

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ  
ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ  
Қ. И. СӘТБАЕВ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ  
ТЕХНИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ УНИВЕРСИТЕТІ

СӘТБАЕВ  
УНИВЕРСИТЕТІ



ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ БИОЛОГИЯЛЫҚ  
ТЕХНОЛОГИЯЛАР ИНСТИТУТЫ

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ЗАТТАРДЫҢ  
ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯСЫ КАФЕДРАСЫ



«Қорғауға жіберілді»  
БЗХТ кафедра меңгерушісі  
Н.М. Жунусбекова  
«06» мамыр 2019 ж

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Ванадийді бөліп алуға арналған ферроцианид негізіндегі сорбенттер»

5B072000 – «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» білім беру бағдарламасы бойынша

Орындаған

Б.Қ. Қайыржан

Ғылыми жетекшісі

М.Ж. Кусаинова  
лектор, PhD доктор

Норма бақылау

Ш.У. Мырзабекова

Алматы 2019

## РЕФЕРАТ

Дипломдық жұмыстың көлемі 38 бет; оның құрамы 12 сурет, 6 кесте, және 70 әдебиеттер тізімінен тұрады.

*Түйінді сөздер:* темір (II) гексацианоферраты, ванадий катиондары, сорбция үрдісі, сорбциялану дәрежесі.

*Жұмыстың мақсаты:* Ванадий катионын ферроцианид негізіндегі сорбенттер, соның ішінде темір (II) гексацианоферраты көмегімен сорбциялау үрдісі арқылы бөліп алу және үрдістің жүру режимінің оптималды шамаларын анықтау болып табылады.

*Жұмыстың міндеттері:*

- « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ » жүйесіндегі сорбциялық процеске уақыттың ( $\tau$ , мин.) әсері;

- « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ » жүйесіндегі сорбциялық процеске температураның әсері;

- « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ » жүйесіндегі сорбциялық процеске Қ:С қатынасының (темір (II) гексацианоферраты:ванадий катионының ерітіндісі) әсері;

- « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ » жүйесіндегі сорбциялық процеске  $\text{C}_{\text{V}4+}$  концентрациясының әсері;

- « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ » жүйесіндегі сорбциялық процеске рН -тың әсері;

- « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ » жүйесіндегі сорбцияланудан кейінгі сорбенттердің жалпы заңдылықтары мен құрылымдық өзгерістерінің ерекшеліктерін физикалық-химиялық талдау әдістері арқылы зерттеу.

*Пайдаланылған әдістер:* ИҚ спектроскопия әдісі.

*Қондырғылар:* Сорбция үрдісін жүргізуге арналған зертханалық қондырғы, ИҚ спектрофотометр.

Ең алдымен,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  мен  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ванадий катиондарының сорбциялануына уақыттың әсері зерттелді. Уақыттың сорбциялану процесіне әсері әртүрлі, алайда 5 – 150 минут аралығында жоғары сорбциялану дәрежесіне ие болған уақыт – 60 минут болып табылады. Осы тәжірибеден алынған уақыт басқа тәжірибелерге тұрақты шама, сондай-ақ қалған талдауларда бір-біріне ілесіп отыратындығы көрінеді.

Зертханалық жағдайда ванадий катиондарының сорбциялану үрдісіне әртүрлі факторлардың әсері зерттелді.

## РЕФЕРАТ

Объем дипломной работы составляет 38 страницы; ее состав состоит из 12 рисунков, 6 таблиц и 70 списка литературы.

*Ключевые слова:* гексацианоферрат (II) железа, катионы ванадия, процесс сорбции, степень сорбции.

*Цель работы:* Катион ванадия отделяют сорбентами на основе ферроцианидов, в том числе гексацианоферратом железа (II), с помощью процесса сорбции и определения оптимальных значений режима движения процесса.

*Задачи работы:*

- Влияние времени ( $\tau$ , мин) на сорбцию в системе « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ »;
- Влияние температуры на процесс сорбции в системе « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ »;
- Влияние соотношения Т:Ж (гексацианоферрат железа (II): раствор катиона ванадия) на процесс сорбции в системе « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ »;
- Влияние концентрации  $C_{\text{V}4+}$  на процесс сорбции в системе « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ »;
- Влияние pH на процесс сорбции в системе « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ »;
- Методы физико-химического анализа общих закономерностей и структурных изменений сорбентов в системе « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ».

*Использованные методы:* ИК спектрометрический метод.

*Установки:* Лабораторная установка для сорбционного процесса, ИК спектрофотометр.

Прежде всего,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  исследовали влияние времени на сорбцию катионов ванадия. Время по-разному влияет на процесс сорбции, но время, необходимое для достижения максимальной сорбции в течение от 5 до 150 минут, составляет 60 минут. Время, затраченное на эту практику, показывает, что другие эксперименты согласуются друг с другом, а также в других анализах.

Влияние различных факторов на процесс сорбции катиона ванадия было исследовано в лаборатории.

## ABSTRACT

The volume of the thesis is 38 pages; its composition consists of 12 figures, 6 tables and 70 references.

*Keywords:* iron hexacyanoferrate (II), vanadium cations, sorption process, degree of sorption.

*The purpose of the work:* The vanadium cation is separated by sorbents based on ferrocyanides, including iron (II) hexacyanoferrate, by means of the sorption process and determining the optimal values of the mode of motion of the process.

*Work tasks:*

- Effect of time ( $\tau$ , min) on sorption in the system « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ »;

- Effect of temperature on the process of sorption in the system « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ »;

- The effect of the ratio S:l (iron hexacyanoferrate (II): a solution of the vanadium cation) on the sorption process in the system « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ »;

- Effect of  $C_{\text{V}4+}$  concentration on the sorption process in the system « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ »;

- Effect of pH on the process of sorption in the system « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ »;

- Methods of physico-chemical analysis of general laws and structural changes of sorbents in the system « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ »;

*Methods used:* IR spectrometric method.

*Settings:* Laboratory setup for the sorption process, IR spectrophotometer.

First of all,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  investigated the effect of time on the sorption of vanadium cations. Time has a different effect on the sorption process, but the time required to achieve maximum sorption from 5 to 150 minutes is 60 minutes. The time spent on this practice shows that other experiments are consistent with each other, as well as in other analyzes.

The influence of various factors on the sorption process of the vanadium cation was investigated in the laboratory.

## МАЗМҰНЫ

|  |    |
|--|----|
| Кіріспе  | 6  |
| 1 Әдебиеттік шолу  | 8  |
| 1.1 Ферроцианид негізінде қолданылатын сорбент: темір (II) гексацианоферраты туралы мәлімет                                      | 8  |
| 1.2 Қазіргі таңдағы әлемдік мәселе мұнай өңдеу зауыттарынан шығатын қалдықтарды жою және оның құрамында ванадий ионының кездесуі | 10 |
| 1.3 Ванадий және оның қосылыстарының физика-химиялық қасиеттері  | 12 |
| 1.4 Мұнай қалдықтарында кездесетін ванадийді бөліп алудың екі әдісі: сорбциялық және кешен түзу туралы жалпы мәлімет             | 16 |
| 1.5 Әдебиеттік шолу бойынша талдау   | 19 |
| 2 Тәжірибелік бөлім  | 21 |
| 2.1 Бастапқы материалдар және зерттеу объектілерінің сипаттамасы   | 21 |
| 2.2 Тәжірибе жүргізу. Ванадийді (IV) анықтау әдістемесі  | 21 |
| 2.3 Ванадий ионының сорбциялық дәрежесін есептеу   | 23 |
| 3 Нәтижелер мен оларды талқылау  | 24 |
| 3.1 Ванадий катионының ферроцианидпен, яғни темір (II) гексацианоферратымен сорбциялануына уақыттың әсері                        | 24 |
| 3.2 Температураға байланысты ванадий катионының темір (II) гексацианоферраты көмегімен сорбциялануы                              | 25 |
| 3.3 Ферроцианид және ванадий катионының ерітіндісі, яғни Қ:С қатынасының сорбция үрдісіне әсерін қарастыру                       | 26 |
| 3.4 Ванадий ионының темір (II) гексацианоферраты сорбентімен сорбциялану үрдісіне концентрацияның әсерін зерттеу                 | 27 |
| 3.5 Темір (II) гексацианоферратымен ванадий катионының сорбциялануына рН - тың әсері   | 28 |
| 3.6 Ванадий катиондарын темір (II) гексацианоферратымен сорбциялағанға дейінгі және одан кейінгі физика-химиялық зерттеу         | 29 |
| Қорытынды  | 33 |
| Пайдаланған әдебиеттер   | 34 |

## КІРІСПЕ

### Жұмыстың өзектілігі

Темір (II) гексацианоферраты бойынша бір, екі және үшвалентті катиондарды сорбциялау үрдісі туралы ақпарат ғылыми әдебиетте өте шектеулі. Сонымен қатар құрамына күміс (I), кальций (II), индий (III), галлий (III) кіретін, ҚС сүзгісінен алынған кезде олардың сорбциялану (немесе тұндыру) мүмкіндігі алынып тасталмайды. Осыған байланысты жеке металл катиондары мен олардың бірлескен жүйедегі темір (II) гексацианоферратының сорбциялық сыйымдылығын жүйелі түрде зерттеу қажет. Осындай зерттеулердің нәтижелері мақсатты өнімдерге арналған қазандық «сүтін» өңдеуде әмбебап технологияны әзірлеуге қажет.

Қазіргі таңда мұнай өнімдерінен шығарылатын қалдықтар қоршаған ортаға айтарлықтай зиянын тигізіп жатқанымен қоса, олардың құрамында Қазақстан экономикасында қажетті рөлі бар ауыр металдар қалдық болып шығарылып жатыр. Осы жағдайды ескере отырып, экономикамызға септігін тигізетін ауыр металдарды қалдық құрамынан бөліп алып, екінші ретті өнім ретінде қолдану бұл жұмыстың өзектілігі болып табылады.

Бұл жұмыста зертханалық жағдайда ванадий тұздары құрамынан ванадий катионын ферроцианид негізіндегі сорбент көмегімен сорбциялау үрдісі жүргізілді. Сорбциялау әдісі қарапайым және жақсы басқарылатын процесс болып табылады.

