

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»

**1** (65)

ЯНВАРЬ – МАРТ 2019 г.  
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА  
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ  
2019

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

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

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РЯДА ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ

$K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$  и

$K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$

### Сообщение 1. Влияние времени на взаимодействие в системе

$K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$

**Аннотация.** Спектрофотометрическим методом исследован процесс взаимодействия в эквимолекулярной системе  $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ . Выявлено, что в спектре исчезает интенсивная полоса поглощения 778 нм, характерная для  $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ . Уширяется полоса поглощения в области 338-430 нм с *max* при 361 нм, относящийся к ультрафиолетовой области, и более широким *max* при 415 нм, лежащим в видимой области. Выявленные изменения в спектральной картине в исследуемой системе указывают на процесс взаимодействия ее компонентов с образованием комплексного соединения. Установлено, что с ростом времени от 5 до 180 мин рН системы снижается от 3.1 до 2.39, а при 1440 мин возрастает до 2.87. Остаточное содержание гексацианоферрат (III) иона  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  в жидкой фазе исследуемой системы в интервале (5-30) мин возрастает, а дальнейшее повышение времени - уменьшается. То есть степень их связывания уменьшается, а затем увеличивается. В фильтрате, полученном при 30 мин, остаточное содержание гексацианоферрат (III) ионов увеличивается в 2,5 раза, а при 1440 мин - уменьшается в 5,5 раза по сравнению с фильтратом, полученным при 15 мин.

**Ключевые слова:** гексацианоферрат (III) калия, сульфат ванадила, комплексобразование, ИК спектроскопия.

**Введение.** Отходы нефтегазовой промышленности, в том числе нефтешламы, содержат полезные компоненты – ванадий, никель, кобальт и др., которые, в то же время, относятся к тяжелым металлам (ТМ). При складировании или хранении в отстойниках нефтеотходов ТМ мигрируют в почвенные воды, атмосферу, оказывая негативное воздействие на биосферу [1, 2]. В связи с этим возникает необходимость в их утилизации.

Нефтяные шламы (НШ) можно рассматривать как многокомпонентную систему, которая имеет переменный состав. Наличие в таких отходах ванадия и никеля позволяет использовать их в качестве исходного сырья для получения, востребованных в промышленности РК продуктов. Однако переработка НШ затруднена вследствие их переменного состава и наличия остатков углеводородного сырья.

До настоящего времени наиболее распространенным способом переработки НШ и техногенного ванадийсодержащего сырья является их предварительная термообработка до 1000°C с последующим выщелачиванием

спека сильными и слабыми кислотами, или аммиачно-карбонатными растворами [3-5].

Извлечение ванадия, никеля и других полезных компонентов из ванадийсодержащих растворов осуществляется различными способами. Широкое распространение получили методы осаждения аммиаком, растворами гидроксида натрия [4], смесью слабощелочных и кислых растворов (рН 1,6-1,9) с последующим нагревом смеси до 90-95 °С [6], путем кипячения с перекисью водорода или с персульфатом аммония [5], а также экстракционный метод с использованием органических реагентов [7, 8]. Указанные методы имеют ряд недостатков: образование сливных орагно-содержащих вод, необходимость охлаждения больших объемов растворов, строгое соблюдение рН среды (2-3) и др.

В последние годы развитие получили сорбционные и смешанные (комплексообразующе – сорбционные) методы [9]. Достаточно хорошо изучены сорбционные методы извлечения ванадия на анионообменных смолах [7, 8, 10-12], ионитами и композиционными сорбентами [11, 13]. К более перспективным сорбентам относятся углеродсодержащие, активация которых повышает сорбционную способность по отношению к ванадию [14, 15]. К недостаткам данных способов относятся введение дополнительной стадии регенерации ионообменной смолы или стадии отмывки сорбента от соединений ванадия, образование большого количества промывного раствора. Также не рассматриваются вопросы утилизации отработанных сорбентов.

