

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

3 (63)

ИЮЛЬ – СЕНТЯБРЬ 2018 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2018

*Р. А. КАЙЫНБАЕВА, А. А. АГАТАЕВА, Р. М. ЧЕРНЯКОВА,
У. Ж. ДЖУСИПБЕКОВ, К. Е. ЕРМЕКОВА*

АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В ГЕКСАЦИАНОФЕРАТ (III)–
ВАНАДИЛ–НИКЕЛЬ(II) СОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ**

**Сообщение 1. Исследование систем
 $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$**

Аннотация. С помощью метода рН метрического титрования исследован процесс эквимолекулярного взаимодействия в системе $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$. Установлено, что в гексацианоферрат (III) ион-ванадилсодержащей системе кривые титрования раствором гидроксида натрия носят сложный характер и характеризуются наличием трех четко выраженных буферных зон ($0 < pH < 2.75$; $2.75 < pH < 6.75$; $6.75 < pH < 8$) и одной слабо выраженной буферной зоной в области рН от 8.9 до 10.6. В кислой среде протекает процесс комплексообразования, сопровождающийся понижением рН среды, которому соответствует первый скачок на кривой титрования в интервале рН 3.3-5.0. При дальнейшем повышении рН среды от 6.3 до 10 создаются условия протекания окислительно-восстановительных процессов с образованием ванадат (5+) и гексацианоферрат (II) ионов, а также гидроксида ванадия $V(OH)_2$. Кривая титрования в двойной системе $K_3[Fe(CN)_6] - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ имеет одну буферную область в щелочной среде (рН 8). В кислой среде протекает процесс комплексообразования с образованием ферроцианида никеля. По мере накопления в системе OH^- ионов с постоянным значением рН 8 раствор приобретает зеленоватый оттенок и мутнеет, что свидетельствует об образовании в системе гидроксида никеля.

Ключевые слова: гексацианоферрат (III) калия, титрование, сульфат ванадила, сульфат никеля (II), комплексообразование, рН среды.

Введение. В связи с интенсивным развитием нефтедобывающей и нефтеперерабатывающих отраслей в процессе производства образуется значительное количество нефтеотходов. Среди них высокая доля приходится на нефтешламы, которые, в большинстве случаев, складировются либо подвергаются захоронению и оказывают негативное воздействие на биосферу [1]. В то же время, такие отходы содержат ценные компоненты, такие как ванадий и никель, которые востребованы в промышленности Казахстана.

Общеизвестно, что к нефтешламам относятся отходы, образующиеся при очистке нефти, замазученные грунты и донные отложения водоемов, образующиеся при разливе нефти, и т.д. При этом, они являются промышленными отходами 3-го класса опасности, так как содержат тяжелые металлы, такие как железо, кобальт, ванадий и никель, которые относятся к востребованным металлам в экономике.

Прямое извлечение из нефтешламов ванадия и никеля затруднительно и требует предварительной обработки. Например, прокаливание при 650-950°C с последующим разложением полученного спека в минеральной кислоте либо выщелачивание растворами слабых кислот или аммиачно-карбонатным раствором и дальнейшим выделением из полученных растворов ванадия и никеля [2].

Существуют различные способы извлечения ванадия из ванадийсодержащих растворов. Выделение ванадия осуществляется гидролитическим осаждением путем смешивания слабощелочных и кислых растворов до pH 1,6-1,9 и их нагрева до температуры 90-95°C. Выпавший осадок поливанадат натрия, марганца, железа, отфильтровывается и подвергается сушке и плавке, а маточный раствор направляется на химическую очистку от соединений ванадия и других элементов [3]. Недостатками рассмотренных способов является образование большого количества сульфатсодержащих сливных вод, с которыми теряется ванадий, а также образование маточного раствора.

Экстракционный метод с использованием органических реагентов (расплав смеси ПАН (1-(2-пиридилазо)-2-нафтола), пальматиновой кислотой) [4,5]. К недостаткам этих методов относится высокая температура, многостадийность процесса подготовки раствора к извлечению ванадия, повышенная температура (80-90°C) и высокие энерго- и трудозатраты, обуславливающие низкую экономическую эффективность процесса.

В работе [5] показано, что повышение эффективности извлечения ванадия из нефти и нефтепродуктов достигается за счет использования отечественных высокомолекулярных соединений редокс-(со)полимеров с окислительно-восстановительными свойствами. Недостатком данного способа является повышенная температура процесс (60-68°C), строгое соблюдение pH среды (2-3) и недостаточно высокое извлечение ванадия (93,7 %).

