложную окислительно-восстановительную систему. В кислой среде ионы Fe(II) восстанавливают V(V) до V(IV), в щелочной, наоборот, ионы Fe(III) окисляют V(IV). Получение осадков возможно при различных их соотношениях.

В целях получения богатых по ванадию осадков из растворов с низкой концентрацией ванадия, например, из обмывочных вод тепловых электростанций, и изучения физико-химических особенностей этой системы проведены исследования в [104–107]. В работе [105] показана зависимость оптической плотности растворов от отношения V(IV) и V(V) (рис. 61). Выявлено, что максимум светопоглощения для всех соотношений в изомолярной серии находится при  $\lambda = 400$  нм, которая, достигнув максимума за 66 ч, в дальнейшем практически не изменяется при выдержке в течение 114 ч. Устойчивый максимум светопоглощения комплексных ионов ванадил-ванадатов в интервале pH = 3,8–4,8 согласуется с работами [108], в которых изучен их состав и свойства.

При введении в систему ионов Fe(III) образовывался осадок и оптическая плотность фильтратов падала (рис. 62), что объясняется выведением ионов ванадил-ванадатов в малорастворимые осадки. Использование этих результатов, а также детальное

изучение введения в систему изомолярных серий ионов Fe(II) позволило разработать способ осаждения богатого по ванадию концентрата (до 42%  $V_2O_5$ ) из обмывочных вод ТЭС [101].

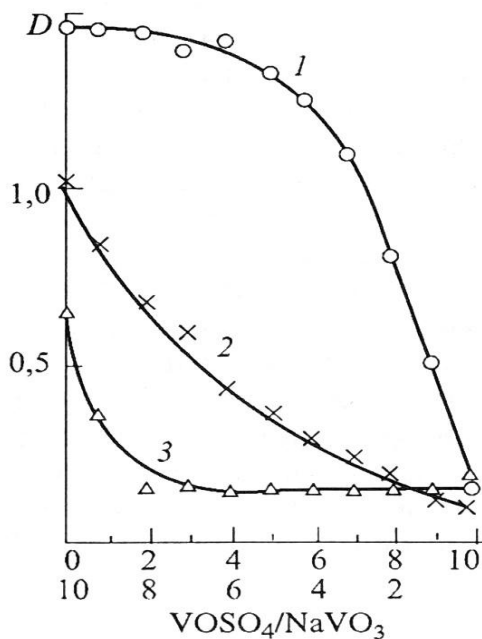
Таким образом, показана возможность практически полного выделения ванадия в области  $pH = 4-5$ . На основании этих результатов разработаны способы выделения осадков ванадилванадатов кальция, никеля, марганца, защищенные авторскими свидетельствами<sup>6</sup>, которые стали базой для разработки эффективных технологических схем переработки ванадийсодержащего сырья. Авторы [109] предложили механизм образования ванадилванадатов железа, натрия, калия и других элементов. Состав ванадилванадатов железа в равновесной системе по данным [109] приведен в табл. 21.



**Рис. 61.** Электронные спектры поглощения растворов системы  $Na_5HV_{10}O_{28}-VOSO_4-H_2O-NaOH$  [105]:  $C_v = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $pH = 3$ ;  $\tau_{\text{выд.}} = 0,5$  ч;  $V(V)/V(IV)$ : 1–10/0, 2–0/10, 3–8/2, 4–7/3, 5–1/9, 6–2/8, 7–6/4, 8–3/7, 9–4/6, 10–5/5,  $l = 0,999$  см

<sup>6</sup> А. с. 676002 (08.06.1977); а. с. 704244 (26.05.1978); а. с. 710259 (22.03.1977); а. с. 826677 (24.08.1977); а. с. 1095660 (06.08.1982).





**Рис. 62.** Изменение оптической плотности изомолярных серий в системе  $C_{V(IV)} + C_{V(V)} = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> при добавке растворов Fe(III),  $l = 20$  мм,  $\tau = 0,5$  [105]: 1 – без железа, pH = 4,5; 2 – Fe: V = 1,56, pH = 4,0; 3 – Fe: V = 1,56, pH = 4,5

Таблица 21

**Состав ванадатов железа со смешанной степенью окисления [109]**

pH равновесных растворов	Состав осадков, мас. %				Соединение
	Fe	Na	V(V)	V(IV)	
9,11	35,48	0,755	5,49	20,24	$\text{NaFe}_{18}\text{V}_{11,85}^{4+}\text{V}_{3,15}^{5+}\text{O}_{59,08} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
8,90	33,07	0,57	5,26	20,41	$\text{NaFe}_{18}\text{V}_{12}^{4+}\text{V}_{3}^{5+}\text{O}_{59} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
5,47	31,97	0,90	8,80	15,01	$\text{NaFe}_{18}\text{V}_{9,45}^{4+}\text{V}_{5,55}^{5+}\text{O}_{60,78} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$
6,49	30,68	0,85	10,68	13,08	$\text{NaFe}_{18}\text{V}_{8,25}^{4+}\text{V}_{6,74}^{5+}\text{O}_{60,88} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$