### Жұмыстың мақсаты

Жұмыстың мақсаты ванадий катионын құрамы ұқсас келетін ферроцианид негізіндегі сорбенттер, соның ішінде темір (II) гексацианоферраты көмегімен сорбциялау үрдісі арқылы бөліп алу және үрдістің жүру режимінің оптималды шамаларын анықтау болып табылады.

### Жұмыстың міндеттері:

- « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ » жүйесіндегі сорбциялық процеске уақыттың ( $\tau$ , мин.) әсері;
- « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ » жүйесіндегі сорбциялық процеске температураның әсері;
- « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ » жүйесіндегі сорбциялық процеске Қ:С қатынасының (темір (II) гексацианоферраты:ванадий катионының ерітіндісі) әсері;
- « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ » жүйесіндегі сорбциялық процеске  $\text{C}_{\text{V}4+}$  концентрациясының әсері;
- « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ » жүйесіндегі сорбциялық процеске рН -тың әсері;
- « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ » жүйесіндегі сорбияланудан кейінгі сорбенттердің жалпы заңдылықтары мен құрылымдық өзгерістерінің ерекшеліктерін физикалық-химиялық талдау әдістері арқылы зерттеу.

### Ғылыми жаңалығы

Темір (II) гексацианоферратымен  $\text{V}^{4+}$  катионын сорбциялау процесіне, яғни ванадий катиондарына қатысты жоғары сорбциялық қабілеттілік

көрсететін оптималды жағдайларды анықтауға мүмкіндік беретін, зерттеліп отырған факторлардың ( $\tau$ , мин,  $T^{\circ}\text{C}$ , Қ:С,  $C_V$ , рН) өзара әсер ету заңдылықтары анықталды.  $V^{4+}$  катионының ферроцианид негізіндегі сорбентпен сорбциялану процесі химизмінің жұмыс нұсқасы ұсынылды және қышқыл ортада да, сілтілік ортада да ванадий катиондарының сорбцияланатындығы анықталды.

#### **Зерттеу жұмысының іс жүзіндегі маңыздылығы**

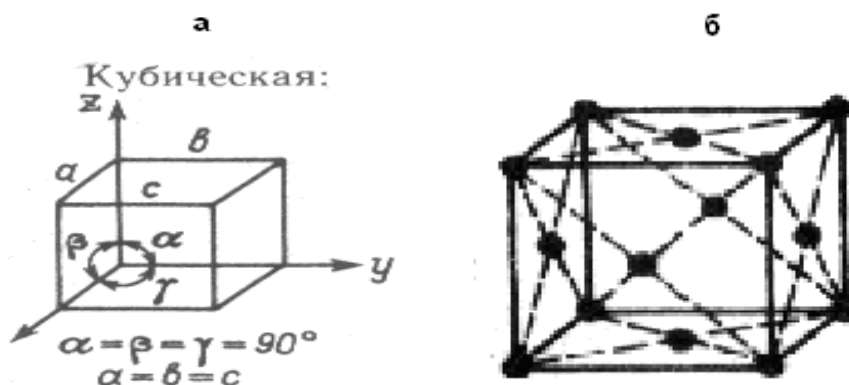
Жоғарыда атап өтілген темір (II) гексацианоферраты және ванадий катиондарын қалдық құрамынан бөліп алу жолдары, қоршаған ортаға залалы аз және экономикамызға тиімді үрдісті толықтай зерттеп, қол жетімді етуге мүмкіндік береді.

## 1 Әдебиеттік шолу

### 1.1 Ферроцианид негізінде қолданылатын сорбент: темір (II) гексацианоферраты туралы мәлімет

Темір (II) гексацианоферраты  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  кристаллдық зат болып табылады, сонымен қатар физикалық және техникалық қасиеттерінің көптеген бөлігі дәл осы кристаллдық күйімен анықталады. [1-3].

Темір (II) гексацианоферратының құрылысы жоғары категориялы симметрияға қатысты – текшелі сингония (1.1-сурет, а) [4] және текшелі ұяшыққа ие,  $\alpha = 10,8 \pm 0,04 \text{ \AA}$  [5]. Егер алты сингонияға сәйкес келетін қарапайым ұяшықтар мүмкіндігінше, координата осьтеріне сәйкес келмейтін қысқа аудармалармен (трансляция) толықтырылса, онда қарапайым ұяшықтарда кристаллдық торлардың қосымша түйіндері пайда болады. Бұл түйіндер, қарапайым ұяшықтарды білдіретін, параллелипипед шыңдары арасындағы кеңістікте орналасады. Олар темір (II) гексацианоферратының барлық шеттерінің ортасында орналасқан және ортаңғы шекті торға ие (1.1-сурет, б).



а – текшелі сингония параметрлерінің қатнасы;

б – текшелі ортаңғы шекті тор

Сурет 1.1. Темір (II) гексацианоферратының кристалдық торы

Құрамында екі түрлі валенттілік күйіндегі металл бар заттар кейде қарқынды түрде боялатындығы жақсы белгілі. Екі- және үшвалентті темір қосылыстары – темір гексацианоферраты (темір көк) типтік мысал бола алады. Бұл қосылыстардың қара бояуы электрондардың төменірек валенттілікті ионнан жоғарырақ валенттілікті ионға ауысуымен байланысты деп қарастыруда. Яғни металл иондарының түсі электронды бұлттың өтуі кезінде тиісті энергияның жарық кванттарын сіңіруге байланысты. Электрондарды барынша еркін орбиталдарға қозғау үшін қажетті энергияны, спектрдің алыс УК – аймағындағы кванттар арқылы ғана жеткізуге болады. Дегенмен, кристалдық торда түрлі-түсті орталықтардың пайда болуы бұл электрондарды алатын бос электрондар мен бос орындардың болуымен



туындауы мүмкін. Осындай әсер атомдар мен кристалдардағы бос орындарды иеленетін электрондарды қалыптастыратын атомдардың кішігірім артықшылығына алып келеді [6-9].

Әдеби деректерге сәйкес [10], кешенді ионның  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  түзілуі ішкі орбитальды қасиетке ие және төмен спинді кешенге жатады:  $\text{Fe}^{2+} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

Жоғарыда келтірілген мысал, бірінші кезекте, күшті үйлестіру байланыстарының қалыптасуы нәтижесінде электрондардың саны мен орналасуы жай күйде еркін ионның сипаттамасымен салыстырғанда өзгеретінін көрсетеді. Екі валентті темір жағдайында кешенді анионда барлық иондар жұптасқан. Бұл тиісті қосылыстың диамагнетизмін тудырады. Бірақ жоғарырақ валенттілікке көшу ішкі жұптарды ажырату қажеттілігімен байланысты болғандықтан, бұл жағдай дәл осы қосылыстағы темірдің тотығу қабілеттілігін азайту керек. Темір (II) атомының циано топтарымен (енді цианид иондарымен емес) үйлесімді байланыстары ковалентті болуы мүмкін және де  $\sigma$  және  $\pi$  - компоненттері бар болуы нәтижесінде октаэдрлік кешенді ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  түзіледі. Бұл байланыстардың қасиеттері, лиганда табиғатына, сонымен қоса комплекстүзуші металл атомының табиғатына да байланысты екені анық.

Нақты ферроцианид – ион ешқашан оқшауланбайды: кристалдарда кристалдану суының катиондары және молекулаларымен қоршалған, ал ерітінділерде – катализатор катиондары мен еріткіш молекулалары.

Алайда темір (II) гексацианоферраты аздап еритін қосылыстарға жатады және оның таза күйінде болуы шектеулі. Ең жиі кездесетіні темір көк.

Темір көк химиялық құрамы бойынша жеке қосылыс емес  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , ол мына тұздардың  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  немесе  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  және сумен қосылыстарының күрделі қоспасы. Жалпы түрде темір көк құрамы мына формуламен  $\text{K}_x\text{Fe}_y[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  көрсетілуі мүмкін және мұнда су адсорбцияланған күйде болады. Құрамында суы жоқ темір көкті алу мүмкін емес [11].

Темір көк құрамында цианид анионы  $\text{CN}^-$  бар болғанымен улы зат емес, өйткені ол тұрақты кешенді гексацианоферрат (II) анионымен тығыз байланысты, бұл анионның тұрақсыздық константасы тек қана  $4 \cdot 10^{-36}$  құрайды [12-14].

Цианид-ион - ерітіндіде өте тұрақты болатын d – элементтерінің көптеген кешендерінің лигандасы болып табылады. Қосылыстары металл иондарының және цианид иондарының электростатикалық өзара әрекеттестігі арқылы нығайтылатын тұрақты байланысқа ие [15].

Темір (II) гексацианоферраты  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  ферри- және ферроцианидтердің кешенді қосылыстарының кең класына жатады. Гексацианоферраттар құрылымының негізгі ерекшелігі, ішкі және сыртқы сфералы металдардың - ортақ шыңдармен біріктірілген алты циан тобы бар октаэдрлерден үш өлшемді онтогенез түзуі. Темір (II) гексацианоферраты -

кеңістіктік топшалары  $Fm\bar{3}m$  немесе  $Fm\bar{3}$  беті ортаңғы текшелі торға және цеолит сипатты құрылымға ие [16].

Аздап еритін темір (II) гексацианоферраты арналар диаметрі  $3,0\text{Å}$  мен  $3,5\text{Å}$  аралығында болатын кристалдық торға ие [17, 18]. Сондықтан темір (II) гексацианоферратымен жұтылған қосылыстар тобына полярлы молекулалар, мысалы, судың ( $2,76\text{Å}$ ) және аммиактың ( $2,84\text{Å}$ ), сондай-ақ өлшемдері ферроцианид торының бос орындарына салыстырмалы түрде жеңіл ену мүмкіндігі бар катиондар мен аниондар жатады. Темір (II) гексацианоферраты құрылысының ерекшелігі бұл қосылысты оның негізіндегі сорбент алуда қолдануға мүмкіндік береді. [19-22].