В настоящее время развивается сорбционный метод утилизации отработанных нефтепродуктов. Для извлечения ванадия из растворов предложены сильноосновные аниониты, хелатообразующие ионообменные смолы, активные угли и неорганические адсорбенты, а также волокнистые аниониты на основе целлюлозы и др. [6]. В работе [7] предлагаются инновационный способ извлечения попутно-добываемого ванадия из нефти и нефтепродуктов, основанный на сорбционных процессах с использованием полимеров, а также мембранной технологии.

Однако, авторы [8] считают, что среди множества применяемых сорбентов, неорганических и органических (природных и синтезируемых), наиболее перспективными для выделения ванадия являются те вещества, которые содержат элементы с близким к ванадию химическим строением.

В работе [9] показана применимость волокнистого катионита ФИБАН К-1 и аминокарбоксильного ионита ФИБАН АК-22, а также гранулированных сорбентов – макропористых слабоосновных анионитов СУВВЕР и

наноструктурированных анионитов Россион для извлечения ванадия (V) из сернокислых хлоридных растворов. Однако все указанные сорбенты относятся к дорогостоящим и производимым в РФ. Кроме того, после отработки необходима утилизация сорбента.

Известно, что в технологических растворах сернокислотного выщелачивании термообработанных нефтешламов ванадий присутствует в виде катиона ванадила V^{2+} , который характеризуется склонностью ко всевозможным реакциям комплексообразования [10].

Следует отметить, что сведения о сорбционном извлечении ванадия из высокоминерализованных растворов, влиянии типа ионитов и характера функциональных групп на сорбцию и десорбцию ионов ванадия, обоснования влияния pH, температуры и других параметров на селективность сорбционного процесса крайне ограничены и порой противоречивы. В связи с этим необходимо развивать новые методы обезвреживания и переработки нефтесодержащих отходов. На наш взгляд, перспективным методом является процесс комплексообразования.

Цель исследования – установить влияние pH среды методом титрования раствором гидроксида натрия на процесс взаимодействия в двойных « $K_3[Fe(CN)_6]-VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ » системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наиболее распространенными методами исследования процесса комплексообразования в растворе является спектрофотометрический и pH метрический методы, которые взаимно дополняют друг друга. Так применение спектрофотометрического метода позволяет установить, что в исследуемой системе протекает процесс комплексообразования, конкретизировать состав и строение образующихся в растворе комплексов. Метод pH метрии показывает устойчивость образующихся комплексов в зависимости от pH растворов.

Используемые для исследования растворы имеют нейтральную среду или кислую. Так, в воде гексацианоферрат (II) железа диссоциирует:



При этом раствор имеет нейтральную среду с pH 6.7.

Сульфат никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ гидролизуется по катиону, поэтому в растворе присутствуют катионы водорода H^+ . Кроме того, по классификации Пирсона ион Ni^{2+} принадлежит кислотам, занимающим промежуточное положение между жесткими и мягкими кислотами [15]. Соответственно в системе « $K_3[Fe(CN)_6]-NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ » образуется слабокислая среда (pH 5.03).

Поскольку вышеприведенные системы имеют кислую среду, то титрование эквимолекулярных смесей данных систем проводили раствором гидроксида натрия концентрацией 0,01, 0,1 и 0,2 моль/л.

Для приготовления растворов сульфата ванадила $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, сульфата никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, гексацианоферрата (III) (ферроцианида) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ использовали реактивы марки х.ч. Для исследования использовали эквимолекулярные смеси из растворов $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а также $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Титрование аликвоты эквимолекулярных смесей проводили при комнатной температуре. Величину водородного показателя (рН) измеряли на универсальном рН-метре марки 150 МИ. В качестве индикаторного электрода использовали стеклянный электрод ЭЛС 6307. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

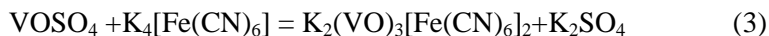
В кислой среде ванадий присутствует в виде катионов VO^{2+} и VO^{3+} , для которых характерен гидролиз с образованием аквакомплексов $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ [11].

Известно, что соль ванадила взаимодействует с ферроцианидами (гексацианоферратами (II)) щелочных металлов с образованием комплексных соединений [12]. Наиболее изучен процесс комплексообразования в системах, содержащих соль ванадила и гексацианоферраты (II) натрия и калия « $\text{VOSO}_4 - \text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ». В системе « $\text{VOSO}_4 - \text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ » при соотношении ФЦ/соль V (n), равном 0,5, образуется ферроцианид ванадила $(\text{VO})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$:

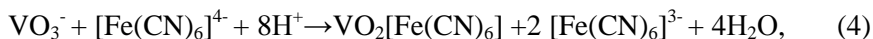


При других соотношениях компонентов происходит образование фаз переменного состава. Причем в условиях избытка $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($0,5 < n < 1,0$) образуются твердые фазы переменного состава $x(\text{VO})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot y\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, которые с повышением соотношения n пептизируются, а затем коагулируются и желтеют.