**Ванадаты никеля.** Обзор работ по образованию ванадатов никеля и сложных ванадатов никеля в сочетании с различными элементами приведен в [31]. Детальное изучение соединений никеля с ванадием проведено [110] и установлено, что существуют три группы ванадатов никеля:

- первая  $Ni_3V_{10}O_{28} \cdot 22 H_2O$ ,  $Na_4NiV_{10}O_{28}(16-28)H_2O$  и  $M_2Ni_2V_{10}O_{28} \cdot nH_2O$ , в случае натрия  $n = 22$ , аммония  $n = 17$ , калия  $n = 15$ ;
- вторая —  $Ni(VO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ;
- третья —  $(NiOH)HVO_4 \cdot 2H_2O$  и  $NiOHVO_3 \cdot 2,2H_2O$ .

Таким образом, показано, что соединения первой группы относятся к классу декаванадатов, второй — к классу метаванадатов, а третьей группы содержат никель в виде гидроксокомплекса.

Обзор различных водно-солевых систем, содержащих соединения ванадия, сведения о диаграммах состояния восьми двойных, 39 тройных и 8 многокомпонентных водно-солевых системах с описанием новых методов их изучения, планирования и моделирования приведены в [111].

\* \* \*

Из приведенного в этой главе далеко не полного обзора исследований по химии ванадия видно, насколько богаты и разнообразны его свойства.

Авторскими свидетельствами и патентами а. с. 411733 (21.09.1973), а. с. 509100 (09.04.1973), пат. 1220360 (23.02.1984), пат. 1455738 (13.07.1987), а. с. 1678074 (23.03.1990), пат. 1208818 (27.09.1983), пат. 2148555 (10.05.2000), пат. 2147620 (20.04.2000), разработанными в том числе авторами монографии, защищены технологические концепции комплексной переработки ванадиевого сырья, имеющие мировую новизну.

## Заключение

В нашей работе показано значение ванадия в комплексном использовании титаномагнетиков – бедных железосодержащих руд, технология переработки которых разработана в России и успешно используется в отечественной и зарубежной практике. Изучены особенности химии ванадия и ванадатов в водно-солевых системах, являющихся основой в переработке различных видов ванадийсодержащего сырья с последующим получением соединений ванадия качества, необходимого для их использования в промышленности.

Подробно описанные исследования отечественных, зарубежных учёных и авторов книги могут служить методическим пособием для изучения не только сложной химии водно-солевых систем ванадия, но и других элементов для сотрудников высших учебных заведений химических специальностей и широкого круга специалистов.

В пособии рассматриваются ресурсы, производство и области применения ванадия, а также основные способы переработки титаномагнетитов и возможные перспективы их использования. Данные перспективные направления предъявляют высокие требования по чистоте, стехиометрическому и фазовому составу, а также кристаллической структуре. Имеющиеся методы твердофазного синтеза ванадатов несовершенны и в ряде случаев не удовлетворяют предъявляемым требованиям. Использование методов осаждения ванадатов из водно-солевых систем позволяет легко решить эти задачи.

Исследованы основные свойства ванадия в растворах. Большая часть работ связана с изучением и моделированием процессов, протекающих при условиях основных технологических стадий, в связи с чем рассмотрение и обобщение работ многих авторов приведено нами в нескольких разделах, обосновывающих процессы переведения ванадия в растворы, осаждения ванадатов и поливанадатов из растворов и др.

Рассмотрено взаимодействие ванадийсодержащих индивидуальных соединений с растворами кислот, гидроксидов и солей. В практике извлечения ванадия из обожженных материалов взаимодействие ванадатов с водой или растворами серной кислоты происходит из диспергированных частиц при постоянном перемешивании суспензии, обновлении раствора вокруг частицы и др. Поэтому для изучения характера и кинетики взаимодействия ванадатов с растворами серной кислоты и другими реагентами наиболее информативны для технологов исследования, проведенные в замкнутой системе с измельченным материалом (-0,16 мм) при активном перемешивании ( $n = 1000$  об/мин) в изотермическом режиме и заданном показателе pH среды.

Описано выделение соединений ванадия из растворов. На основе полученных закономерностей процесса гидролитического осаждения ванадия разработана методика, позволяющая для создания оптимальных условий гидролиза рассчитывать количество реагентов. Современный уровень техники позволяет осуществить контроль за глубоким осаждением ванадия на стадии гидролитического осаждения пятиоксида на действующих предприятиях.