Большинство комплексных солей с анионами  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ , именуемых ферри- и ферроцианидами металлов или гексацианоферрата (II, III) металлов, характеризуются ионообменными свойствами [16]. В кислых средах при низком рН проявляют максимальную адсорбционную способность, а при высоком значении рН обладают более низкой степенью адсорбции [17,18]. В научной литературе имеются данные о молекулярной сорбции катионов щелочных металлов гексацианоферратами (II) никеля и меди [19]. Ферроцианидные сорбенты являются эффективными в процессах очистки водных, щелочных от катионов цезия и других тяжелых металлов [20-25]. Высокие сорбционные и комплексообразующие свойства гексацианоферратов щелочных и переходных металлов, в том числе гексацианоферрата (III) калия и гексацианоферрата (II) железа, можно использовать для выделения из жидких сред ванадия и никеля. Следует отметить, что в научной литературе сведения об их сорбционном извлечении ферроцианидными сорбентами носят ограниченный и противоречивый характер. В связи с этим нами было исследовано влияние времени на процесс взаимодействия в системе  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известно, что при кислотном выщелачивании термообработанных нефтешламов ванадий переходит в раствор в виде катиона ванадила  $\text{VO}^{2+}$ . Соединения ванадия (IV) обладают большей активностью по сравнению с (5+) V [26]. Причем в обычных условиях степень окисления (+4) является для ванадия наиболее характерной. Гексацианоферрат (III) калия (феррицианид)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  также проявляет большую активность по сравнению с гексацианоферратом (II) калия (ферроцианид)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Исследование водно-солевой системы  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  проводили методом прямой спектрофотометрии с использованием солей марки «х.ч.». Применение спектрофотометрического метода позволяет установить, что в исследуемой системе протекает процесс взаимодействия (комплексообразования). Спектрофотометрическое исследование выше указанной системы проводили в растворах с концентрацией гексацианоферрата (III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и ванадила сульфата  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в интервале ( $2 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-3}$ ) моль/л. В качестве фонового электролита использовали растворы сульфата калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (0,101-0,498 моль/л), который не взаимодействует с гексацианоферратом (III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и обеспечивает ионную силу (I) в растворе равную 0,1-0,5. Процесс взаимодействия гексацианоферрата (III)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  с ванадилем сульфата  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  исследовали на спектрофотометре «P-303» фирмы «JapanAPEL» в ультрафиолетовой и видимой областях от 350-1000 nm с помощью открытой кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см. [27, 28].

Изучение влияния времени на процесс взаимодействия в системе  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  проводили при комнатной температуре  $25^\circ\text{C}$ , мольном соотношении  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] : \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  равном 1:1 в условиях перемешивания в кислой среде. Продолжительность процесса составляла от 5 до 1440 мин. Начальную кислотность среды (pH 3,0) создавали 0,1 н серной кислотой. До и после опытов измеряли pH растворов. Исследование влияния времени на процесс взаимодействия в системе  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  проводили следующим образом. После сливания растворов гексацианоферрата (III) калия ( $C_{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л) и ванадила сульфата ( $C_{\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л) и последующей выдержки полученной смеси при определенном времени, выпавшие осадки отфильтровывали, а в фильтрах определяли остаточное содержание ферроцианид иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

Величину водородного показателя (pH) измеряли на pH-метре марки pH 410.

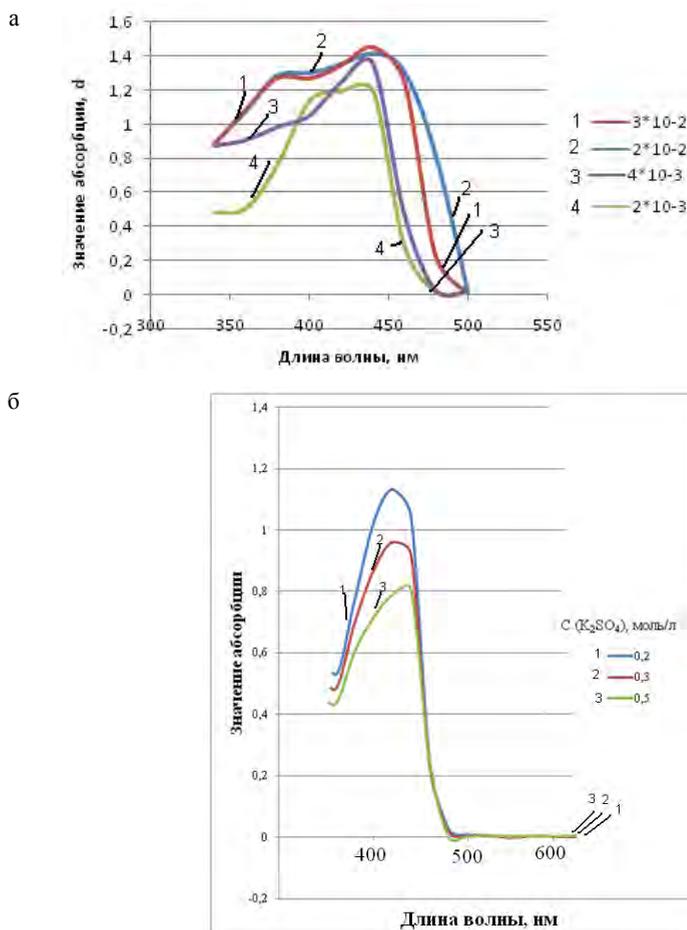
Определение ферроцианид-ионов проводили объемным методом, титрованием раствором сульфата цинка в присутствии дифениламина и ферроцианида калия [29].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