В системе « $\text{VOSO}_4 - \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ » выделено только смешанное комплексное соединение $\text{K}_2(\text{VO})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (ферроцианид ванадила – калия):



Интересно то, что ванадий в степенях окисления (V) и (IV) и железо 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), а в щелочной, наоборот, ионы Fe (III) окисляют V(IV) до V(V) [13]. Причем получение осадков возможно при различных их соотношениях. Так, в работе [12] показано, что в кислой системе, содержащей V(V) и гексацианоферрат (II) анион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, протекает окислительно-восстановительная реакция:



в которой V(+5) выступает в качестве окислителя и восстанавливается железом (Fe^{+2}) ферроцианидного аниона до более низкой валентности (V^{+4}). При этом Fe (II) окисляется до Fe (III) и происходит перестройка $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ аниона с образованием гексацианоферрат (III) аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Следует отметить, что гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ очень сильный окислитель, особенно в щелочной среде.

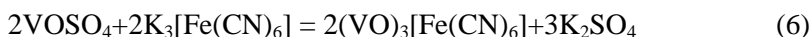
Ионы двухвалентного никель Ni(II) относятся к группе комплексообразователей, имеющих не полностью заполненные d-орбитали. Такие катионы способны образовывать комплексы с кислород- и азотсодержащими лигандами и с лигандами, содержащими серу, фосфор и атомы других элементов [14]. В работе [12] показано, что соли никеля взаимодействуют с ферроцианидами щелочных металлов. В ранее изученной системе « $\text{NiSO}_4\text{--K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ » выделен ферроцианид никеля $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в условиях значительного избытка Ni^{2+} . С ростом соотношения ФЦ/соль Ni образуется комплекс состава $\text{K}_2\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, что указывает на увеличение в осадке содержания $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. При соотношении ФЦ/соль Ni (n) равном 0,75 образуется соединение $\text{K}_4\text{Ni}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. После окончания процесса образования данной соли в жидкой фазе системы фиксируется избыточное содержание ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, которые пептизируют выпавший осадок. Из полученных результатов следует, что ферроцианид никеля $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ способен поглощать ферроцианид калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с образованием смешанных солей. Кроме вышеприведенной смешанной соли могут образоваться $\text{K}_6\text{Ni}_5[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (n = 0,80), $\text{K}_{12}\text{Ni}_8[\text{Fe}(\text{CN})_6]_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (n = 0,87) и $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (n = 1,0). Что же касается взаимодействия гексацианоферратов (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с солями ванадила (V^{4+}) и никеля(II), то данные системы практически не исследованы. В то же время на основании вышеприведенного литературного анализа можно ожидать, что в двухкомпонентных системах « $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ », в которых участвуют катионы ванадила VO^{2+} , Ni^{2+} и ионы железа (II, III), находящиеся во внешней и внутренней сферах ферроцианидного комплекса, процессы протекают с образованием разнообразных соединений.

Высокий заряд иона ванадия V^{4+} и его малый радиус (0,61 Å) делает невозможным его присутствие в водных растворах, поэтому соединения ванадия (IV) в растворах представляют собой оксосоли. В кислых водных растворах солей ванадия (IV) присутствует единственный тип катионов – ионы оксованадия (IV), или ванадила VO^{2+} , как правило, в виде аквакомплексов $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Именно они придают этим растворам ярко-синий цвет, напоминающий окраску медного купороса. В ионе ванадила присутствует двойная связь $\text{V}=\text{O}$ (0,155 – 0,168 нм), которая значительно короче одинарной (~0,23 нм). В кристаллогидратах солей ванадила, как правило, присутствуют изолированные ионы ванадила, имеющие форму октаэдра с одной укороченной связью $\text{V}=\text{O}$ или квадратной пирамиды за

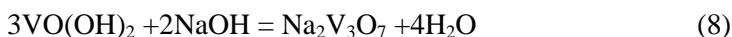
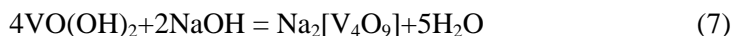
счет координации воды или аниона. Такое строение характерно для трехводного сульфата ванадия $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Экспериментально установлено, что водный раствор $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ имеет кислую реакцию – свидетельство протекающего гидролиза. По-видимому, именно этим объясняется кислая среда используемых в работе эквимолекулярных смесей растворов $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рН 3.1).