Изучены термические свойства поливанадатов. Термическое поведение ванадатов, получаемых из растворов, зависит от их состава, и знания, полученные при их изучении, важны не только с точки зрения химизма их образования, но и имеют практическое значение, так как в практике выплавки ванадиевых сплавов используется материал, прошедший термообработку. Подробно рассмотрены гетерогенные равновесия в водно-солевых системах ванадатов. В зависимости от того, в каких ионных формах присутствует ванадий в водных растворах при различных его концентрациях и pH в равновесии с раствором, существуют твердые кристаллогидраты ванадатов. Наибольшее число исследований проведено по растворимости ванадатов натрия, аммония и пятиокси ванадия, что объяснимо, так как ванадаты натрия являются промежуточными соединениями при извлечении ванадия почти из всех видов сырья при обжиге с натрийсодержащими добавками. Осаждением и перекристаллизацией ванадата аммония получают чистую пятиокись ванадия. Кроме того, эти соединения широко используют как химические реактивы.

## Библиографический список

1. Гольдштейн, Я.Е. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали / Я.Е. Гольдштейн, В.Г. Мизин. – М.: Metallurgy, 1986. – 272 с.
2. Беспалов, А.В. Термообработка блочного ванадиевого катализатора сотовой структуры для окисления диоксида серы / А.В. Беспалов, А.Ю. Бровкин, В.И. Ванчурин, В.В. Демин, В.С. Бесков // Катализ в промышленности. – 2001. – № 2. – С. 32–35.
3. Добкина, Е.И. Определение активности нанесенного ванадиевого катализатора для окисления диоксида серы с использованием данных проточного метода / Е.И. Добкина, С.М. Кузнецова, Л.А. Нефедова, С.А. Лаврищева // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – Вып. 7. – С. 1100–1102.
4. Тютюков, С.А. Поведение ванадиевых катализаторов при десульфуризирующей термической обработке / С.А. Тютюков // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2002. – № 2. – С. 42–44.
5. Лаврищева, С.А. Серноокислотный ванадиевый катализатор на основе природных силикатных носителей / С.А. Лаврищева, Л.А. Нефедова, С.М. Кузнецова, Е.И. Добкина // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2005. – Т. 48. – Вып. 1. – С. 105–109.
6. Поварова, Е.И. Висмут-цирконий ванадаты как катализаторы реакции дегидрирования изобутанола / Е.И. Поварова, А.И. Пылинина, И.И. Михаленко // Свиридовские чтения: сб. ст. – Вып. 8. – Минск, 2012. – С. 131–137.
7. Красненко, Т.И. Рабочее вещество для термоэмиссионного дозиметра рентгеновского излучения / Т.И. Красненко, А.А. Фотиев,

- Б.В. Слободин, Б.В. Шульгин, А.И. Гаприндашвили, В.С. Кортков. – А.С. № 723470, Б.И. – № 11. – 1980.
8. Зиновьев, А.П. Эффективный лазер на пластине из Nd: YVO<sub>4</sub> с боковой диодной накачкой в различных режимах генерации / А.П. Зиновьев, О.Л. Антипов, А.А. Новиков // Квантовая электроника. – 2009. –Т. 39. – № 4. – С. 309–312.
9. Xiao, Chun Zhou Luminescence properties of Bi codoped and P codoped Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·Eu<sup>3+</sup> / Chun Zhou Xiao, Lu Ping Zhong, Qiu Ping Liu, Ren Yun Kuang, Hong Mei Chen // Inorganic Materials. – Nov., 2009. – Vol. 45. – Issue 11. – P. 1295.
10. Leonidov, I.A. Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·LaVO<sub>4</sub> Cation Conductors / I.A. Leonidov, O.N. Leonidova, L.L. Surat, R.F Samigullina // Inorganic Materials. – Jun 2003. – Vol. 39. – Issue 6. – P. 616.
11. Joung, M.-R. Dielectric properties pyrovanadate Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> / M.-R. Joung, J.-S. Kim, M.-E. Song, S. Nahm, J.-H. Paik // J. Am. Soc. – 2009. – 92. – P. 3092.
12. Joung, M.-R. Dielectric properties pyrovanadate Mg, Ca, Sr<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> / M.-R. Joung, J.-S. Kim, M.-E. Song, S. Nahm, J.-H. Paik // J. Am. Soc. – 2010. – 93. – P. 934.
13. Joung, M.-R. Dielectric properties pyrovanadate Ba<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> / M.-R. Joung, J.-S. Kim, M.-E. Song, S. Nahm, J.-H. Paik, B.-H. Choi // J. Am. Soc. – 2009. – 92. – P. 1621.
14. Барышникова, О.В. Нелинейно-оптические и сегнетоэлектрические свойства ванадатов Ca<sub>9-x</sub>M[Yb(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>], M = Zn, Cd, x = 0,1 / О.В. Барышникова, Б.И. Лазоряк, С.Ю. Стефанович // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. – 2007. – С. 23.
15. Красненко, Т.И. Диффузионно-твердеющий припой / Т.И. Красненко, С.П. Яценко, Л.В. Андрианова, О.Н. Леонидова, Л.М. Скрябнева, Л.М. Пасечник // Патент РФ № 2438844. – 2012. – Оpubл. 10.01.2012.