Темір (II) гексацианоферраты цезий, стронций, рутений, церий және т.б. қатысты ионалмасу қасиетін көрсетеді. Оны статистикалық жағдайда  $В_а - (0,4 - 1,0)$  мг-экв/г бойынша және  $К, Na, Cu - (0,1-0,4)$  мг-экв/г бойынша ион алмасу сыйымдылығының өлшемдері тәжірибе жүзінде алынған сілтілік металдар қоспаларын бөлу үшін қолдануға болады.

Жоғарыда айтылғандай, темір (II) гексацианоферратының айрықша ерекшелігі -  $> 5\text{Å}$  бір ұяшық өлшемі бар  $M-NC-Fe$  тізбектерінен құралған толық кеңістіктердің кристалды құрылымы. Ең тар бөліктегі арналардың ені  $3,5\text{Å}$  тең. Кристалдық торға ие темір (II) гексацианоферратының, ферроцианид желісі арналарының өлшемінен кішірек болатын молекулалар мен катиондарды сіңіруге арналған цеолиттік қабілеті бар. Соңғының теріс заряды тормен электростатикалық өзара әрекеттесу арқылы ұсталатын оң зарядталған немесе полярлы молекулалардың цеолитті қозғалуына мүмкіндік тудырады [23].

Темір (II) гексацианоферраты – нашар еритін қосылыс, бұның бір себебі ол тұрақты коллоидтық жүйенің түзілуімен коллоидтық қасиет көрсетуі. Ерітіндінің рН өзгеруімен оның золь коагуляциялайды, бұл тұнба бөліктеріндегі  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  зарядын бейтараптаушы  $H^+$  иондарының адсорбциясын көрсетеді. Темір (II) гексацианоферраты ерітінділерден өте майда кристалды қосылыстар түрінде бөлінетіндіктен, оның беттік белсенділігі өте жоғары, нәтижесінде беттік молекулалық адсорбцияға ие болады. Яғни үлкен көлемі бар молекулалар, ферроцианид торының арналарына ене алмайды, олардың «шөгінді дәндер арасындағы бос орындарда капиллярлық конденсациясы» (дисперсті өзара әрекеттесу) орын алады. Осылайша, темірдің (II) гексацианоферраты иондарды цеолиттік сіңіру қасиетін және беттік адсорбциясын көрсетеді.

## **1.2 Қазіргі таңдағы әлемдік мәселе мұнай өндеу зауыттарынан шығатын қалдықтарды жою және оның құрамында ванадий ионының кездесуі**

Қазіргі таңда мұнай өндіру технологиясын дамыту үшін мұнай кен орындарын пайдалану кезінде қалдықтардың көптеген мөлшері түзіледі. Сонымен қоса көмірсутегі шикізатымен табиғи орта ластанады. Бұл олармен

жұмыс жасаудың барлық кезеңдерінде, кен орнын игеруден бастап дайын мұнай өнімдерін сақтауға дейінгі аралықта орын алады. Одан бөлек, табиғи ортаға тек қана мұнай мен газ ғана емес, сонымен бірге жанама қоспаларда түседі. Осылайша, мұнай ұңғымаларын бұрғылау кезінде, ілеспе газдар шығарындыларымен қатар, бұрғылау ерітінділері төгіледі және өндіріс кезінде өндірілген мұнаймен бірге төгілетін резервуарлы су шығарылады. Құбыр арқылы мұнай тасымалдау кезінде тоқтату және қақпақ клапандарының тығыз еместігінен газ тәрізді өнімдер ағып кетеді. Кен орындарын игеру кезінде қоршаған ортаның ластану көздері барлау бұрғылау, ұңғымаларды пайдалану, резервуардағы мұнай мен газ төгінділері, оларды тасымалдау және төтенше жағдай болып табылады. Ұңғымадан және бұрғылау шламынан ағынды суларды түсіру топырақ пен су көздерінің улануына ықпал етеді. Мұнай қалдықтарының басым бөлігі негізінен шлам жинаушы, шлам шұңқырларында жинақталады.

Өнеркәсіптік қалдықтарды бейтараптандыру және пайдалану мәселесі дамыған елдердегі мұнай-газ компанияларының көпшілігінде маңызды және өзекті. Бұл негізінен қалдықсыз технологияның белгілі болғандай жоқ екендігімен байланысты және атмосфераға немесе судың зиянды шығарындыларын толықтай дерлік жою кезінде, улы компоненттердің негізгі бөлігі қатты және паста тәрізді (жартылай сұйық) қалдықтар түрінде шоғырланады [24]. Американдық мамандардың деректеріне сәйкес, ірі мұнай өңдеу зауыттарында (тәулігіне 15-16 мың тонна) жылына шамамен 40 мың тоннаға жуық қатты немесе паста тәрізді мұнай құрамдас қалдықтар жиналады. Бейтараптандыру және кәдеге жарату мақсатында шламдарды және шикі мұнайды өндеудің бірыңғай әдісі жоқ екендігін атап өткен жөн. Оларды кәдеге жарату және залалсыздандыру екі маңызды міндетті шешеді: қоршаған ортаны қауіпті ластанудан қорғау және олардың құрамындағы екіншілік шикізатты қолдану. Көптеген дамыған елдерде, мысалы, АҚШ, Жапония, Германия және т.б. сияқты осы жаһандық мәселені шешудің үлкен шығындарына қарамастан, әлі күнге дейін мұнай өнеркәсібінің қалдықтарын қайта өндеудің оңтайлы шешімін тапқан жоқ. Елдегі ірі мұнай-газ компанияларының осы проблеманы шешу жолдарын және инновациялық технологиялардың әртүрлі әдістерін іздестіруі жалғасуда. Алайда, Қазақстандағы мұнай қалдықтарын жоюдың немесе екінші ретті шикізат ретінде қолданудың қолданыстағы әдістері әзірге тек ғылыми зерттеулерде ғана және кең өндірістік қолданысқа ие бола қойған жоқ. Мұнай қалдықтарын жою мәселесінің қиындығы тек оның көлемінде ғана емес, сонымен бірге критерийлер мен өндеу әдістерін әзірлеуде. Бұл проблеманы шешуге бірыңғай көзқарасты таңдауды қиындататын, қалдық құрамының күрделілігі мен тұрақсыздығына байланысты [25, 26].

Мұнай шламын өндеу процесі кешенді ғылыми-техникалық проблема болып табылады және түрлі технологиялық әдістермен жүзеге асырылады. Маңыздылығы – әртүрлі компоненттерден, соның ішінде бірқатар ауыр металдардан, әсіресе ванадий мен никельден тұратын мұнай шламы [27]. Мұнай қоймасы және мұнай шламындағы ванадий-никель бар қосылыстар

қоршаған ортаны ластайды, бірақ екі компонентте Қазақстан экономикасына қажетті және бағалы металдар қатарына жатады [28].

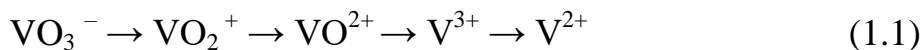
Ванадий мен оның қосылыстары бірегей физика-химиялық қасиеттерге ие, бұл көптеген облыстарда – қара және түсті металлургия, әуе кемелері құрылысы, ғарыш технологиясы, теңіз кеме жасау, атом энергетикасы, химия өнеркәсібінде қолдануға мүмкіншілік береді. Әлемде ванадий өндірісі өсіп, 2013 жылы 76 мың тоннаға жетті [29]. Ванадийдің 85%-дан астамы қара металлургияда әртүрлі болат маркаларын өндіруде тиімді легірлеу қоспасы ретінде қолданылады [30]. Шамамен 8% түсті металлургияда, негізінен әуе кемелері өндірісінде, ғарыш технологиясында және кеме жасауда пайдаланылатын алюминий-ванадий қорытпалары түрінде қолданылады [30]. Қалған тұтынылатын ванадий (5%) химия өнеркәсібіне, атап айтқанда, күкірт қышқылын өндіретін аккумуляторлар мен катализаторларды өндіруге, мұнай крекингіне, сірке қышқылын өндіруге және т.б. жұмсалады.

Ванадий негізнен дисперсті, яғни шашыраңқы түрде болады және темір рудаларында, мұнай, асфальт, битум, тұтанғыш мұнай және т.б. құрамында кездеседі. Ванадийдің жалпы қоры 60 млн. тоннадан аз емес және 19 елде шоғырланған. Соның ішіндегі 90%-ы Оңтүстік Африка, Ресей, Венесуэла, АҚШ, Қытай елдеріне тиесілі. Бұл елдерде өндіріс 50-60 мың тоннаны құрайды (АҚШ-та өндіру көзінің 2/3 бөлігі мұнай болып табылады) [30-32].

Қазақстанда, Қаратаудың солтүстік шығысында, Талас Алатау және Теріскей-Алатау жоталары аралығындағы Кембрий шиферлерінде ванадий кендері табылды. Баласауысқандық, Құрымсақ, Жабағлы кен орындары ең үлкен (3 млн тоннаға жуық ванадий бес тотығы) болып табылады. Ванадий Маңғыстау мұнай кен орындарымен бірге жүреді. Қаражанбас, Солтүстік Бозащы және Талғыстөбе кеніштері (Маңғышлақ, Қазақстан) мұнайы керемет, оның бір тоннасында 250 грамнан астам ванадий бар [33]. Сонымен қатар, ванадийді ванадий бар боксит, көмір-уран, фосфорит және титан-цирконий кен орындарынан жолай алуға болады. Қазақстандағы ванадий қорлары айтарлықтай, бірақ олардың елеулі бөлігі әлі жұмыс істемейді [34,35]. Елімізге қажетті ванадий қосылыстарының мұнай қалдықтарымен бірге жойылып кетпей, оның біршама бөлігін осы қалдықтардан бөліп алудың жолы қарастырылып жатыр. Осы жұмыста ванадий ионын қалдықтардан бөліп алудың сорбциялану үрдісі зерттелді.