На рисунке 1 приведены кривые титрования эквимолекулярных растворов в системе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ с общей концентрацией $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Откуда видно, что при титровании независимо от концентрации гидроксида натрия кривые титрования носят идентичный характер.

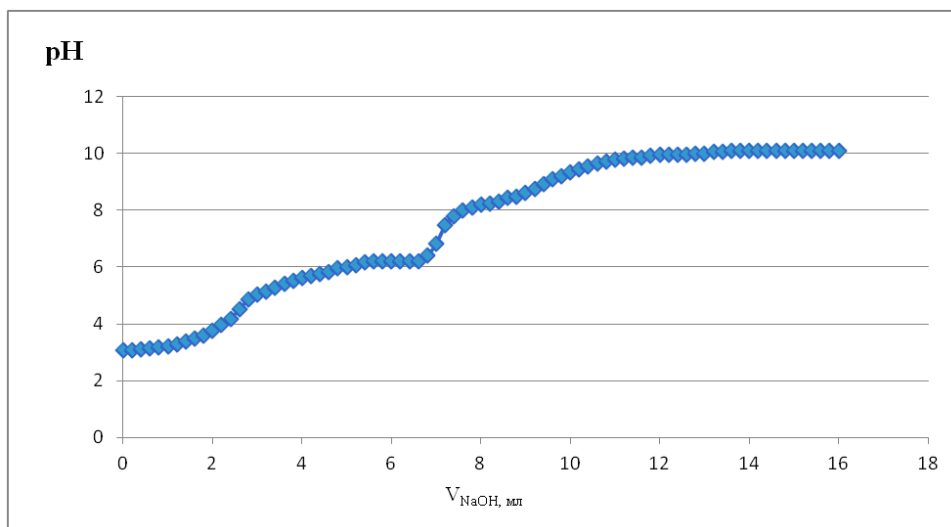
На кривой титрования наблюдаются два скачка. Первый в интервале рН 3.3-5.0, а второй при рН от 6.3 до 8.1. Первый участок на кривой характерен для титрования сильных кислот сильными основаниями и, по-видимому, он отвечает связыванию OH^- ионами выделяющихся в процессе реакции ионов водорода. При этом, возможно, образуется комплексное соединение типа $(\text{VO})\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или $(\text{VO})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



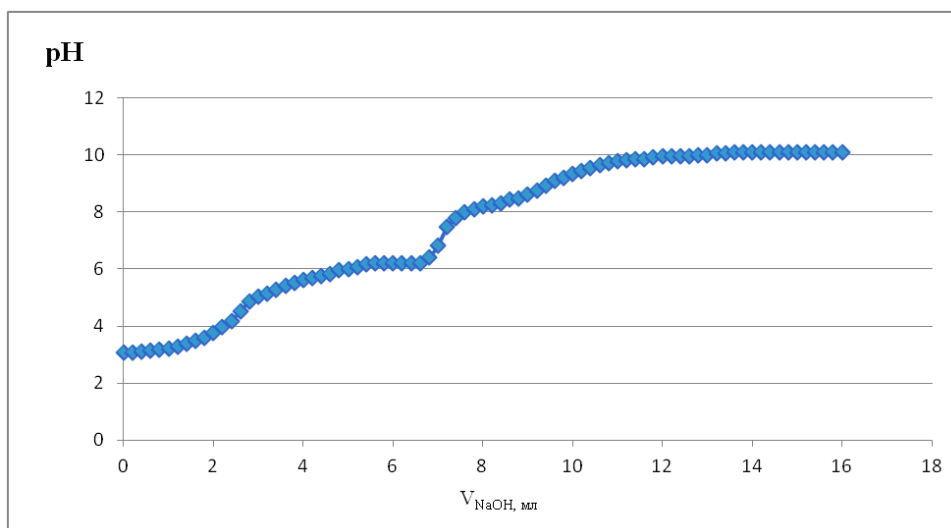
При дальнейшем добавлении щелочи (рН > 3.5) значения рН в системе понижается, т.е. щелочность среды возрастает. Это может быть следствием появления в образующихся продуктах OH^- группы либо за счет ее внедрения в структуру, либо вследствие разрушения комплекса и образования нового соединения (комплекса), сопровождающееся выделением гидроксида ванадила или, как ее называют гипованадиевая кислота ($\text{VO}(\text{OH})_2$, H_2VO_3) [14, 16]. Можно предположить, что образующееся комплексное соединение неустойчиво и в интервале рН 4.5-5.7 разлагается с выделением OH^- в раствор, что сопровождается увеличением рН > 7,8. Так как гидроксид ванадия (IV) обладает амфотерными свойствами, т. е. растворяется и в кислотах и в основаниях, то при увеличении расхода гидроксида натрия не исключено, что происходит его растворение в щелочи [14]. При этом образуется смесь комплексного соединения с ванадатами (IV) различного состава, например ванадатов с ионами $\text{V}_4\text{O}_9^{2-}$ или $\text{V}_3\text{O}_7^{2-}$:



Наличие на кривой титрования мало выраженного скачка при рН 8,4 указывает на возможность протекания данного процесса с образованием соединений переменного состава.



а



б

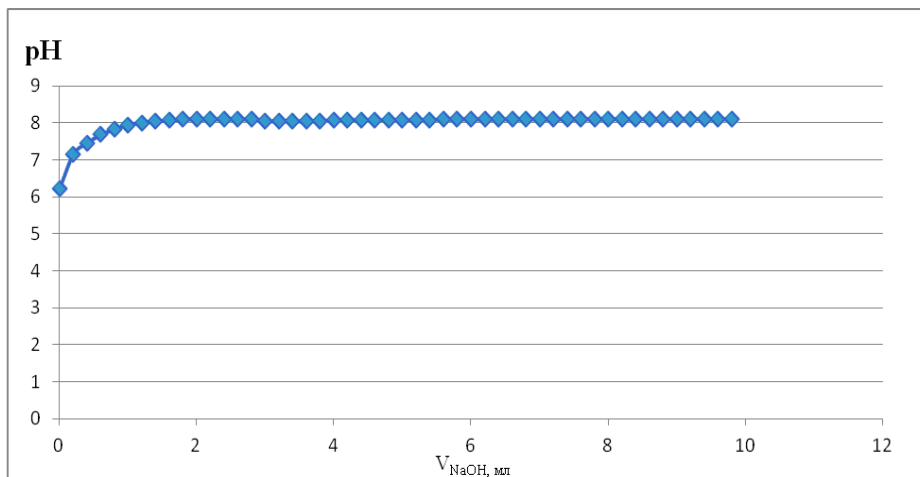
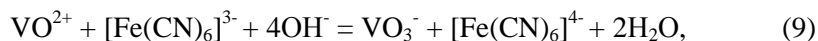
$$C_{K_3[Fe(CN)_6]} = C_{VO_4 \cdot 3H_2O} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Концентрация NaOH: а – 0,01; б – 0,2 моль/л

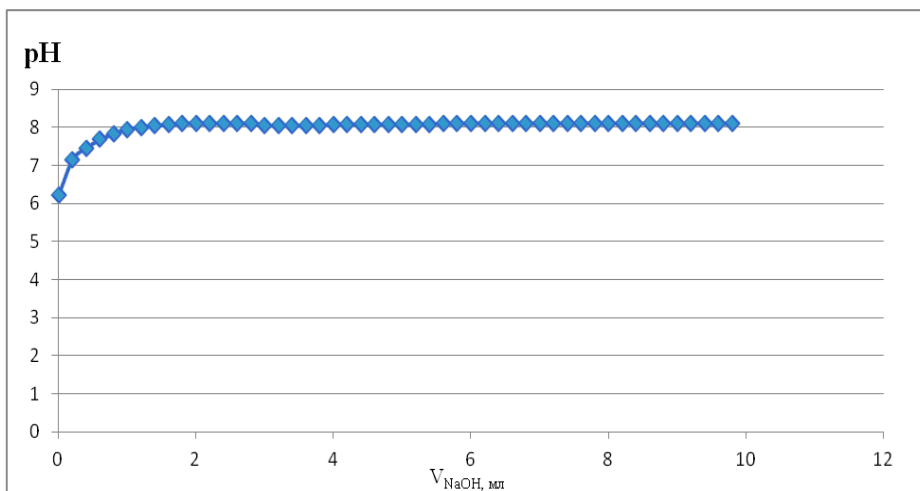
Рисунок – 1 Кривые титрования эквимолекулярных растворов в системе $K_3[Fe(CN)_6] - VO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$

Следует отметить, что одновременное присутствие ванадия в степени окисления (IV) и (V) и железа в степени окисления (II) и (III) представляет собой весьма сложную окислительно-восстановительную систему. В связи с

выше изложенным и согласно данным [17] возможно, что в щелочной среде, содержащей гексацианоферрат (III) и ванадил-ионы VO^{2+} , протекает процесс окисления ванадила ионами $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ до ванадата:



а



б

$C_{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л ; $C_{\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Концентрация NaOH: а – 0,01, б – 0,2 моль/л

Рисунок 2 – Кривые титрования эквимолекулярных растворов в системе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$

Судя по характеру кривых титрования, в системе $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ протекают сложные процессы с образованием продуктов, состав которых в значительной мере зависит от pH среды.