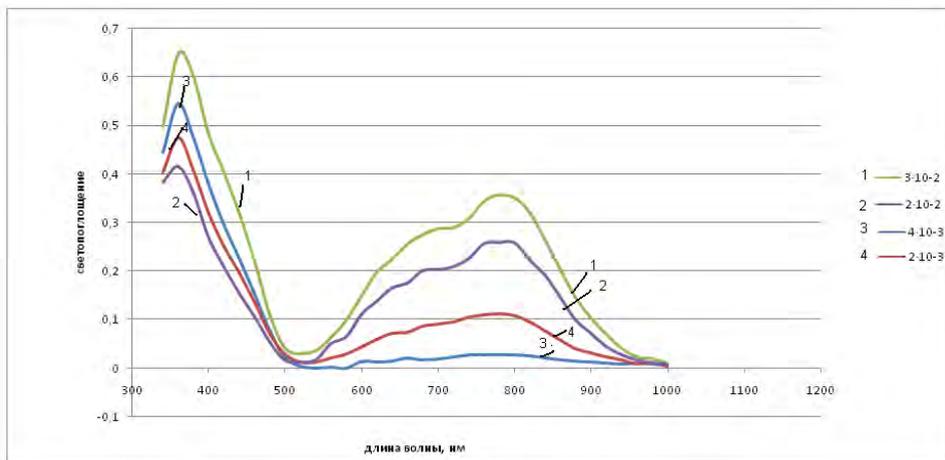
Для установления областей поглощения исходных компонентов изучены спектры поглощения растворов гексацианоферрата (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$  и ванадила сульфата  $VO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ . На рисунке 1 представлены спектры поглощения гексацианоферрата (III) калия в воде и в растворе фоновго электролита  $K_2SO_4$ . В водном растворе для всех концентраций  $K_3[Fe(CN)_6]$  прописывается широкая интенсивная полоса поглощения в области 390-470 нм с выраженным максимумом при 440 нм (рисунок 1, а).

В растворе фоновго электролита ( $I=0,2-0,5$ ) полоса поглощения гексацианоферрата (III) калия ( $C=2 \cdot 10^{-3}$  моль/л) становится более четкой и прописывается в той же области (370-480 нм) и с тем же максимумом (440 нм), что и в водном растворе (рисунок 1, б). Использование в качестве фоновго электролита раствора сульфата калия не смещает максимум полосы поглощения раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

Рисунок 1 –  
Спектры  
поглощения  
растворов  
гексацианоферрата  
(III) калия  
 $K_3[Fe(CN)_6]$ :  
а – в воде,  
концентрация  
 $K_3[Fe(CN)_6]$ , моль/л:  
 $3 \cdot 10^{-2}$  (1);  $2 \cdot 10^{-2}$  (2);  
 $4 \cdot 10^{-3}$  (3);  $2 \cdot 10^{-3}$  (4);  
б – в фоновом  
электролите  
с  $I = 0,2$  (1);  
 $0,3$  (2);  $0,5$  (3)



а



б

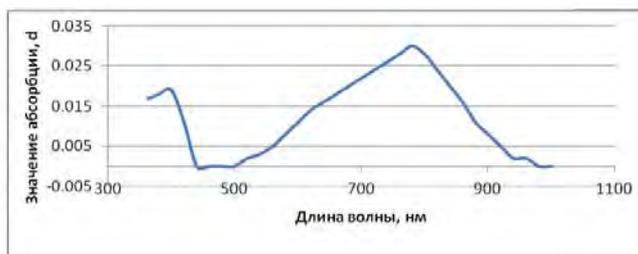


Рисунок 2 – Спектры поглощения растворов ванадила сульфата  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ :  
 а – в воде, концентрация  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , моль/л:  $3 \cdot 10^{-2}$  (1);  $2 \cdot 10^{-2}$  (2);  $4 \cdot 10^{-3}$  (3);  $2 \cdot 10^{-3}$  (4);  
 б – в фоновом электролите с  $I = 0,2$

На рисунке 2 приведены спектры поглощения ванадила сульфата в воде и в растворе фонового электролита  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Как видно из рисунка 2, а, в спектре поглощения водного раствора ванадила сульфата для всех его концентраций имеются интенсивная и малоинтенсивная полосы поглощения с максимумом соответственно при 785 и 362 нм.