### **1.3 Ванадий және оның қосылыстарының физика-химиялық қасиеттері**

Ванадий периодтық жүйенің V тобында орналасқан. Қосылыстарда ол ауыспалы +2-ден +5-ке дейінгі валенттілік көрсетеді. Ванадийдің жоғары тотығу +5 дәрежесінен төменгі тотығу +2 дәрежесіне барлық тотығу дәрежесі арқылы өтуін натрий метаванадат ерітіндісінің қышқыл ортада мырышпен өзара әрекеттесуінен байқауға болады:

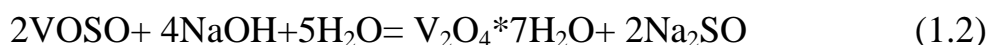


Ванадийдің екі- және үш валентті қосылыстары тұрақсыз және күшті тотықсыздандырғыш болып табылады. Бес валентті ванадийдің туындылары айтарлықтай тәжірибелік мәнге ие. Алайда  $\text{V}^{5+}$  валенттіліктен  $\text{V}^{4+}$  валенттілікке және керісінше жеткілікті оңай ауыса алады. Сонымен қатар, оттегі қосылыстарында +4 (қышқыл ортада) және +5 (бейтарап және сілтілік ортада) тотығу дәрежелері ең тұрақты. Салыстыра қарағанда ванадийдің төртвалентті қосылыстары тұрақтырақ [36].

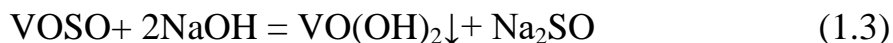
Ванадий (IV) тұздары (ванадилдер) оксотұздарды білдіреді (оксованадий (IV), ванадил  $\text{VO}^{2+}$  иондары). Ерітіндіден бөлініп шыққан гидратталған ванадил тұздары көк, сусыз тұздары – жасыл немесе қоңыр. Бұл реакцияның нәтижесінде пайда болатын ванадил ионы ( $\text{VO}^{2+}$ ) өте тұрақты және тұздардың су ерітіндісінде ғана емес, сонымен қатар ванадий гидроксидінің (+4)  $\text{VO}(\text{OH})_2$  құрамында сақталады [37]. Оларға гидратталған ион беретін  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  (ванадил немесе оксованадий (IV) ионы) ванадий (IV) қосылыстарының сулы ерітінділері көк түсті [38]. Ванадий сулы ерітінділерде тотығу дәрежесі (IV) және белгілі рН (0,1-4) мәндерінде, әдетте ванадил ионы  $\text{VO}^{2+}$  түрінде болады [39]. Күкірт қышқылының артық мөлшерлі ерітінділерін буландыру кезінде ашық көк түсті ванадил сульфаты қышқылының гидраттары  $2\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  кристалданады, оны сондай-ақ диоксотрисульфатты диванадий (IV) қышқылы  $\text{H}_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_3]$  деп те атайды.

Ванадийдің төртвалентті сілтілі металдар тұздары құрамы  $\text{M}_2\text{V}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  гидрат түріндегі ерітінділерінен кристалданады. Сусыз күйде басқа құрамдағы ванадаттар (IV) алынған. Сумен әрекеттескенде гидролизге ұшырайды, ал минералды қышқылдарда ыдырайды [40].

Ванадил ерітінділеріне сілтімен әсер еткенде ластанған-сұр гидрат  $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  түзіледі:

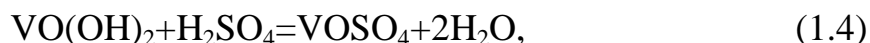


Ванадий (IV) тұздары ерітінділеріне сілті қосқанда қызғылт-қоңыр түсті ванадий гидроксиді (оксогидроксиді)  $\text{VO}(\text{OH})_2$  тұнбасы түзіледі:

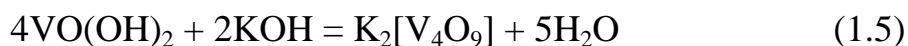


Кристаллды  $\text{VO}(\text{OH})_2$  өзара тізбектеле байланысқан октаэдрлерден  $[\text{VO}_6]$  тұрады. Ванадий (IV) гидроксиді, оксиді секілді амфотерлі қасиетке ие, яғни қышқылда да, негізде де ериді [41].

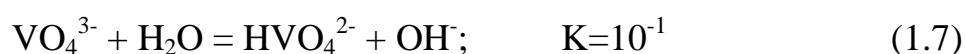
Қышқылдарда ерітілгенде ванадил-иондары ( $\text{VO}^{2+}$ ) түзіледі:



ал сілтілерде ерітілгенде – құрамы әртүрлі ванадаттар (IV) (ванадиттер):



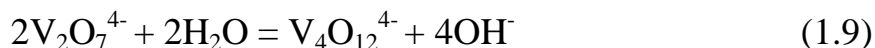
Ванадаттар (IV) – қоңыр түсті заттар, сілтілік ортада тұрақты және ауада оңай тотығады. Күшті сілтілі ортада  $\text{pH} > 13$  кезінде дұрыс тетраэдрді сипаттайтын мономерлі ортованадат-иондары  $\text{VO}_4^{3-}$  басым түседі [42]. Оларға ұқсас ортофосфаттармен изоқұрылымды болып табылатын қатты ортованадаттар, мысалы  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$  сәйкес келеді.  $\text{pH}$  төмендеген жағдайда ортованадаттың протондалуы жүзеге асады:



содан кейін жеке тетраэдрлерді алдымен димерге біріктіру:



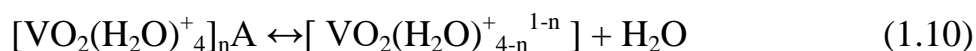
содан кейін циклдік немесе сызықты оксоаниондарға дейін:



Ванадий (IV) ванадийге (V) оңай айналады, сонымен қатар айналым кері қайта алатындықтан, онда бес валентті ванадий деп сипаттағанмыз жөн. Ванадаттар (V) – ашық сарыдан (лимон түстес) қызғылт түске дейінгі тұздар. Ванадийдің +5 тотығу дәрежесі оксокатиондарда  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{VO}^{3+}$  (ванадил-иондары) және оксоаниондарда  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$  және т.б. (ванадат (V)-иондары) жүзеге асырылады. Ванадий (V) ерітінділерде  $\text{VO}^{2+}$  катионы түрінде, бейтарап қосылыстарда  $\text{VO}(\text{OH})_3$ , аниондарда: декаванадаттар ( $\text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})_2^{4-}$ ,  $\text{V}_{10}\text{O}_{27}(\text{OH})^{5-}$  және  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ), монованадаттар –  $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$ ,  $\text{VO}_3(\text{OH})_2^-$  и  $\text{VO}_4^{3-}$  және поливанадаттар –  $\text{V}_2\text{O}_6(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$  және  $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$  түрінде болады [42,43]. Метаванадат - және декаванадат-иондары ванадий 0,1 моль/л концентрациядан жоғарылағанда болады.

Құрамы  $\text{V}_2\text{O}_5$  2-3 г/л құрайтын болса және  $\text{pH} < 2,40$  мәнін көрсетсе, онда ванадий негізінен  $\text{VO}^{2+}$  катиондары және декаванадат анионы  $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$  түрінде кедеседі.

Қышқыл ерітінділерде V(V) аквакомплекс  $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^{4+}]$  түзеді. Сондықтан, көптеген жағдайларда, қышқылдардың су ерітіндісіндегі V (V) комплекстүзілуін аквакомплексінің ішкі сферасында орналасқан су молекулалары лигандаларымен алмастыру процесі ретінде қарастырған жөн [39]:



Күшті сілтілік ерітінділерде ол моноядролы бөлік – ортованадат ионы құрамына кіреді. Сілті концентрациясының төмендеуімен, әлсіз қышқылдық ерітінділерге тән, максималды конденсациялану дәрежесі 10-ға тең полиядролы анион бөлшектері пайда болады [44, 45].

Құрамында  $\text{VO}_4^{3-}$  бар, қышқылдандырылған ерітіндінің ұсынылған поликонденсация үлгісіне сәйкес [46,47], рН 1-13 интервал аралығында, диапазоны 0-3,00 болатын нитрат-иондарының фоннда орналасқан, сутегінің жалпы концентрациясының ерітіндідегі ванадийдің жалпы концентрациясына әртүрлі қатынасы  $Z$  кезіндегі ванадийдің (V) полианиондарын бөлу төменде келтірілген.  $1,75 < Z < 2,40$  аралығында метаполиванадат-аниондар  $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ ;  $\text{HV}_3\text{O}_9^{2-}$ ,  $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$  және  $\text{HV}_4\text{O}_{12}^{3-}$ , ал  $Z > 2,40 - 3,00$  кезінде – декаванадат-анион  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$  болады. Тетраванадат- және гидрометаванадат-аниондарының бар екендігі  $\text{Na}_6\text{V}_4\text{O}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  және  $\text{Na}_3\text{HV}_4\text{O}_{12}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  синтезделген тұздарын химиялық және ИҚ спектроскопиялық зерттеумен дәлелденген.

Ванадий кешенді қосылыстарының кең класы бар [48, 49]. Олардың түзілуі кезінде ванадий кез келген белгілі тотығу дәрежесінде қатысады. Ерітіндідегі катиондарының заряды үштен аспайды. +4 және +5 тотығу дәрежелерінде ванадий тұрақты оксокатиондар  $\text{VO}^{2+}$  және  $\text{VO}_2^{3+}$ , сонымен қатар  $\text{VO}^{3+}$  түзеді. Лигандаларының донорлық атомдары N, O және S кешенді қосылыстарда, ванадий (IV) және (V) катиондарының ванадий (III) катионынан айырмашылығы азотпен салыстырғанда оттегімен күшті байланыстырады. Кешенді қосылыстардың қалыптасуы кезінде, әдетте, ванадий катиондары оттегі мен азоттың электрондық жұптарының акцепторлары болып табылатын гетероциклдер пайда болады.