16. Evans, H.T. Ionic states of vanadium / H.T. Evans // *Journal Geochemistry and mineralogy of the Colorado Plateau Uranium Ores.* – Washington. – 1959. – 91 p.
17. Pourvaix, M. Atlas d'equilibres electrochimique / M. Pourvaix // Paris: Ganthier—Willars. – 1963. – 150 p.
18. Shiller, K. Digammay states V, depending on the pH of the medium / K. Shiller, E. Thilo // *Zs. anorgchem.* – 1961. – V. 310. – P. 261–285.
19. Ивакин, А.А. Потенциометрическое изучение ионных равновесий ванадия (V) / А.А. Ивакин, Л.Д. Курбатова, М.В. Кручинина и др. // *ЖНХ.* – 1986. – Т. 31. – Вып. 2. – С. 388–392.
20. Livage, J. pH diagrams potential and pH-Ig for vanadium ions in solutions / J. Livage // *Coordination Chemistry Rev.* – 1998. – V. 178–180. – № 2. – P. 999–1018.
21. Музгин, В.Н. Аналитическая химия ванадия / В.Н. Музгин, Л.Б. Хамзин, В.Л. Золотавин, И.Я. Безруков. – М.: Наука. – 1981. – 216 с.
22. Безруков, И.Я. Изучение взаимодействия сульфата алюминия с мета-, пиро- и ортованадатами лития в водных растворах / И.Я. Безруков, С.Ю. Романцева, В.А. Спиридонов // *ЖНХ.* – 1977. – Т. 22. – С. 343.
23. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия. – 1979. – 455 с.
24. Svensk, Ake O. Vanadium compounds in aqueous solutions / Ake O. Svensk // *Kem. Tidskr.* – 1961. – Т. 73. – С. 482.
25. Гончаренко, А.С. Электрохимия ванадия и его соединений / А.С. Гончаренко // *Металлургия.* – М., 1969. – 256 с.
26. Lica, V. Ionic forms of vanadium in the liquid state/ V. Lica, J. M. Hook // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9. – P. 2731–2744.
27. Ростокер, У. *Металлургия ванадия* / У. Ростокер. – М.: Изд-во иностр. лит.– 1959. – 345 с.
28. Сырокомский, В.С. *Ванадатометрия.* / В.С. Сырокомский, Ю.Б. Клименко // *Металлургиздат.* – М., 1950. – 171 с.



29. Caprentes, L.E. Chemistry of vanadium in aqueous solutions / L.E. Caprentes // J. Amer. Soc. – 1934. – V. 56. P. – 1347–1353.
30. Морачевский, Ю. В. Спектрофотометрическое изучение водных растворов пентавалентного ванадия / Ю.В. Морачевский, А.И. Беляева // Журнал неорганической химии. – 1956. – № 11. – С. 672–677.
31. Ивакин, А.А. Химия пентавалентного ванадия в водных растворах / А.А. Ивакин, А.А. Фотиев // Тр. ин-та химии УНЦАН СССР. – Свердловск. – 1971. – Вып. 24. – 191 с.
32. Зеликман, А.Н. Теория гидрометаллургических процессов / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Белявская // Metallurgia. – М., 1983. – 424 с.
33. Сирина, Т.П. Взаимодействие ванадатов кальция, железа и никеля с растворами  $H_2SO_4$  и  $NaOH$  / Т.П. Сирина, А.А. Фотиев // ЖНХ. – 1983. – Т. 28. – № 8. – С. 1970–1972.
34. Томаш, З.П. Исследование взаимодействия диоксида тетраванадия с растворами серной кислоты / З.П. Томаш, Т.П. Сирина, Н.П. Слотвинский-Сидак // Тез. докл. науч.- практ. конф. «Д.И. Менделеев и современная химия». – Уфа. – 1984. – С. 29–30.
35. Слотвинский-Сидак, Н.П. Извлечение ванадия из железованадиевых концентратов и конвертерных шлаков / Н.П. Слотвинский-Сидак: автореф. дис. д-ра. техн. наук / Н.П. Слотвинский-Сидак. – М.: ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина. – 1973. – 35 с.
36. Фотиев, А.А. Ванадиевые соединения щелочных металлов / А.А. Фотиев, А.А. Ивакин // Тр. ин-та химии УФАН СССР. – Свердловск, 1970. – Вып. 19. – С. 153.
37. Rossotti, T.J. Dissolution bronze beta type in acidic solutions / T.J. Rossotti, H. Rossotti // Acta chem. Scand. – 1954. – V. 8. – P. 299.
38. Сирина, Т.П. Исследование фазового состава зольных остатков сжигания мазутов и разработка способа извлечения ванадия: дис. ... канд. техн. наук / Т.П. Сирина. – М.: ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина. – 1976. – С. 146.