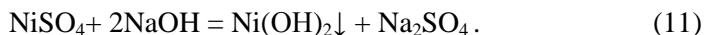
На рисунке 2 представлены кривые титрования эквимолекулярных растворов в системе $K_3[Fe(CN)_6] - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ с общей концентрацией $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Из полученных результатов следует, что кривые титрования независимо от концентрации гидроксида натрия, имеют аналогичный характер. На кривой титрования проявляется одна буферная область в щелочной среде.

Судя по характеру кривых, в данной системе наряду с комплексообразованием протекает процесс образования гидроксида никеля (II). Об этом свидетельствует наличие горизонтального участка на кривой титрования при pH 8. Раствор при данном pH помутнел, а выделенный осадок имел зеленоватый цвет.

Исходя из литературных данных и полученных результатов следует, что в кислой среде, эквимолекулярной системе $K_3[Fe(CN)_6] - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$, образуется комплексное соединение, возможно гексацианоферрат (III) никеля:



В щелочной среде (pH 8) кривая носит горизонтальный характер, что подтверждает образование гидроксида никеля. Данный процесс отражается резким скачком на кривой титрования. Процесс протекает по реакции:



Таким образом, методом pH-метрии установлено, что в двойных эквимолекулярных системах $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ протекает процесс взаимодействия. Показано влияние pH среды на возможность протекания в системе $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ окислительно-восстановительных процессов с образованием ванадатов (V) и гексацианоферрат (II) – ионов. Выявлено, что в двойной системе $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ в щелочной области образуется гидроксид никеля $Ni(OH)_2$.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Байманова А.Е., Рсымбетова А.У. и др. Изучение вопросов техногенной миграции элементов тяжелых металлов из состава нефтей // Научно-технологическое развитие нефтегазового комплекса: Докл. 5 Международных научных Надиловских чтений. – Алматы: Актобе, 2007. – С. 442-446.

[2] По матер. сайта: http://www.shram.kiev.ua/top/patents_extraction/extraction_e1/extraction_134.shtml © shram.kiev.ua

[3] Слотвинский-Сидак Н.П., Андреев В.К. Ванадий в природе и технике. – М.: Знания, 1979. – С. 33-38.

[4] Пред. патент № 15606, МПК: C22B 34/22, B01D 11/04. Способ извлечения ванадии / Досмагамбетова С.С. опубл. 15.04.2005.

[5] Ахмеджанов Т.К., Нуранбаева Б.М., Молдабаева Г.Ж. Инновационные способы извлечения ванадия из нефти и нефтепродуктов. По матер. сайта: rusnauka.com>5_PNW_2010/Tecnic/58668.doc.htm

[6] Мизин В.Г., Рабинович Е.М., Сирина Т.П., Добош В.Г. и др. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 416 с.

[7] Нуранбаева Б.М., Ахмеджанов Т.К., Исмагилова Л.Т. Способ и технологические схемы извлечения ванадия и других металлов из нефти и нефтепродуктов при их подготовке // Современные наукоемкие технологии. Раздел: Химическая технология. Химическая промышленность. – 2013. – № 4. – С. 49-52.

[8] По матер. сайта group-global.org>ru/node/46339

[9] Нве Шванн. Сорбционное извлечение ванадия (V) из разбавленных растворов. Дисс. канд. техн. наук. Спец. 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов. – М.: Росс. химико-технолог. ун-т им. Д. И. Менделеева. – 2014. – 124 с. по матер. сайта: diss.mucltr.ru>media/dissertations/2014/06/Нве...

[10] Якуцени С.П. Распространенность углеводородного сырья, обогащенного тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков. – Санкт-Петербург: Недра, 2005. – 370 с.

[11] Лапочкин О.В. Получение и изучение комплексных соединений ванадила с аминокислотами: глицин, [А]-аланин, [В]-аланин: дис. ... канд. фарм. наук: Спец. 15.00.0. – Пятигорск: ГОУВПО «Пятигорская гос. фармацевт. акад.», 2008. – 119 с.: по матер. сайта: dslib.net>farmakognozia/poluchenie...vanadila...a.html

[12] Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я., Кузнецов В.Г., Корольков А.П. Химия ферроцианидов. – М.: Наука, 1971. – 320 с.