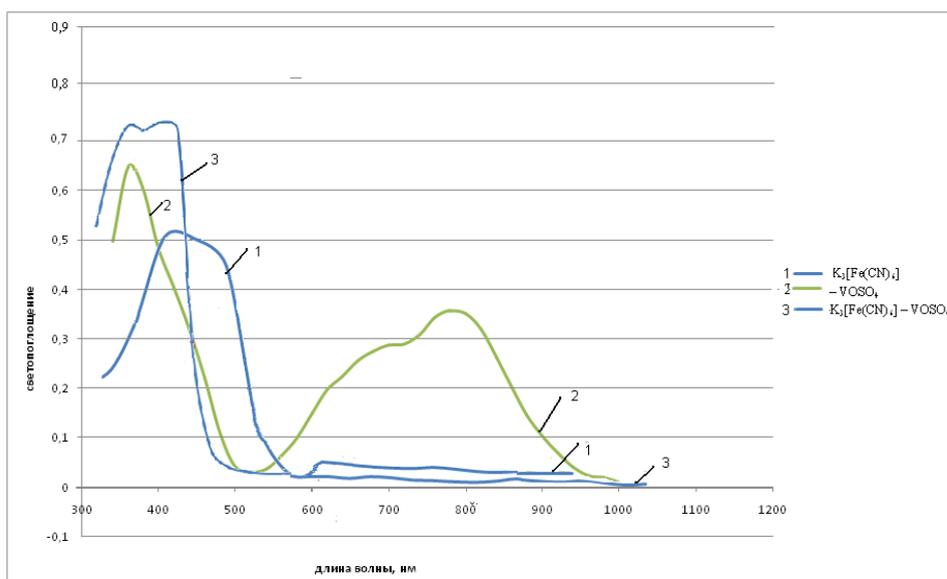
Как видно из рисунка 2, б, в растворе фонового электролита  $\text{K}_2\text{SO}_4$  концентрации 0,197 моль/л ( $I=0,2$ ) максимум интенсивной полосы поглощения ванадила сульфата, прописывающаяся в водном растворе (785 нм), смещается в коротковолновую область на 7 нм (778 нм), а максимум слабоинтенсивной полосы поглощения  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в воде (362 нм) смещается в длинноволновую область на 38 нм (400 нм).

Изменение спектральных свойств ванадила сульфата вызвано природой растворителя. Наличие в нем сульфат-ионов обуславливает батохромный сдвиг максимума поглощения. Сульфат калия имеет малоинтенсивную

полосу поглощения в дальней ультрафиолетовой области  $\lambda=210$  нм, которая не прописывается в спектре [30].

В сульфате калия между ионами калия и сульфат-ионами связь ионная, а между кислородом и серой в сульфат-ионе – ковалентная полярная, что обуславливает не значительный гипсохромный сдвиг интенсивной полосы поглощения. Проведенные исследования показали, что сульфат калия не оказывает значительного влияния на изменения спектра ванадила сульфата.

При смешении растворов гексацианоферрата (III) калия и ванадила сульфата, взятых в соотношении 1:1, наблюдается изменение спектральной картины по сравнению со спектрами индивидуальных соединений (рисунки 3). В спектре эквимолекулярной смеси  $K_3[Fe(CN)_6]-VOSO_4 \cdot 3H_2O$  (кривая 3) не прописывается интенсивная полоса поглощения в ближней инфракрасной области с  $\lambda_{max}$  778 нм, характерная для  $VOSO_4 \cdot 3H_2O$  (кривая 2). Происходит повышение интенсивности и уширение полосы поглощения в области 338-430 нм по сравнению с полосами поглощения растворов  $VOSO_4 \cdot 3H_2O$  и  $K_3[Fe(CN)_6]$ , максимумы которых находятся в этой же области (кривые 1, 2). При этом полоса поглощения эквимолекулярной смеси  $K_3[Fe(CN)_6]:VOSO_4 \cdot 3H_2O$  имеет два максимума: малоинтенсивный  $\lambda_{max}$  при 361 нм, относящийся к ультрафиолетовой области, и более широкий  $\lambda_{max}$  при 415 нм, лежащий в видимой области. Из рисунка 3 следует, что в смеси гексацианоферрата (III) калия с ванадила сульфатом наблюдается повышение светопоглощения при 361 и 415 нм. Это указывает на



$$C_{K_3[Fe(CN)_6]} = 2 \cdot 10^{-3}; C_{VOSO_4 \cdot 3H_2O} = 2 \cdot 10^{-3}; C_{общ} = 4 \cdot 10^{-3}; I = 0,2$$

Рисунок 3 – Спектры поглощения растворов

возможность комплексобразования между ванадила сульфатом и гексацианоферратом (III) калия. Выявленные изменения в спектральной картине эквимолекулярной смеси гексацианоферрата (III) калия с ванадила сульфатом указывают на процесс взаимодействия компонентов системы.