39. Федоров, П.И. Ионообменное разделение ванадия (V) и двухвалентных металлов (магния, кальция, цинка, кадмия, кобальта и никеля) / П.И. Федоров, В.К. Андреев и др. // Журнал неорганической химии. – 1985. – Т. 30. – Вып. 2. – С. 356.
40. Добош, В.Г. Повышение эффективности и качества ферросплавов / В.Г. Добош, А.А. Фотиев, С.В. Стрепетов, Л.Л. Сурат // Metallurgia. – М., 1986. – С. 101–105.
41. Сирина, Т.П. Изучение условий взаимодействия ванадатов кальция с растворами серной кислоты. Производство стали и ферросплавов. Теория и практика / Т.П. Сирина, В.Г. Мизин // Науч. тр. НИИМ. – Челябинск, 1998. – С. 215–222.
42. Сирина, Т.П. Изучение взаимодействия  $Mg(VO_3)$ ,  $Mg_2V_2O_7$ ,  $CaMgV_2O_7$  с растворами серной кислоты и гидроксида натрия / Т.П. Сирина, А.А. Фотиев, Т.И. Красненко // Тез. докл. VI Всесоюз. совещан. по химии, технологии и применению ванадиевых соединений. – Свердловск, 1990. – С. 208.
43. Ватолин, Н.А. Использование ванадиевого сырья / Н.А. Ватолин, П.И. Волкова, Т.В. Сапожникова и др. // Компл. использ. мин. сырья. – 1988. – № 7. – С. 43.
44. Ватолин, Н.А. Применение ванадиевого сырья / Н.А. Ватолин, П.И. Волкова, Т.В. Сапожникова и др. // Компл. использ. мин. сырья. – 1989. – № 10. – С. 35.
45. Фотиев, А.А. Физико-химические основы переработки ванадийсодержащих концентратов с добавками пиролюзита / А.А. Фотиев, Л.Л. Сурат, В.А. Козлов. – Екатеринбург. – 1994. – 131 с.
46. Стрепетов, С.В. Исследование взаимодействия серной кислоты с твёрдыми растворами / С.В. Стрепетов, В.Г. Добош, Л.Л. Сурат // Журнал прикладной химии. – 1986. – № 3. – С. 491.
47. Мелентьев, А.Б. Взаимодействие системы  $Ca_2V_2O_7$ — $Mn_2V_2O_7$ — $Mg_2V_2O_7$  с растворами серной кислоты / А.Б. Мелентьев, В.Г. Добош, С.В. Стрепетов // Журнал неорганической химии. – 1990. – № 12. – С. 277.

48. Юренко, В.В. Взаимодействия ванадатов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / В.В. Юренко. – М.: ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина. – 1980. – 23 с.
49. Молева, Н.Г. Окисление ванадиевых шлаков / Н.Г. Молева, Н.А. Ватолин, Н.Н. Беляева и др. // *Металлургический передел титаномагнетитовых руд.* – Вып. 19. – С. 102–108.
50. Сирина, Т.П. Растворимость ванадатов в щелочных и кислых растворах / Т.П. Сирина // *Производство ферросплавов: науч. тр. НИИМ.* – М., 1978. – С. 73–75.
51. Мелентьев, А.Б. Химическое моделирование процессов переработки ванадийсодержащих отходов тепловых электростанций: дис. канд. хим. наук / А.Б. Мелентьев. – Екатеринбург: Ин-т химии тв. тела УрО РАН. – 1992. – 113 с.
52. Мелентьев, А.Б. Взаимодействие соединений со структурой граната на основе оксидов натрия, кальция, никеля и ванадия с растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaOH}$  / А.Б. Мелентьев, Т.П. Сирина, Р.П. Куртасова // *Совершенствование сортамента и технологии производства ферросплавов.* – Челябинск: *Металлургия*, 1990. – С. 66–69.
53. Соболев, М.Н. Получение ванадия из керченских железных руд / М.Н. Соболев. – М.: ОНТИ, 1935. – 239 с.
54. Слотвинский-Сидак, Н.П. Осаждение пятиоксида ванадия из производственных серноокислых растворов / Н.П. Слотвинский-Сидак, В.И. Потапов, П.И. Аверин // *Цвет. мет.* – 1966. – Вып. 10. – С. 64.
55. Burwell, V. The degree of transition of vanadium solutions with rapid cooling / V. Burwell // *J. Metals.* – 1961. – V. 18. – P. 562.
56. Краузе, Э.Ф. Степень перехода ванадия растворы при быстром охлаждении / Э.Ф. Краузе и др. // *Уч. зап. МГУ.* – 1934. – Вып. 2. – С. 201.
57. Ducret, L.P. Dissolution of vanadium pentoxide in water and acids / L.P. Ducret et al // *Ann. Chim. France.* – 1951. – V. 6. – P. 705.