Ванадий, гетерокомплекстер деп аталатын күрделі тұздар қатарын: ванадомолибдаттар, ванадофосфаттар, уранилванадаттар, ванадовольфраматтар түзеді. Ванадий мен молибденнің гетеро қосылыстарының сериясы мына формула бойынша көрсетілуі мүмкін  $m\text{MeO}\cdot n\text{V}_2\text{O}_5\cdot p\text{MoO}_3\cdot g\text{H}_2\text{O}$  (мұндағы Me –  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  және т.б.;  $m=2-3$ ;  $n=1-2$ ;  $p=4-5$ ;  $g=4-48$ ); ванадий мен вольфрамның гетероқосылыстарының сериясы –  $m\text{Me}_2\text{O}\cdot n\text{V}_2\text{O}_5\cdot p\text{WO}_3\cdot g\text{H}_2\text{O}$  (мұндағы Me –  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  және т.б.;  $m=2-3$ ;  $n=1-3$ ;  $p=4-6$ ;  $g=6-24$ ) [41]

Ванадийдің барлық тотығу дәрежесінде координациялық саны 6-ға тең. Сонымен бірге (IV) және (V) тотығу дәрежелерінде координациялық саны 4 (мысалы, мета-, ди- және ортованадаттарда), сондай-ақ 5 және 8-ге тең қосылыстар түзіледі [43,50].

Сулы ерітінділердегі ванадий күйінің формасын анықтауға көптеген зерттеулер арналды, бірақ әлі күнге дейін бұл сұрақтың толықтай шешілуі алыс. Ерітіндідегі ванадий ионы формасының әртүрлілігі ванадий және металдың әр түрлі қатынастағы қосылыстарының, сонымен қатар бейорганикалық және органикалық лигандалы кешенді қосылыстардың түзілуіне алып келеді.

Ферроцианидке келетін болсақ, онда аниондарының үш- және төртваленттілігі  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  және  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  аралас ферроцианидтер алудың

көптеген нұсқаларына мүмкіндік береді, соның ішінде ванадийдің әртүрлі құрамының сыртқы кеңістік катиондар санының кең ауқымда (жоғарыда көрсетілгендерді ескере отырып) және олардың арасындағы арақатынасының өзгеруімен, сондай-ақ ішкі сфераға анионның ену мүмкіндігімен ерекшеленеді.

#### **1.4 Мұнай қалдықтарында кездесетін ванадийді бөліп алудың екі әдісі: сорбциялық және кешен түзу туралы жалпы мәлімет**

Мұнай кен орындарын пайдалану кезінде мұнай өндіру технологиясын дамытудың қазіргі кезеңінде қалдықтардың үлкен көлемі қалыптасады. Мұнай құрамды қалдықтарды жоюдың әртүрлі, мысалы, термиялық, химиялық, биологиялық және т.б. әдістері бар. Бұл әдістерде, оларды пайдалануды қиындататын бірқатар кемшіл тұстары бар.

Мұнай қалдықтарын жою мәселесінің күрделілігі, бұл қалдықтардың күрделі және айнымалы құрамына байланысты оларды өңдеудің өлшемдері мен әдістерін әзірлеу болып табылады. Мұнай қалдықтарының, соның ішінде мұнай шламының құрамына әртүрлі ауыр және улы металдардың катиондары мен аниондары кіреді. Мұнай шламын әртүрлі компоненттерден, соның ішінде бірқатар ауыр металдардан тазарту әдісін әзірлеу мәселесі ерекше маңызды. Ванадий және никель секілді ауыр металдар, қоршаған ортаны ластап қана қоймайды, олар сондай-ақ Қазақстанның экономикасында қажетті және сұранысқа ие.

Ванадий мен никельді мұнай шламынан тікелей алу өте қиын және алдын-ала өңдеуді талап етеді. Кең таралған әдіс кальцинация - мұнай шламын 650-950°C температура шамасында күйдіргеннен кейін алынған күйдіріндіні, алынған ерітіндіден ванадий мен никельдің бөлінгенінше, минералды қышқылмен ыдырату немесе әлсіз қышқыл немесе аммоний карбонаты ерітіндісімен сілтісіздендіру [51]. Пайдалы компоненттерді қышқылдық өнімді ерітінділерден алудың ең тиімді әдісіне кешен түзуші және сорбциялық жатады [39,52,53]. Сорбциялық әдіс қарапайым және жақсы басқарылатын әдіс екенін атап кеткен жөн.

Қазіргі таңда мұнай өнімдерінің қалдықтарын жоюдың сорбциялық әдісі даму үстінде. Бұл әдістің мәні, мұнай сорбент қуыстарына толтырылады, содан кейін оны оңай жоюға болатындығы. Сорбент мұнай қалдықтарын және оның өнімдерін, соның ішінде көкжиек пленкасын толығымен жинап алады. Сорбциялық әдіс, сонымен қатар ванадийдің шоғырлануына және оны бөліп алуға мүмкіндік береді. Ерітіндіден ванадийді бөліп алу үшін, әртүрлі типтегі материалдар, соның ішінде күшті негізді аниониттер, хелат түзетін ион алмастырушы шайырлар, белсенді көмірлер және бейорганикалық адсорбенттер, сонымен қатар целлюлоза негізіндегі талшықты аниониттер ұсынылған [39]. Мұнай және мұнай өнімдерінен жолай өндірілетін ванадийді бөліп алуда, [54] жұмыста полимерлердің,



сондай-ақ мембраналы технологияның қолданылуымен сорбциялық үрдіске негізделген инновациялық әдісі ұсынылуда.

Алайда [55] авторлары, қолданылатын көптеген бейорганикалық және органикалық (табиғи және синтезделген) сорбенттердің ішінен, ванадийді бөліп алуда тиімдірек болып табылатыны, құрамында ванадийдің химиялық құрылысына жақын элементтері бар сорбенттер деп ойлайды. Мұнайдан ванадийді бөліп алу үшін тиімді сорбентті таңдауда ванадийдің химиялық құрамы мен мынандай химиялық элементтердің, темір, титан, фосфордың жақындығын (ұқсастығын), сондай-ақ аммонийдің және оларды минералдарға орналастыру мүмкіндігін ескерген жөн. Сондықтан сорбент ретінде темірдің табиғи қосылыстары, гидрометаллургиялық өңдеу қалдықтары, табиғи саз, металлургия қалдықтары, әктас, мәрмәр, аэрогелдер, белсенді көмір, алюминий оксиді, ион алмасу және хелатты синтетикалық шайырлар, силикагель және т.б. қолданылуы мүмкін. Бірақ жоғарыда көрсетілген сорбенттерді қолданатын сорбциялық үрдіс арнайы шарттар (қысым, қыздыру және т.б.) талап етеді, үрдістің ұзақтығымен ерекшеленеді. Бұдан басқа, органикалық еріткіштермен (мұнай эфирі, бензол, хлороформ, циклогексан, және т.б.) көміртегі фракцияларын алдын ала десорбциялау және оларды кейіннен айдау арқылы бірнеше сорбциялық әдістер орындалады. Мысалы, марганец бар материалдардың қоспасы мұнаймен автоклавты 350°C дейін қыздыру арқылы өңдеуге ұшырайды, одан әрі метанолдағы 5% хлороформ ерітіндісін сорбент ретінде пайдаланып, полярлы емес ODS-T сорбентпен бағанадағы сұйық хроматография әдісін қолдану арқылы вакуумдық газ майынан ванадийді бөліп алу жүреді.

[38] жұмыста, күкірт хлориді ерітінділерінен ванадийді (V) бөліп алу үшін, талшықты катионит ФИБАН К-1 және аминокарбоксильді ионит ФИБАН АК-22, сондай-ақ түйіршіктелген сорбенттер – макро кеуекті, әлсіз негізді анионит СУВВЕР және нано құрылымдалған анионит Россионның қолданылуы көрсетілген. Алайда көрсетілгендердің барлығы қымбат тұратын және РФ өндірілетін сорбенттерге жатады.

Ванадийдің жоғары минералды ерітінділерден сорбциялануы, ион алмастырғыштардың әсер етуі сияқты және функционалдық топтардың ванадий иондарының сорбция және десорбциясына әсер етуі, рН, температураның және басқа параметрлердің процестердің селективтілігіне негізделуі туралы ақпарат өте шектеулі және кейде қайшы келеді [39].

Ванадийдің төртвалентті  $VO^{2+}$  немесе  $VO(OH)^+$  катиондары технологиялық ерітінділерде, оның ішінде термо өңделген мұнай шламын күкірт қышқылды шаймалаудағы технологиялық ерітінділерде болады [56]. Қышқыл ерітінділерден алынған ванадаттар құрамында, әрдайым ванадий  $V^{4+}$  катионы кездеседі. Сонымен қатар, ванадил  $VO^{2+}$  катиондары әртүрлі кешен түзуші реакцияларына бейімділікке ие [52,53,57].

Сілтілік, сілтілік-жер және өтпелі металдар (II,III) гексацианоферраттары ванадил  $VO^{2+}$  катионына қатысты белсенді қосылыстар ретінде тиімді [23]. Сонымен бірге ферри- және ферроцианид деп аталатын көптеген кешенді тұздар  $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$  және  $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$

аниондары немесе металлдар (II, III) гексацианоферраты, сондай-ақ ион алмасу қасиеттерімен де сипатталады. Ғылыми әдебиеттерде сілтілік металл катиондарының никель және мыс (II) гексацианоферратымен молекулалық сорбциялануы бойынша деректер бар [58]. Олар сұйық ортаны цезий және т.б. ауыр металл катиондарынан тазарту үрдісінде тиімді [59-61]. Ғылыми әдебиеттерді талдау көрсеткендей, белгілі бір жағдайларда ферроцианидтер мен феррицианидтер белсенді тұздармен, мысалы ванадил сульфатымен  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  өзара әрекеттесе алады және бір мезгілде түрлі металл катиондарына қатысты сорбциялық қасиетін көрсетеді. Қышқыл өнімді ерітінділерден ванадий мен никельді бөліп алуда гексацианоферраттың (II) сорбциялық және кешен түзуші қасиеттерін қолдануға болады.