Результаты изучения влияния времени на остаточное содержание ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  приведены в таблице. Как видно из полученных данных, остаточное содержание гексацианоферрат (III) иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  с увеличением времени от 5 до 30 минут возрастает. То есть степень связывания ферроцианид - ионов снижается от 70,27-24,49%. Дальнейшее повышение времени уменьшает остаточное содержание гексацианоферрат (III) иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  в жидкой фазе системы. Так, в фильтрате, полученном при 1440 минутах процесса, остаточное содержание иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  уменьшается в 5,5 раза по сравнению с фильтратом полученным при 15 мин.

Влияния времени на остаточное содержание  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  в жидкой фазе системы  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

τ, мин	Остаточное содержание $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$		pH Исх. – 3.1
	г/л	Ксвяз. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , % (расч.)	
5	18,9	70,27	2.85
10	34,2	46,20	2.84
15	55,3	13,01	2.78
20	45,1	29,05	2.56
30	48,0	24,49	2.41
45	16,7	73,73	2.45
60	19,7	69,01	2.41
90	10,9	82,85	2.38
120	24,8	60,99	2.22
180	11,6	81,75	2.17
300	13,1	79,39	2.39
1440	8,7	86,31	2.87

На взаимодействия компонентов в системе  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  указывает уменьшение значения pH (увеличение кислотности) с повышением времени процесса (таблица). Так, за 5 мин pH снижается со значения 3.1 до 2.85, за 15 мин – со значения 3.1 до 2,78, за 60 мин – со значения 3.1 до 2.41 и т.д. Однако в системе за 1440 мин (24 ч) происходит увеличение pH, т.е. снижение кислотности среды до значения pH 2.87. При этом остаточное содержание ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  является наименьшим во всем исследуемом интервале времени (Ксвяз. = 86,31%). Не исключено, что при длительном контакте исходных компонентов и образующихся в системе

соединений происходит образование гидроксидов железа и ванадия, что отражается на уменьшении кислотности среды, начиная с 300 мин, (таблица). При этом, вероятно, гексацианоферрат (III) ионы соосаждаются с гидроксидами. Это обуславливает уменьшение их содержания в жидкой фазе системы (таблица).

Таким образом, на основании проведенных исследований с использованием спектрофотометрического метода выявлено, что в эквимолекулярной системе  $K_3[Fe(CN)_6]-VO_4 \cdot 3H_2O-H_2O$  протекает процесс взаимодействия исходных компонентов с образованием комплексов и гидроксидов железа и ванадия.

### 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. Пярых Международных научных Надиловских чтений. – Алматы: Актобе, 2007. – С. 442-446.

[2] Суханов А.А., Якуцени, Петрова Ю.Э. Оценка перспектив промышленного освоения металлоносного потенциала нефтей и возможные пути его осуществления // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2012. – Т. 7, № 4. – С. 1-23.

[3] По матер. сайта: [http://www.shram.kiev.ua/top/patents\\_extraction/extraction\\_e1/extraction\\_134.shtml](http://www.shram.kiev.ua/top/patents_extraction/extraction_e1/extraction_134.shtml) © shram.kiev.ua

[4] Рыльков А.С., Дивин В.В. об осаждении ванадия и железа из сернокислого раствора выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов: По матер. Сайта: Гидроксиды, соли кислородсодержащих кислот...helpiks.org>6-37234.html

[5] Жарский И.М., Курило И.И., Бычек И.В., Крышилович Е.В. Выделение ванадийсодержащих продуктов из шламов теплоэлектростанций // Тр. БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. – 2013. – № 3. – С. 3-8.

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

[7] Li X., Wei Ch., Deng Z., Li M., Li C., Fan G. Selective Solvent Extraction of Vanadium over Iron from a Stone Coal Black Shale Acid Leach Solution by D2EHPA/TBP // Hydrometallurgy. – 2011. – Vol. 105. – P. 359-363.

[8] Liu F., Ning P.G., Cao H.B., Zhang Y. Measurement and Modeling for Vanadium Extraction from the  $(NaVO_3 + H_2SO_4 + H_2O)$  System by Primary Amine N1923 // J. of Chemical Thermodynamics. – 2015. – Vol. 80. – P. 13-21.

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

[10] Huang J., Su P., Wu W., Liao S., Qin H., Wu X., He X., Tao L., Fan Y. Concentration and separation of vanadium from alkaline media by strong alkaline anion-exchange resin 717 // Rare Metals. – 2010. – Vol. 29, N. 5. – P. 439-443.