58. Jahr, K.F. Dissolution of vanadium pentoxide / K.F. Jahr et al // Chem. Ber. –1963. – V. 96. – P. 556.
59. Плетнев, Р.Н. О химической природе гидратированной пятиокиси ванадия / Р.Н. Плетнев, А.А. Ивакин, В.В. Горшков и др. // Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 224. – № 1. – С. 106–108.
60. Волков, В.Л. Области гомогенности и свойства поливанада-тов  $M2I(III)V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$  / В.Л. Волков, Г.С. Захарова // Журнал неорганической химии. – 1988. – Т. 33. – № 6. – С. 1580–1583.
61. Волков, В.Л. Ксерогели простых и сложных поливанада-тов / В.Л. Волков, Г.С. Захарова, В.М. Бондаренко. – Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 194 с.
62. Реми, Г. Курс неорганической химии / Г. Реми. – М.: Мир, 1966. – Т. 2. – 119 с.
63. Бектуров, А.Б. О гидратированной пятиокиси ванадия / А.Б. Бектуров и др. // Журнал неорганической химии. – 1962. – Т. 7. – С. 2134.
64. Kelmers, A.D. Phase formation in the system  $(NH_4)_2O-V_2O_5-H_2O$  / A.D. Kelmers // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1961. – V. 17. – P. 168.
65. Федоров, П.И. Растворимость в системе  $V_2O_5-NH_3-H_2O$  при  $25^\circ C$  / П.И. Федоров, Л.М. Акулина, Е.С. Разгон // Журнал неорганической химии. – 1967. – Т. 12. – Вып. 1. – С. 81–85.
66. Kelmers, A.D. Anhydrous hexavanadates / A.D. Kelmers // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1961. – V. 21. – P. 45.
67. Ковган, Л.Н. Безводные гексаванадаты / Л.Н. Ковган и др. // Metal. technology. – 1948. – V. 14. – P. 345.
68. Федоров, П.И. Системы  $M(VO_3)_2-V_2O_5-H_2O$  ( $M = Mg$  и  $Ca$ ) / П.И. Федоров и др. // Журнал неорганической химии. – 1976. – Т. 21. – № 4. – С. 1127–1130.
69. Антипова, Ж.А. Химия и технология ванадиевых соединений / Ж.А. Антипова // Материалы Первого всесоюз. совещ. по химии, технологии и применению соединений ванадия. – Пермь, 1974. – С. 341.

70. Frederickson, L.D. IR spectroscopic studies of hexavanadate / L.D. Frederickson, D.M. Hausen // *Anal. Chem.* – 1963. – V. 35. – P. 818.
71. Ивакин, А.А. Растворимость в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HClO}_4-\text{V}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  в области малых соотношений / А.А. Ивакин, А.П. Яценко, Н.С. Матвеева // *Журнал неорганической химии.* – 1976. – Т. 21. – Вып. 5. – С. 1335–1340.
72. Толстов, Л.К. Физико-химическое исследование гидратированной пятиокси ванадия, содержащей щелочной металл: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Л.К. Толстов. – Свердловск, 1969.
73. Ивакин, А.А. Ионный обмен катионов щелочных металлов и аммония на додекаванадиевой кислоте / А.А. Ивакин, И.Г. Чуфарова, Н.И. Петунина // *Журнал неорганической химии.* – 1979. – Т. 24. – Вып. 3. – С. 47–51.
74. Ивакин, А.А. Растворимость и ионообменные свойства поливанадатов щелочноземельных элементов / А.А. Ивакин, И.Г. Чуфарова, Н.И. Петунина // *Журнал неорганической химии.* – 1976. – Т. 21. – Вып. 12. – С. 3192–3195.
75. Кокотов, Ю.А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю.А. Кокотов, В.А. Пасечник. – Л: Химия, 1970. – 155 с.
76. Патент Норвегии № 120578. Оpubл. 19.02.1971. Заявка доступна для ознакомления 07.08.1968.
77. Чуфарова, И.Г. Исследование гекса- додекаванадатов щелочноземельных металлов / И.Г. Чуфарова, А.А. Ивакин, Н.Н. Петунина и др. // *Неорган. мат-лы.* – 1979. – Т. 15. – № 5. – С. 856–860.
78. Макаров, С.С. Изотермы растворимости и твердые фазы системы  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  / С.С. Макаров, А.Т. Репа // *Изв. АН СССР. ОХН.* – 1940. – Т. 3. – С. 349.
79. Яценко, А.П. Сорбция ванадия из алюминатного раствора некоторыми гидроокисями / А.П. Яценко, С.П. Яценко // *Журнал прикладной химии.* – 1966. – Т. 39. – С. 76.
80. Mc Adam, D.J. Polyterm solubility / D.J. Mc Adam, C.A. Pierle // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1912. – V. 34. – P. 604.