[13] По матер. сайта: helpiks.org>6-37234.html.

[14] Рыльков А.С., Дивин В.В. Об осаждении соединений ванадия и железа из сернокислого раствора выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов: по матер. сайта: mekhanobrchromet.com.ua>storage...articles...2012.pdf.

[15] Гидроксиды, соли кислородсодержащих кислоты и основания: по матер. сайта: helpiks.org>6-37234.html.

[16] Музгин В.Н., Химзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. Аналитическая химия ванадия. Серия: «Аналитическая химия элементов». – М.: Наука, 1981. – 216 с.

[17] Зиятдинова Г.К., Низамова А.М., Самигуллина А.И., Будников Г.К. Электрогенерированные гексацианоферрат (III) – ионы в кулонометрическом анализе // Ученые записки Казанского гос. ун-та. Естественные науки. – 2009. –Т. 151, кн. 1. – С. 32-36.

REFERENCES

[1] Bajmanova A.E., Rsymbetova A.U. i dr. Izuchenie voprosov tehnogennoj migracii jelementov tjazhelyh metallov iz sostava neftej // Nauchno-tehnologicheskoe razvitie neftegazovogo kompleksa: Dokl. Pjatyh Mezhdunarodnyh nauchnyh Nadirovskih chtenij. Almaty: Aktobe, 2007. P. 442-446.

[2] Po mater. sajta: http://www.shram.kiev.ua/top/patents_xtraction/extraction_e1/extraction_134.shtml © shram.kiev.ua

[3] Slotvinskij-Sidak N.P., Andreev V.K. Vanadij v prirode i tehnike. M.: Znaniya, 1979. P. 33-38.

[4] Pred. patent № 15606, MPK: C22B 34/22, B01D 11/04. Sposob izvlechenija vanadii / Dosmagambetova S.S. opubl. 15.04.2005.

[5] Ahmedzhanov T.K., Nurambaeva B.M., Moldabaeva G.Zh. Innovacionnye sposoby izvlechenija vanadija iz nefti i nefteproduktov. Po mater. sajta: rusnauka.com>5_PNW_2010/Tecnic/58668.doc.htm

[6] Mizin V.G., Rabinovich E.M., Sirina T.P., Dobosh V.G. i dr. Kompleksnaja pererabotka vanadievogo syr'ja: himija i tehnologija. Ekaterinburg: UrO RAN, 2005. 416 p.

[7] Nuranbaeva B.M., Ahmedzhanov T.K., Ismagilova L.T. Sposob i tehnologicheskie shemy izvlechenija vanadija i drugih metallov iz nefti i nefteproduktov pri ih podgotovke // Sovremennye naukoemkie tehnologii. Razdel: Himicheskaja tehnologija. Himicheskaja promyshlennost'. 2013. N 4. P. 49-52.

[8] Po mater. sajta group-global.org/ru/node/46339

[9] Nve Shvann. Sorbcionnoe izvlechenie vanadija (V) iz razbavlenykh rastvorov. Diss. kand. tehn. nauk. Spec. 05.17.02 – tehnologija redkih, rassejannyh i radioaktivnyh jelementov. M.: Ross. himiko-tehnolog. un-t im. D. I. Mendeleeva. 2014. 124 p. po mater. sajta: diss.muctr.ru/media/dissertations/2014/06/Nve_...

[10] Jakuceni S.P. Rasprostranennost' uglevodorodnogo syr'ja, obogashhennogo tjazhelymi jelementami-primesyami. Ocenka jekologicheskikh riskov. Sankt-Peterburg: Nedra, 2005. 370 p.

[11] Lapochkin O.V. Poluchenie i izuchenie kompleksnykh soedinenij vanadila s aminokislotalami: glicin, [A]-alanin, [V]-alanin: dis. ... kand. farm. nauk: Spec. 15.00.0. Pjatigorsk: GOUVPO «Pjatigorskaja gos. farmacevt. akad.», 2008. 119 p.: po mater. sajta: dslib.net/farmakognozia/poluchenie...vanadila...a.html

[12] Tananaev I.V., Sejfer G.B., Haritonov Ju.Ja., Kuznecov V.G., Korol'kov A.P. Himija ferrocianidov. M.: Nauka, 1971. 320 p.

[13] Po mater. sajta: helpiks.org/6-37234.html.

[14] Ryl'kov A.S., Divin V.V. Ob osazhdenii soedinenij vanadija i zheleza iz sernokislogo rastvora vyshhelachivaniya otrabotannykh vanadievych katalizatorov: po mater. sajta: mekhanobrchromet.com.ua/storage...articles...2012.pdf.