[23,62] жұмыстарына сәйкес, ферроцианид ионы  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ , алты жұптасқан d-электрондар мен бос валентті 3d (бір), 4s және p-орбиталары және  $\text{CN}^-$ -иондары бар  $\text{Fe}^{3+}$  ионынан тұрады. Нәтижесінде октаэдрлі кешенді ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  түзіледі. Бұндай кешенді иондарда Fe (III) атомдарының циантоптарымен (CN) (бірақ цианид-иондары емес) координациялық байланыстары негізінен ковалентті және бір мезгілде  $\sigma$ - және  $\pi$ -компоненттері болуы мүмкін.

Циан топтарды металмен үйлестіру көміртегі арқылы жүзеге асырылады, бұл көптеген рентгендік дифракция және нейтронды дифракциялық зерттеулермен расталады. Бұл  $\sigma$  – байланысынан басқа, бос-қисық  $\sigma$ - және  $\pi$  орбиталарының металлдың бос емес d – орбитасымен өзара әрекеттесуіне байланысты циано тобының металмен қақтығысу (дативная)  $\pi$  - байланысы пайда болуы мүмкін [23]. Мұнда,  $\sigma$  - донор-акцепторлы және  $\pi$  – қақтығысу компоненттері мен C–CN байланысы өзара байланысты. Донор-акцепторлы  $\sigma$  – байланыстарының түзілуі металл атомдарында теріс зарядтарды арттырып және оны лигандада төмендетеді. Бұл өзгерістер  $\pi$  – қақтығысы өзара әрекеттесуі әсерінен теріс зарядтың металдан лигандаға ауысуы арқылы өтеледі. Донор-акцептор құраушы -  $\sigma$  күшейуі M–CN байланысын және қақтығысуды құраушы -  $\pi$  күшейтеді және керісінше. Бұл байланыстар – комплекс түзуші лиганда мен атом табиғатына байланысты сипатталады.

Төрт валентті ванадий тотығу-тотықсыздану қасиетіне ие және төрт валентті (+4) күйден бес валенттіге (+5) және керісінше оңай өзгереді. Қышқыл ортада ванадий  $\text{VO}^{2+}$  және  $\text{VO}^{3+}$  катиондары түрінде кездеседі [63]. Ванадий (IV), (V) және темірдің (II), (III) бірге болуы күрделі тотығу-тотықсыздану жүйесін құрады. Қышқыл ортада Fe (II) иондары V (V)-тен V (IV) дейін тотықсыздандырады, ал сілтілікте, керісінше Fe (III) иондары V (IV)-тен V (V)-ке дейін тотықтырады [23]. Сонымен, V(V) және гексацианоферрат (II)  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$  анионы бар қышқыл жүйеде тотығу-тотықсыздану реакциясы жүреді. Берілген жүйеде ванадий ( $\text{V}^{5+}$ ) тотықтырғыш және Fe (II) ферроцианид анионымен ванадий (IV)-ке дейін тотықсызданады, ал темір (II)-ден Fe (III)-ке дейін тотығады.

Цианокомплекснің химиялық байланыстың табиғатының өзгеруі, әдетте, оқшауланған қосылыстың спектральды үлгісінің өзгеруінде көрінеді.

Дегенмен, ғылыми деректерде бес- және төртвалентті ванадийден тұратын су-тұз жүйелерінде қатты фазалардың қалыптасу процестері жеткілікті түрде ерекшеленбейді. Сондықтан, осы мақалада уақыттың  $K_3[Fe(CN)_6]$  –  $VOSO_4 \cdot 3H_2O$  –  $H_2O$  жүйеде қалыптасқан өнімдердің құрамына әсері инфрақызыл спектроскопиялық әдіспен зерттеледі.

Соңғы жылдары түрлі биоактивті органикалық және бейорганикалық қосылыстармен ванадийдің (IV, V) кешенді қосылыстарын зерттеуге көп көңіл бөлінді [64-66]. Алайда, бейорганикалық тұздардың ванадиймен (IV) кешен тұзу үрдісін зерттеу шектелген. Ванадийдің (IV) оттегі-донорлық және азотты-донорлық лигандаларымен кешенді қосылыстар түзе жүретіндігімен сипатталатыны белгілі [23,67]. Көптеген кешенді қосылыстарда, мысалы цианидте  $K_2[VO(CN)_4]$ , оксалатта  $K_2[VO(C_2O_4)_4]$  және ацетилацетонатта  $VO(асас)_2$ , ванадий тұздарында табылған байланысқа ұқсас,  $V=O$  байланыс бар. Сонымен қатар,  $V=O$  байланысын қамтымайтын ванадий (IV) кешендерінің саны өте шектеулі [68].

Ванадил ионына тән ерекшелігі әртүрлі кешен тұзу реакцияларына бейімділігі. Сондықтан құрамы әртүрлі кешенді қосылыстар, соның ішінде ванадил сульфаты  $VOSO_4 \cdot 3H_2O$  сулы ортада калий (III) гексацианоферратымен өзара әрекеттескен кезде кристаллогидраттардың түзілуін жоққа шығаруға болмайды. Кристаллогидраттар – зерттелуі ең қиын объектілер болып табылады. Осы бағыттағы жұмыстарда аниондар мен су молекулалары арасындағы донорлы-акцепторлық өзара әрекеттесу, кристалды тордағы судың орналасуы және кристалдық құрылысы, катионның табиғаты мен қасиеттері және т.б. сияқты факторлардың әсері кристалдардағы су күйіне көрсетіледі [69]. Осы қосылыстар бойынша көптеген зерттеулер жүргізілгеніне қарамастан, алынған нәтижелер көбінесе айқын емес, әсіресе судың жай-күйін зерттеуге қатысты.

## 1.5 Әдебиеттік шолу бойынша талдау

Әдебиеттік шолуды қысқаша талдап өтетін болсақ, ең алдымен зерттеу барысында қолданылған ферроцианид негізіндегі сорбентке тоқталып өттік. Жалпы ферроцианид негізіндегі сорбентке: темір (II) гексацианоферраты және калий гексацианоферратын жатқызуымызға болады.

Келесі тоқталып өтетін жай, қазіргі таңда әлемдік мәселеге айналып, әлі күнге дейін шешімі табылмай келе жатқан, өндіріс қалдықтары, оның ішінде мұнай өндірісінің қалдықтары болып табылады. Әлемдік күрделі мәселелердің бірі – қалдықтарды жою, оның қоршаған ортаға тигізетін залалын азайту. Мұнай қалдықтарының құрамында, залалы мол заттар мен қоса экономикамызға айтарлықтай әсер ететін ауыр металдар, ванадий және никель бар екендігінде ескерген жөн. Жалпы, ванадийді сорбциялау үрдісін зерттегендіктен, мұнай қалдығы құрамындағы ванадийге де тоқталып өткеніміз дұрыс. Ванадийдің қоршаған ортаға зияндылығымен қоса, басқа да пайдалы өнімдер құрамында кездесетіндігін білеміз. Сонымен ванадий

катиондарын ванадий тұздарынан, басқа да қалдықтар және т.б. құрамынан бөліп алу үшін бірнеше әдістер қарастырылады. Оларға: кешен тұзу және сорбция үрдісі жатады. Сорбция үрдісін жүргізу үшін, кейбір деректерге сүйенсек, ванадий катионын бөліп алу үшін, ванадийге құрамы ұқсас сорбент таңдап алу керектігі айтылады. Осы деректерге сүйене келе ванадий катионын сорбциялау үрдісі ферроцианид негізіндегі сорбент, соның ішінде темір (II) гексацианоферратын қолдандық. Сонымен қоса, бұл үрдістерді жүргізу үшін ванадийдің физика-химиялық қасиеттерін де қарастырғанмыз анық. Бұл үрдістерді жүргізу үшін артықшылық етпейді. Ал, жұмысты жүргізу міндеттеріне келсек, төменде көрсетілгендей:

- « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ » жүйесіндегі сорбциялық процеске уақыттың ( $\tau$ , мин.) әсері;

- « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ » жүйесіндегі сорбциялық процеске температураның әсері;

- « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ » жүйесіндегі сорбциялық процеске Қ:С қатынасының (темір (II) гексацианоферраты:ванадий катионының ерітіндісі) әсері;

- « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ » жүйесіндегі сорбциялық процеске  $\text{C}_{\text{V}4+}$  концентрациясының әсері;

- « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ » жүйесіндегі сорбциялық процеске рН -тың әсері;

- « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ » жүйесіндегі сорбияланудан кейінгі сорбенттердің жалпы заңдылықтары мен құрылымдық өзгерістерінің ерекшеліктерін физикалық-химиялық талдау әдістері арқылы зерттеу.

## 2 Зерттеу жүргізудің әдістері мен әдістемелері

### 2.1 Бастапқы материалдар және зерттеу объектілерінің сипаттамасы

Бұл жұмыста ХТЖТ зертханасында (ЛХУиС) қазандық «сүті» сүзіндісінен тазалап алынған темір ферроцианиді қолданылды [70]

Темір гексацианофератының сорбент ретінде сипаттайтын негізгі қасиеттері 2.1-кестеде келтірілген. Келтірілген деректерге сәйкес, алынған темір (II) гексацианоферраты кеуектілігі бар, жоғары адсорбциялық белсенділікке және сорбциялық сыйымдылыққа, сонымен қатар катион- және анион алмасу қасиетіне ие екендігімен сипатталады. Катиониттің СОС-ғы аниониттің СОС-нан 1 мг-экв/г ғана жоғары екендігін ескеретін болсақ, онда катионит бойынша сорбциялық сыйымдылық пен анионит бойынша сорбциялық сыйымдылықтың мәні жақын болады.

Кесте 2.1 – Темір гексацианоферратының негізгі сорбциялық сипаттамалары

| Ылғалдылық,<br>% | Көлемдік<br>салмақ,<br>г/см <sup>3</sup> | Метилоранж<br>бойынша<br>адсорбциялық<br>белсенділік, мг | Йод бойынша<br>сорбц. сый.<br>(С),<br>мг-экв/г | Катиониттің<br>СОС,<br>мг-экв/г | Аниониттің<br>СОС,<br>мг-экв/г |
|------------------|--|--|--|---------------------------------|--------------------------------|
| 20,5             | 0,1232                                   | 286  | 50,8   | 11                              | 10                             |

Ауыспалы металдардың поликристалдық гексацианоферраты теріс зарядталған  $Mn^+$  және  $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$  иондарынан ауысатын үш өлшемді текшелі тор түзеді. Бейтараптылық – бос полимерлі торларда анионды орындар мен катионның болуымен (сілтілік металдардағыдай) қамтамасыз етіледі. Яғни анионды орындар мен олардың цеолиттік жұтылу мүмкіндігі пайда болады.