[11] Трошкина И. Д., Балановский Н. В., Нве Шван У, Шиляев А. В. Сорбция ванадия (V) из сернокислых растворов наноструктурированными азотсодержащими ионитами // Цветные металлы. – 2013. – № 11. – С. 62-65.

[12] Li W., Zhang Y., Liu T., Huang J., Wang Y. Comparison of ion exchange and solvent extraction in recovering vanadium from sulfuric acid leach solutions of stone coal // Hydrometallurgy. – 2013. – Vol. 131, 132. – P. 1-7.

[13] Zhang L., Liu ., Xia W., Zhang W. Preparation and Characterization of Chito-san-Zirconium (IV) Composite for Adsorption of Vanadium (V) // Internat. J. of Biological Macromolecules. – 2014. – Vol. 64. – P. 155-161.

- [14] Ординарцев Д.П., Свиридов А.В., Свиридов В.В. Термодинамическое описание процесса сорбции ванадия на углеродсодержащем сорбенте // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16, № 2. – С. 14-22.
- [15] Wadhwa S.K., Tuzen M., Kazi T.G., Soylak M. Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometric Detection of Vanadium in Water and Food Samples After Solid Phase Extraction on Multiwalled Carbon Nanotubes // Talanta. – 2013. – Vol. 116. – P. 205-209.
- [16] Gebrewold F. Advances in inorganic ion exchangers and their application a review article // Chemistry and Materials Research. – 2017. – Vol. 9, N 3. – P. 1-5.
- [17] Cheng W.P., Huang C. Adsorption characteristics of iron-cyanide complex on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. of colloid interface science. – 1996. – Vol. 181, N 2. – P. 627-637.
- [18] Chank J.K. pH-dependent adsorption of hexacyanoferrate (II) onto selected sorbents: Master's thesis. – Clarkson University, Potsdam, 1997.
- [19] Rennert T., Mansfeldt T. Sorption of Iron-Cyanide Complexes in soil // Soil Sci. Soc. Am. J. – 2002. – Vol. 66, N 2. – P. 437-444.
- [20] Naushad M. Inorganic and composite ion exchange materials and their applications (review) // J. of ion exchange letters. – 2009. – Vol. 2. – P. 1-14.
- [21] Suzuki N., Igarashi M., Suzuki H., Iton V., Komatsu Y. Ion-exchange reaction of Cs<sup>+</sup> selective layered  $\gamma$ -titanium and  $\gamma$ -zirconium phosphate // B. Chem. Soc. Jpn. – 2004. – Vol. 77, N 10. – P. 1829-1833.
- [22] Sharygin L., Muromskiy A., Kalyagina M. [et al.] Granular inorganic cation-exchanger selective to cesium // J. Nucl. Sci. Technol. – 2007. – N 5. – P. 767-773.
- [23] Зеленый П.Г., Тюпина Е.А., Милютин В.В. Синтез и сорбционные свойства мелко-дисперсных ферроцианидных сорбентов // Успехи химии и химической технологии. – 2017. – Т. XXXI, № 10. – С. 7-9.
- [24] Милютин В.В., Михеев С.В., Гелиос В.М., Кононенко О.А. Соосаждение цезия с осадками ферроцианидов переходных металлов в щелочных средах // Радиохимия. – 2009. – Т. 51, № 3. – С. 258-260.
- [25] Милютин В.В., Некрасов Н.А., Харитонов О.В., Фирслова А.А., Козлитин Е.А. Сорбционные технологии в современной прикладной радиохимии // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16, № 3. – С. 313-321.
- [26] Суханов А.А., Якуцени, Петрова Ю.Э. Оценка перспектив промышленного освоения металлоносного потенциала нефтей и возможные пути его осуществления // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2012. – Т. 7, № 4. – С. 1-23.
- [27] Булатов М.И., Калинин Н.П. Практическое руководство по фотометрическим методом анализа. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
- [28] Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. – М.: Мир, 2003. – 683 с.
- [29] Аналитический контроль производства в азотной промышленности. – М.: Госхимиздат, 1962. – 159 с.
- [30] Гнатюк В.С., Мурашова З.Ф. О природе полос поглощения в кристаллах K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, активированных ионами таллия // Вестник южного научного центра. – 2014. – Т. 10, № 3. – С. 18-23.

## REFERENCES

- [1] Baymanova A.E., Rsybmetova A.U. et al. Studying the issues of technogenic migration of heavy metal elements from the composition of oils // Scientific and technological development of the oil and gas complex: Dokl. Fifth International Scientific Nadirovskie readings. Almaty: Aktobe, 2007. P. 442-446.
- [2] Sukhanov A.A., Yakutseni, Petrova Yu.E. Evaluation of the prospects for the industrial development of the metal-bearing potential of oil and possible ways of its implementation // Oil and Gas Geology. Theory and practice. 2012. Vol. 7, N 4. P. 1-23.