[15] Gidroksidy, soli kislorodsoderzhashhih kisloty i osnovanija: po mater. sajta: helpiks.org/6-37234.html.

[16] Muzgin V.N., Himzina L.B., Zolotavin V.L., Bezrukov I.Ja. Analiticheskaja himija vanadija. Serija: «Analiticheskaja himija jelementov». M.: Nauka, 1981. 216 p.

[17] Zijatdinova G.K., Nizamova A.M., Samigullina A.I., Budnikov G.K. Jelektrogenerirovannye gekscianoferrat (III) – iony v kulonometrichekom analize // Uchenye zapiski Kazanskogo gos. un-ta. Estestvennyye nauki. 2009. Vol. 151, book 1. P. 32-36.

Резюме

*Р. А. Қайыңбаева, А. А. Ағатаева, Р. М. Чернякова,
Ө. Ж. Жүсіпбеков, Қ. Е. Ермакова*

ГЕКСАЦИАНОФЕРАТ (III), ВАНАДИЛ– ЖӘНЕ НИКЕЛЬ (II) ҚОСЫЛЫСТАРЫ БАР ЖҮЙЕЛЕРДІҢ ӨЗАРА ӘРЕКЕТТЕСУІ

1-хабарлама. $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ жүйесін зерттеу

pH-метриялық титрлеу әдісі арқылы іс – эквимолекулалық мөлшерде $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ жүйесі зерттелді. Гексацианоферрат (III) ион-, ванадил жүйесінде қисық титрлеу ерітіндісімен натрий гидроксиді табиғатта күрделі сипатта болуымен сипатталады үш анық білінетін буферлік аймақтар ($0 < pH < 2.75$; $2.75 < pH < 6.75$; $6.75 < pH < 8$) және бір әлсіз айқын буферлік аймақ, облыс, pH 8.9-10.6. Қышқыл ортада өтетін процесс комплекс, төмендеуіне pH ортасын, оған сәйкес бірінші қадам " қисық титрлеу аралығында pH 3.3–5.0. Одан әрі жоғарылауы кезінде сілтілік орта аралығында 6.3–10-ға дейін pH) құрылады жүру шарттары тотығу-тотықсыздану бөлігі бар ванадат (5+) гексацианоферрат (II) иондары, сондай-ақ ванадий гидроксиді $V(OH)_2$. Қисық титрлеу қос жүйесі $K_3[Fe(CN)_6] - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ бар бір буферлік облысы сілтілі ортада (pH-8). Қышқыл ортада өтетін процесс комплекс құрып ферроцианида никель. Қарай

жинақтау жүйесінде ОЛ-иондарының бақыланған облысы тұрақты мәні рН 8 көрсетеді туралы білім жүйесінде никель гидроксиді ерітіндісі иеленеді жасылдау түске өзгереді.

Summary

*R. A. Kainbayeva, A. A. Agataeva, R. M. Chernyakova,
U. J. Dzhusipbekov, K. E. Ermekova*

STUDY OF THE INTERACTION OF THE HEXACYANOFERRATE (III) ION, VANADIUM AND NICKEL(II)CONTAINING SYSTEMS

Message 1. Study $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ systems

The interaction process in the double equimolecular systems $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ was studied using the pH metric titration method. It is established that in the hexacyanoferrate (III) ion, vanadijsoderzhashchih the system of curves of titration with a solution of sodium gidroksid are complex. There are three distinct buffer zones ($0 < pH < 2.75$; $2.75 < pH < 6.75$; $6.75 < pH < 8$) and one weakly defined buffer zone in the pH range from 8.9 to 10.6. In an acidic medium, the process of complex formation occurs, accompanied by a decrease in the pH of the medium, which corresponds to the first jump on the titration curve in the pH range 3.3-5.0. With a further increase in the alkalinity of the medium 6.3 to 10 pH, the conditions for the oxidation-reduction processes with the formation of vanadates (5+) and hexacyanoferrate (II) ions, as well as vanadium hydroxide $V(OH)_2$ are created. The titration curve in the double system $K_3[Fe(CN)_6] - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ has one buffer region in the alkaline medium (pH 8). In an acidic environment, the process of complex formation with the formation of Nickel ferrocyanide. As the ON⁻ ions accumulate in the system, the observed region with a constant pH 8 indicates the formation of Nickel hydroxide in the system. The solution becomes greenish and becomes cloudy.

Key words: potassium hexacyanoferrate (III), titration, vanadyl sulfate, Nickel sulfate (II), complex formation, pH.