### 2.2 Тәжірибе жүргізу. Ванадийді (IV) анықтау әдістемесі

*Тәжірибе жүргізу барысында қолданылған реактивтер:*

- 1) Аммоний метаванадаты  $NH_4VO_3$ ;
- 2) Азот қышқылы  $HNO_3$ , тығыздығы 1,4 г/см<sup>3</sup>;
- 3) 1:1 сұйылтылған күкірт қышқылы  $H_2SO_4$ ;
- 4) 0,2 %-к натрий карбонаты ерітіндісіндегі  $Na_2CO_3$  0,1 %-к фенилантронил қышқылы;
- 5) Мор тұзы – 0,1 н ерітіндісі, құрамында 50 мл концентрлі күкірт қышқылы (1,84 г/см<sup>3</sup>) бар 1 л дистилденген суда  $H_2O$  40 г Мор тұзын еріту арқылы дайындалады;
- 6) Калий перманганаты  $KMnO_4$  – 0,1 н ерітіндісі (1 л);

7) Марганец сульфаты  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$  – 4 % ерітіндісі (100 мл суға 4 г тұз);

8) Қымыздық (щавеловая) қышқылы – 1 % ерітіндісі (100 мл суға 1 г тұз).

*Мор тұзы ерітіндісінің титрін орнату.* Мор тұзы титрін орнатуға қажет стандартты ерітіндіні 1,286 г  $NH_4VO_3$  20 мл азот қышқылында ( $HNO_3$ ) ерітеді және 200 миллилитрге дейін дистильденген сумен сұйылту арқылы дайындайды. Осындай ерітіндінің 1 миллилитрінде 0,0005 г ванадий бестотығы ( $V_2O_5$ ) болады. Стандартты ерітінді концентрациясын анықтау үшін дайындалған аммоний ванадаты ерітіндісінен тамшуырман 25 мл алады, адын ала күйдірілген және өлшенген платина ыдысқа (фарфорда болады) салады, су моншасында құрғақ қалдық қалғанша буландырады және муфельді пеште  $900-1000^\circ C$  шамасында тұрақты массаға дейін күйдіреді. Осылайша ванадий мөлшерін ванадий бестотығы түрінде 25 мл стандартты аммоний ванадаты ерітіндісінен анықтайды.

Алдында дайындалған аммоний ванадаты ерітіндісінен 25 мл алып, сыйымдылығы 200 мл конустық колбаға құяды, 40 мл дистильденген су ( $H_2O$ ) және 60 мл 1:1 қатынаста сұйылтылған күкірт қышқылын қосады, содан кейін 3-5 тамшы фенилантранил қышқылын тамшылатады және Мор тұзы ерітіндісімен сарғыш жасыл түске боялғанша титрлейді. Аммоний ванадаты бойынша Мор тұзының титрін  $T$  (г/л) төмендегі формула бойынша есептейді

$$T_{\text{ванадий бойынша}} = m:V \quad (2.1)$$

Мұндағы:  $m$  – 25 мл аммоний ванадаты ерітіндісін күйдіргеннен кейін табылған, ванадий бестотығының ( $V_2O_5$ ) массасы, г;

$V$  – титрлеуге жұмсалған Мор тұзы ерітіндісінің (0,1 н) көлемі, мл.

2. *Ванадий мөлшерін анықтау (ванадий бестотығына есептегенде).* Анықталатын ерітінді аликвотын (10-25 мл) көлемі 200 мл конустық колбаға құяды, тұрақты ақшыл қызғылт түс пайда болғанға дейін бірнеше тамшы 0,1 н калий перманганаты ( $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$  дейін тотығу) ерітіндісін қосады. Артық калий перманганатын, 10 мл 4 %-қ марганец судьфатын және 5-10 тамшы 1 %-қ қымыздық қышқылын (ол ванадийді тотықтырмайды) қоса отырып бұзады. Араластырып, 3-5 тамшы фенилантранил қышқылын қосады және Мор тұзымен (0,1 н) сарғыш жасыл түске ауысқанша титрлейді.

Ванадий (V) мөлшерін формула бойынша есептейді

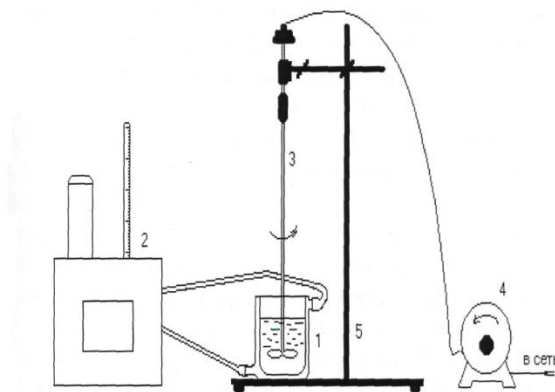
$$A, \% = V_{(\text{ер-ді})} \cdot T \cdot 100:a, \quad (2.2)$$

Мұндағы:  $V_{(\text{ер-ді})}$  – титрлеуге жұмсалған Мор тұзының көлемі, мл;

$a$  – титрлеуге алынған аликвот;

$T$  – жоғарыда ванадий бойынша анықталған Мор тұзының титрі.

2.1-суретте тәжірибе жүргізуге арналған зертханалық қондырғы көрсетілген. Бұл белгілі температураны ұстай отырып, ерітіндінің толықтай араласуына мүмкіндік береді.



1 – термостатты стақан; 2 - термостат (0-100<sup>0</sup>С); 3 – шыны араластырғыш; 4 – айналымды реттеуші; 5 - штатив.

Сурет 2.1. Тәжірибе жүргізуге арналған зертханалық қондырғы

Алдын ала белгіленген температураны термостатта 2 ретке келтіріп, қажетті температураға қол жеткізген соң, белгілі көлемде дайындалған ерітіндіні термостатты стақанға 1 құяды. Штативке 5 бекітілген шыны араластырғышты 3 айналымды реттеуші 4 арқылы іске қосып, тиімді анықталған уақыт аралығын есептейді. Уақыты біткеннен кейін дайын болған ерітіндіні термо тұрақты ыдысқа құйып алады және сүзеді. Сүзіп алынған мөлдір ерітіндінің аликвотына барлық параметрлер (уақыт, температура, Қ:С, концентрация, рН) үшін 2.2 (2) бөлімі бойынша зерттеу жүргізеді.

### 2.3 Ванадий ионының сорбциялық дәрежесін есептеу

Ванадий (V) мөлшерін 2.2 бөлім бойынша жүргізілген зерттеулерден (2.2) формуласы бойынша бастапқы және тепе-теңдік концентрациялары анықталған болатын. Сорбция дәрежесін (R, %) (2.3) формула бойынша есептейді:

$$R = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100 \quad \%, \quad (2.3)$$

мұндағы,  $C_0$  – ерітіндідегі металл ионының бастапқы концентрациясы, мг/л;  $C_p$  – сорбентпен өзара әрекеттескеннен кейінгі ерітіндідегі металл иондарының концентрациясы, мг/л.

### 3 Нәтижелер және оларды талдау

#### 3.1 Ванадий катионының ферроцианидпен, яғни темір (II) гексацианоферратымен сорбциялануына уақыттың әсері

Сорбциялану дәрежесін анықтау үшін концентрациясы 200 мг/л, көлемі 1000 мл болатын ванадий ерітіндісі дайындалды. Осы дайындалған бастапқы ерітінді арқылы ферроцианидтің ванадий катионына қатысты сорбциялық қасиетіне бірнеше зерттеулер жүргізілді. Темір (II) гексацианоферратымен ванадийдің сорбциялануына Қ:С қатынасы және уақыттың, концентрация мен температураның, сонымен қатар рН мәнінің әсер етуіне бірнеше зерттеулер жүргізілді.

Мұндағы ауыспалы фактор уақыт болып табылады, яғни уақытты 3.1-кестеде көргендеріңіздей 5-150 мин аралығында өзгерте отырып, бізге қай уақыт тиімді немесе қанша уақытта ванадийдің көп мөлшері сорбцияға ұшырайтындығын анықтаймыз. Ал тұрақты шамалар ретінде Қ:С = Ф/Ц:ерітінді = 1:100 (ферроцианидтің дайындалған ванадий ерітіндісіне қатынасы), бөлме температурасы, ванадий концентрациясы – 200 мг/л қарастырылды.

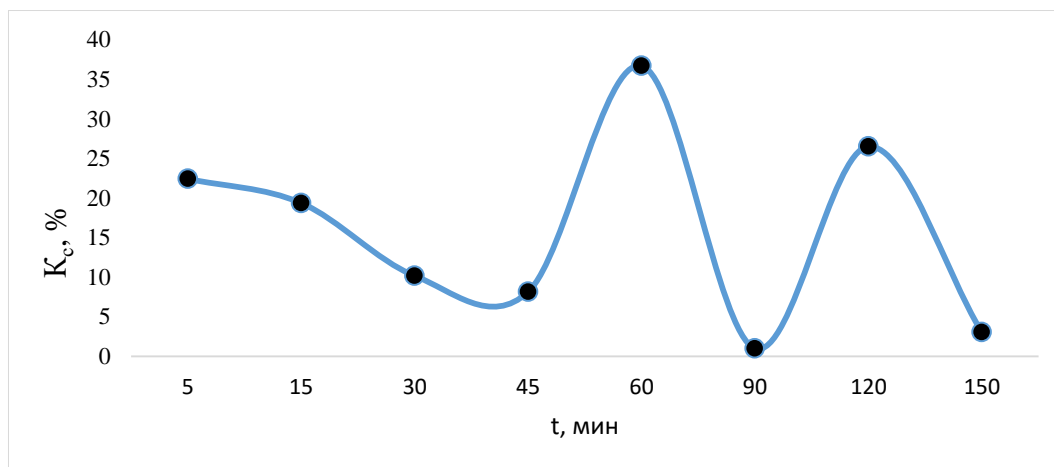
3.1-кестеде көріп отырғандарыңыздай әртүрлі интервал аралығындағы уақыттың сорбциялану дәрежесіне әсері де әртүрлі. Алайда бізге қажетті шама нөмері 5-тәжірибеде байқалған, яғни 60 минутта 36,73 % сорбциялану дәрежесіне, басқаларына қарағанда жоғары нәтижеге ие болды. Сонымен бізге қажетті оптималды уақыт 60 минут, төменде жүргізілетін зерттеулер үшін тұрақты шама болып табылады.