- [3] According mater. site: [http://www.shram.kiev.ua/top/patents\\_extraction\\_extraction\\_e1\\_extraction\\_134.shtml](http://www.shram.kiev.ua/top/patents_extraction_extraction_e1_extraction_134.shtml) © shram.kiev.ua
- [4] Rylkov A.S., Divin V.V. on the deposition of vanadium and iron from sulphate leaching of spent vanadium catalysts: By mater. site- hydroxides, salts of oxygen-containing acids ... [helpiks.org/6-37234.html](http://helpiks.org/6-37234.html)
- [5] Zharsky I.M., Kurilo I.I., Bychek I.V., Kryshilovich E.V. Isolation of vanadium-containing products from sludge from thermal power plants // Tr. BSTU. Chemistry and technology of inorganic substances. 2013. N 3. P. 3-8.
- [6] Slovinsky-Sidak N.P., Andreev V.K. Vanadium in nature and technology. M.: Knowledge, 1979. P. 33-38.
- [7] Li X., Wei Ch., Deng Z., Li M., Li C., Fan G. Acid Leach Solution by D2EHPA / TBP // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 105. P. 359-363.
- [8] Liu F., Ning P.G., Cao H.B., Zhang Y. System by Primary Amine N1923 // J. of Chemical Thermodynamics. 2015. Vol. 80. P. 13-21.
- [9] Mizin V.G., Rabinovich E.M., Syrina, TP, Dobosh V.G. and others. Complex processing of vanadium raw materials: chemistry and technology. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2005. 416 p.
- [10] Huang J., Su, P., Wu, W., Liao, S., Qin, H., Wu, X., He, X., Tao, L., Fan, Y. Concentration and exchange resin 717 // Rare Metals. 2010. Vol. 29, N 5. P. 439-443.
- [11] Troshkina I.D., Balanovsky N.V., Nva Shvan U, Shilyaev A.V. Vanadium (V) sorption from sulfate solutions by nanostructured nitrogen-containing ion exchangers // Non-ferrous metals. 2013. N 11. P. 62-65.
- [12] Li, W., Zhang, Y., Liu, T., Huang, J., Wang, Y. Comparison of sulfur coal and carbon dioxide // Hydrometallurgy. 2013. Vol. 131, 132. P. 1-7.
- [13] Zhang L., Liu., Xia W., Zhang W. Preparation and Characterization of Chito-san-Zirconium (IV) Composite for Adsorption of Vanadium (V) // Internat. J. of Biological Macromolecules. 2014. Vol. 64. P. 155-161.
- [14] Ordinartsev D.P., Sviridov A.V., Sviridov V.V. Thermodynamic description of the process of sorption of vanadium on a carbon-containing sorbent // SUSU Bulletin. Series "Metallurgy". 2016. Vol. 16, N 2. P. 14-22.
- [15] Wadhwa S.K., Tuzen M., Kazi T.G., Soylak M. Graphic Furnishings on Carbon Nanotubes // Talanta. 2013. Vol. 116. P. 205-209.
- [16] Gebrewold F. Advances in organic ion exchangers and their application a review article // Chemistry and Materials Research. 2017. Vol. 9, N 3. P. 1-5.
- [17] Cheng W.P., Huang C. Adsorption characteristics of iron-cyanide complex on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. of colloid interface science. 1996. Vol. 181, N 2. P. 627-637.
- [18] Chank J.K. pH-dependent adsorption of hexacyanoferrate (II) onto selected sorbents: Master's thesis. Clarkson University, Potsdam, 1997.
- [19] Rennert T., Mansfeldt T. Sorption of Iron-Cyanide Complexes in soil // Soil Sci. Soc. Am. J. 2002. Vol. 66, N 2. P. 437-444.
- [20] Naushad M. Inorganic and Composite ion exchange materials and their applications (review) // J. of ion exchange letters. 2009. Vol. 2. P. 1-14.
- [21] Suzuki N., Igarashi M., Suzuki H., Iton V., Komatsu Y. Ion-exchange reaction of Cs<sup>+</sup> selective layered  $\gamma$ -titanium and  $\gamma$ -zirconium phosphate // B. Chem. Soc. Jpn. 2004. Vol. 77, N 10. P. 1829-1833.
- [22] Sharygin L., Muromskiy A., Kalyagina M. [et al.] Granular inorganic cation-exchanger selective to cesium // J. Nucl. Sci. Technol. 2007. N 5. P. 767-773.
- [23] Zelenin P.G., Tyupina E.A., Milyutin V.V. Synthesis and Sorption Properties of Fine Ferrocyanide Sorbents // Advances in Chemistry and Chemical Technology. 2017. Vol. XXXI, N 10. P. 7-9.