81. Menzel, H. Polyterm solubility  $\text{NaVO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  / H. Menzel, G. Muller // *Zs. anorg. Chem.* – 1953. – V. 272. – P. 81.
82. Kelmers, A.D. The effect of temperature and the use of different methods of determining the composition of the solid phase / A.D. Kelmers // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1961. – V. 17. – P. 168.
83. Золотавин, В.Л. Аналитическая химия ванадия / В.Л. Золотавин // *Журнал аналитической химии* – 1947. – Т. 2. – С. 364.
84. Андреев, В.В. Исследование системы  $\text{NH}_4\text{VO}_3\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$  / В.В. Андреев // *Журнал общей химии* – 1954. – Т. 24. – С. 1730.
85. Федоров, П.И. Исследование системы  $\text{NH}_4\text{VO}_3\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$  / П.И. Федоров, Л.М. Акулкина, Е.С. Разгон // *Журнал неорганической химии.* – 1963. – Т. 8. – С. 258.
86. Пинаев, П.И. Систематические исследования системы  $\text{NH}_4\text{VO}_3\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$  / П.И. Пинаев // *Журнал неорганической химии.* – 1965. – Т. 10. – С. 965.
87. Бамбуров, В.Г. Растворимости  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  в воде / В.Г. Бамбуров, А.А. Ивакин // *Тр. Ин-та хим. УФАН СССР.* – Свердловск, 1966. – Вып. 10. – С. 25.
88. А. с. № 198306 (СССР) от 29/IV 1967 / В.Д. Пономарев, В.З. Тарасенко, А.И. Зазубин, В.Н. Беспалов.
89. Moser, L. Study system  $\text{NH}_4\text{VO}_3\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$  / L. Moser, O. Brandl // *Monats.* – 1929. – V. 51. – P. 169.
90. Харламбиева, Т.И. Растворимость метаванадата аммония в карбонатно-аммиачных растворах / Т.И. Харламбиева, Н.П. Слотвинский-Сидак. – М., 1984. – Рук. деп. в ЦНИИЭцветмет. – 3.01.85. № 1247. ЦМ-85 Деп.
91. Rieger, P.H. Processing conditions metavanadate calcium in the system  $\text{V}_2\text{O}_5\text{--CaO--H}_2\text{O}$  / P.H. Rieger // *Aust. J. Chem.* – 1973. – V. 26. – № 6. – P. 1971.
92. Ingri, N. Thermogravimetric studies  $\text{CaVO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  / N. Ingri, F. Brito // *Acta Chem. Scand.* – 1959. – V. 54. – P. 567.

93. Rossotti, T.J. Differential thermal analysis  $\text{CaVO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  / T.J. Rossotti, H. Rossotti // Acta Chem. Scand. – 1956. – V. 10. – P. 957.
94. Ивакин, А.А. Условия образования дека-, гекса- и додекаванадатов / А.А. Ивакин, И.Г. Чуфарова, Н.И. Петунина и др. // Журнал неорганической химии. – 1976. – Т. 21. – Вып. 7. – С. 1770–1774.
95. Лейцин, В.А. О метаванадате кальция  $\text{CaVO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  / В.А. Лейцин, Т.П. Сирина, Р.Ф. Першина // Журнал неорганической химии. – 1973. – Т. 18. – Вып. 9. – С. 2564–2565.
96. Линников, О.Д., Растворимость ванадатов кальция в воде / О.Д. Линников, И.Я. Безруков // Докл. VIII Всерос. конф. «Химия, технология и применение ванадия». – Чусовой, 2000. – С. 97–105.
97. Sucha, V. Composition of calcium vanadate in acid systems / V. Sucha, L. Zurkova // Proc. 8th Conf. Coord. Chem. – Bratislava, 1980. – P. 287–392.
98. Ивакин, А.А. Условия образования дека-, гекса- и додекаванадатов кальция, стронция и бария / А.А. Ивакин, И.Г. Чуфарова, Н.И. Петунина // Журнал неорганической химии. – 1977. – Вып. 22. – С. 1470.
99. Чуфарова, И.Г. Система  $\text{NaVO}_3\text{--Mg}(\text{VO}_3)_2\text{--Ca}(\text{VO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  при  $22^\circ\text{C}$  / И.Г. Чуфарова, Н.И. Петунина, А.А. Ивакин и др. // Журнал неорганической химии. – 1976. – Т. 21. – Вып. 15. – С. 252–254.
100. Святлов, Б.А. Изучение растворимости солей ванадия в системе  $\text{Na}_3\text{VO}_4\text{--NaOH--Na}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$  / Б.А. Святлов, А.В. Сафонов, Н.В. Кичигина // Комплексное использование минерального сырья. – 1988. – № 8. – С. 62–66.
101. Сирина, Т.П. Новая технология переработки отходов тепловых электростанций, сжигающих мазут, с получением ванадия и никеля в виде продукта / Т.П. Сирина, А.А. Фотиев, В.Т. Мизин // Тез. докл. XV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Минск, 1993. – С. 189–191.
102. Козлов, В.А. Современные проблемы металлогении урана и ванадия / А.Ж. Терликбаева, Л.Х. Батракова // Комплексное использование минерального сырья. – 1984. – № 1. – С. 72–74.

103. Золотавин, В.Л. Изучение процессов соосаждения ионов ванадия с гидроокисью железа / В.Л. Золотавин, Э.Г. Корзнякова // Исследования в области химии и технологии редких и радиоактивных элементов. Труды УПИ им. С. М. Кирова. – Свердловск, 1962. – С. 9–17.
104. Сирина, Т.П. Изучение взаимодействия в системе  $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}-\text{FeSO}_4-\text{H}_2\text{O}$  / Т.П. Сирина, М.К. Боева, А.А. Фотиев и др. // Тезисы докл. Всесоюз. конф. «Перспективы использования физико-химического анализа для разработки технологических процессов и методов аналитического контроля химического и фармацевтического производств». – Пермь, 1985. – С. 70–71.
105. Сирина, Т.П. Изучение процессов взаимодействия в системе  $\text{VOSO}_4-\text{NaVO}_3-\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3-\text{H}_2\text{O}$  / Т.П. Сирина, З.П. Томаш, Н.В. Романова и др. // Энергетика и электрификация. – 1986. – № 3. – С. 13–15.
106. Кручинина, М.В. Изучение взаимодействий в системах  $\text{NaVO}_3-\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3-\text{VOSO}_4-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2-\text{FeCl}_3-\text{VOCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  / М.В. Кручинина, Т.П. Сирина // Тез. докл. V Всесоюз. совещания по химии, технологии и применению ванадиевых соединений. Ч. II. – Свердловск, 1987. – С. 80.
107. Ostrowetsky, S. The composition and properties of complexes of vanadium ions, vanadate / S. Ostrowetsky, M.P. Souchay // Compt. Rend. Acad. Sci. – 1963. – Т. 257. – № 14. – P. 2036–2039.
108. Ивакин, А.А. Новый ванадат железа (III) со смешанной степенью окисления ванадия (IV, V) / А.А. Ивакин, М.В. Кручинина, О.В. Корякова // Журнал неорганической химии. – 1990. – Т. 35. – Вып. 10. – С. 2677–2679.
109. Елфимов, В.И. Исследование взаимодействия ионов ванадия 5, никеля 2 и щелочных металлов и физико-химических свойств их соединений: автореф. дис. ... канд. хим. наук / В.И. Елфимов. – Свердловск, 1970. – 28 с.
110. Стрелков, В.В. Ванадийсодержащие водно-солевые системы / В.В. Стрелков, С.А. Мазунин, А.А. Ивакин // Ванадийсодержащие водно-солевые системы. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2002. – 227 с.



*Учебное издание*

**Викторов Валерий Викторович**  
**Сирина Татьяна Петровна**  
**Красненко Татьяна Илларионовна**  
**Соловьёв Георгий Владимирович**

**СВОЙСТВА ВАНАДАТОВ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ  
И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ**

Учебное пособие

ISBN 978–5–906777–48–5

Работа рекомендована РИСом ЧГПУ  
Протокол № 7, пункт 17 от 25.12.2014

Издательство ЧГПУ  
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69

Редактор Е.М. Сапегина  
Компьютерный набор Г.В. Соловьёв

Подписано в печать 01.06.2015

Формат 60x84/16  
Заказ №

Объём 6,0 уч.-изд. л.  
Тираж 100 экз.

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии ЧГПУ  
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69