[24] Milutin V.V., Mikheev S.V., Helios V.M., Kononenok O.A. Co-precipitation of cesium with precipitates of transition metal ferrocyanides in alkaline media // Radiochemistry. 2009. Vol. 51, N 3. P. 258-260.

[25] Milyutin V.V., Nekrasov N.A., Kharitonov O.V., Firslva A.A., Kozlitin E.A. Sorption technologies in modern applied radiochemistry // Sorption and chromatographic processes. 2016. Vol. 16, N 3. P. 313-321.

[26] Sukhanov A.A., Yakutseni, Petrova Yu.E. Evaluation of the prospects for the industrial development of the metal-bearing potential of oil and possible ways of its implementation // Neftegazovaya gologiya.

## Резюме

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

$K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$  және  
 $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$  ЖҮЙЕЛЕРІНДЕ ӨЗАРА  
ӘРЕКЕТТЕСУ ҮРДІСТЕРІНЕ ӘРТҮРЛІ ФАКТОРЛАР ҚАТАРЫНЫҢ  
ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

1 хабарлама.  $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$  жүйесіндегі  
өзара әрекеттесу үрдісіне уақыттың әсері

Спектрометриялық әдіспен  $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$  эквимольарлы жүйесіндегі өзара әрекеттесу процесі зерттелді.  $VOSO_4 \cdot 3H_2O$  тән 778 нм қарқынды жұтылу жолағы спектрден жоғалатыны анықталды. Ал ультрафиолет аймағына қатысты 361 нм *тах* бар 338-430 нм аумағындағы жұтылу жолағы кеңейіп және көрінетін аймақта жататын 415 нм-де *тах* бар жолақ анағұрлым ауқымды көрінеді. Зерттелетін жүйедегі спектральды суреттегі өзгерістер оның компоненттерінің өзара әрекеттесу процесінен кешенді қосылыстар түзілуіне көрсетеді. Уақыт 5-тен 180 минутқа дейін ұлғайған кезде жүйенің рН мәні 3,1-ден 2,39-ға дейін төмендейді, ал 1440 минутта ол 2,87-ге дейін артады.

Зерттелетін жүйенің сұйық фазасында уақыттың 5-30 мин аралығында гексацианферрат (III) ионының қалдық мөлшері  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  жоғарылайды, ал уақытты ары қарай жоғарылатқанда – азая бастайды. Яғни олардың байланысу дәрежесі азайып, содан кейін артады. 30 минуттан кейін алынған сүзіндіде гексацианферриат (III) иондарының қалдық мөлшері 2,5 есе артады, ал 1440 минуттан кейін 15 минуттан кейін алынған сүзгіге қарағанда 5,5 есе азаяды.

**Түйін сөздер:** калий (III) гексацианоферраты, ванадил сульфаты, кешентүзілу, ИҚ спектроскопия.

---

---

### Summary

*R. A. Kaiynbayeva, A. A. Agatayeva, K. Ye. Yermekova,  
R. M. Chernyakova, U. Zh. Jussipbekov*

#### STUDY OF THE INFLUENCE OF SOME FACTORS ON THE INTERACTION PROCESS IN THE SYSTEMS $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ AND $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$

Report 1. The effect of time on the interaction  
in the system  $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$

The process of interaction in the equimolecular system  $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$  was studied spectrophotometrically. It was revealed that the intense absorption band at 778 nm, characteristic of  $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ , disappears in the spectrum. The absorption band broadens in the area of 338-430 nm with max at 361 nm, referring to the ultraviolet area, and wider max at 415 nm, lying in the visible area. The revealed changes in the spectral pattern in the system under study indicate the process of interaction of its components with the formation of a complex compound. It was established that with increasing time from 5 to 180 minutes the pH of the system decreases from 3.1 to 2.39, and at 1440 minutes it increases to 2.87. The residual content of hexacyanoferrate (III) of the ion  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  in the liquid phase of the system under study in the interval (5-30) min increases, and a further increase in time decreases. That is, the degree of their binding decreases and then increases. In the filtrate obtained at 30 minutes the residual content of hexacyanoferrate (III) ions increases 2.5 times, and at 1440 minutes it decreases 5.5 times as compared with the filtrate obtained at 15 minutes.

**Keywords:** potassium hexacyanoferrate (III), vanadyl sulfate, complexation, IR spectroscopy.