Кесте 3.1 – Темір (II) гексацианоферратымен ванадийдің сорбциялану дәрежесіне уақыттың әсері

| Тәжірибе № | Уақыт, мин | Ванадий мөлшері, % | К <sub>с</sub> , сорбция дәрежесі, % |
|------------|------------|--------------------|--------------------------------------|
| 1          | 5          | 0,1566             | 22,45                                |
| 2          | 15         | 0,1627             | 19,39                                |
| 3          | 30         | 0,1813             | 10,2                                 |
| 4          | 45         | 0,1854             | 8,16                                 |
| 5          | 60         | 0,1277             | 36,73                                |
| 6          | 90         | 0,1998             | 1,02                                 |
| 7          | 120        | 0,1483             | 26,53                                |
| 8          | 150        | 0,1957             | 3,06                                 |

3.1-суретте байқандарыңыздай темір (II) гексацианоферратымен ванадий сорбциясына уақыттың әсер ету шамасы әртүрлі, бірде төмен, бірде жоғары. Бірақ тиімді уақыт жоғарыда атап өткендей сызбада да ең биік шың 60 мин байқалады.





Сурет 3.1. Темір (II) гексацианоферратымен ванадийдің сорбциялану дәрежесіне уақыттың әсері

### 3.2 Температураға байланысты ванадий катионының темір (II) гексацианоферраты көмегімен сорбциялануы

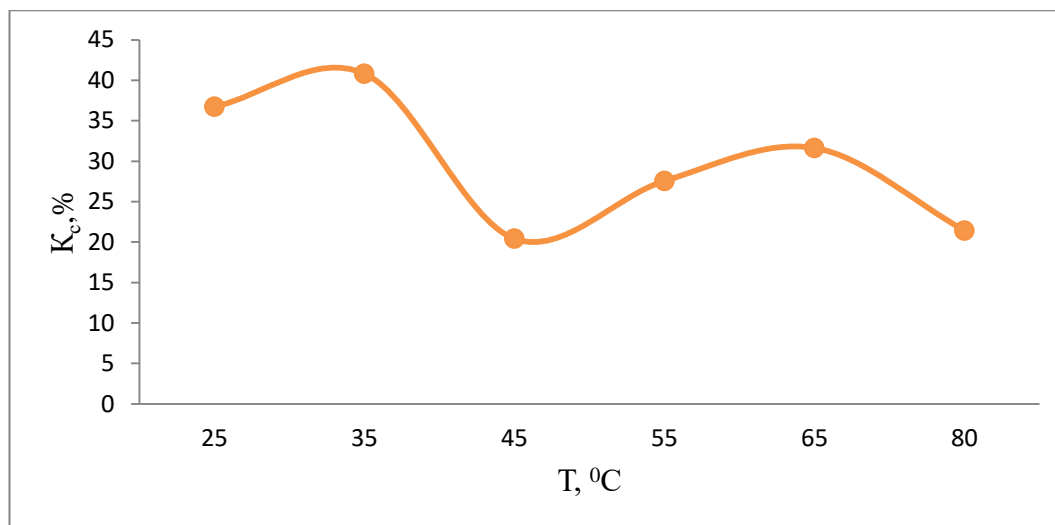
Температураның әсерін анықтау үшін тұрақты шамалар ретінде Қ:С = Ф/Ц:ерітінді = 1:100 (ферроцианидтің дайындалған ванадий ерітіндісіне қатынасы), ванадий концентрациясы – 200 мг/л, 3.1 жұмыстан таңдап алынған уақыт – 60 мин қарастырылды. Ал температураны 3.2-кестеде келтірілген интервал аралығында өзгертеміз, бөлме температурасы - 25°C бар болғандықтан қарастырылмайды.

Кесте 3.2 – Ванадий катионының темір (II) гексацианоферраты көмегімен сорбциялануына температураның әсері

| Тәжірибе № | Температура, °C | Ванадий мөлшері, % | K <sub>с</sub> , сорбция дәрежесі, % |
|------------|-----------------|--------------------|--------------------------------------|
| 1          | 25              | 0,1277             | 36,73                                |
| 2          | 35              | 0,1195             | 40,82                                |
| 3          | 45              | 0,1607             | 20,41                                |
| 4          | 55              | 0,1463             | 27,55                                |
| 5          | 65              | 0,1380             | 31,63                                |
| 6          | 80              | 0,1586             | 21,43                                |

3.2-кестеде Темір (II) гексацианоферратымен ванадийдің сорбциялану дәрежесіне температураның әсері қарастырылды. Мұнда температура - 25°C, 35°C, 45°C, 55°C, 65°C, 80°C аралығында өзгертіліп отырады және бұл кестеден байқағандарыңыздай, ең жоғарғы сорбциялану дәрежесіне 35°C мәнінде 40,82 %-ға ие болған, яғни қолжетімді температура ретінде осы 35°C қарастыратын боламыз.

3.2-суреттен көргендеріңіздей аса бір ерекше құлдырау, яғни төменгі сорбциялану дәрежесі байқалмайды. Алайда ең жоғарғы нүкте 35°C-та байқалатындығын анық көруге болады.



Сурет 3.2. Ванадий катионының темір (II) гексацианоферраты көмегімен сорбциялануына температураның әсері

### 3.3 Ферроцианид және ванадий катионының ерітіндісі, яғни Қ:С қатынасының сорбция үрдісіне әсерін қарастыру

Ауыспалы фактор: ферроцианид пен ванадий катионы ерітіндісінің (Қ:С) қатынасы болып табылды, ол 100 массалық бөлікке 0,5; 1; 1,5; 2; 3 және 4 массалық бөлікті құрады. Алынған нәтижелер 3.3-кестеде көрсетілген.

Әрбір зерттеуде өзінің тұрақты шамалары қарастырылып отырады, бұл зерттеу жұмысындағы тұрақты шамалар: ванадий концентрациясы – 200 мг/л, 3.1-тәжірибеден алынған уақыт – 60 мин және 3.2-тәжірибеден алынған – 35°C

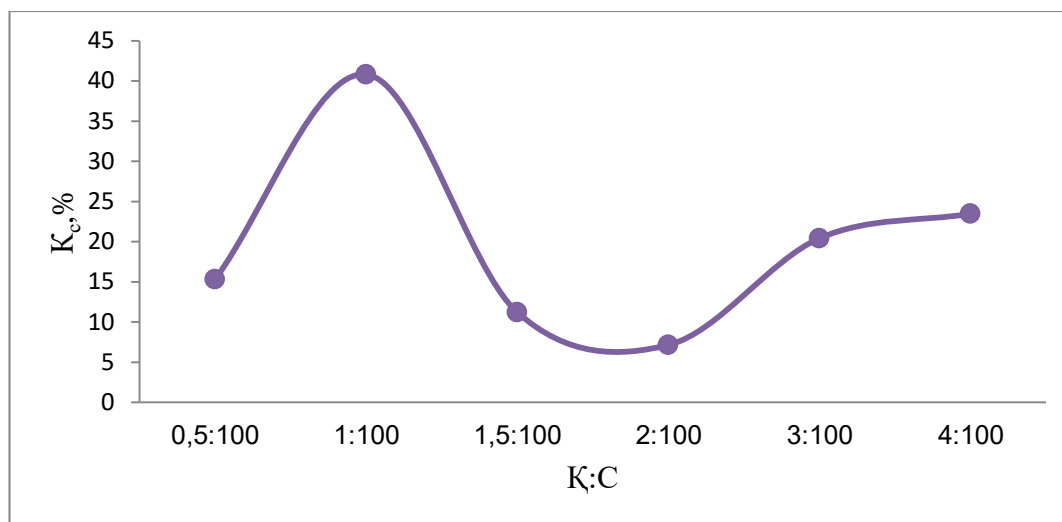
Кесте 3.3 – Ферроцианид және ванадий катионы ерітіндісінің сорбциялану үрдісіне Қ:С әсері

| Тәжірибе № | Қ:С     | Ванадий мөлшері, % | $K_c$ , сорбция дәрежесі, % |
|------------|---------|--------------------|-----------------------------|
| 1          | 0,5:100 | 0,1709             | 15,31                       |
| 2          | 1:100   | 0,1195             | 40,82                       |
| 3          | 1,5:100 | 0,1792             | 11,22                       |
| 4          | 2:100   | 0,1875             | 7,14                        |
| 5          | 3:100   | 0,1607             | 20,41                       |
| 6          | 4:100   | 0,1545             | 23,47                       |

3.3-кестеде байқап отырғандарыңыздай алдыңғы зерттеулерден алынған оптималды режимде ие болған мәнге, бұл тәжірибеде де ие болып

отырмаз. Яғни екі тәжірибенің қорытынды нәтижесін 3-тәжірибеден байқауға болады.

3.3-суретте байқағандарығыздай Ферроцианид және ванадий катион ерітіндісінің сорбциялану үрдісіне Қ:С қатынасы айтарлықтай әсер ететіндігін көруімізге болады. Мұндағы оптималды режим ванадий катионы ерітіндісінің 100 массалық бөлігіне қатты зат ферроцианидтің 1 массалық бөлігі сәйкес келеді.



Сурет 3.3. Ферроцианид және ванадий катионы ерітіндісінің сорбциялану үрдісіне Қ:С әсері

### 3.4 Ванадий ионының темір (II) гексацианоферраты сорбентімен сорбциялану үрдісіне концентрацияның әсерін зерттеу

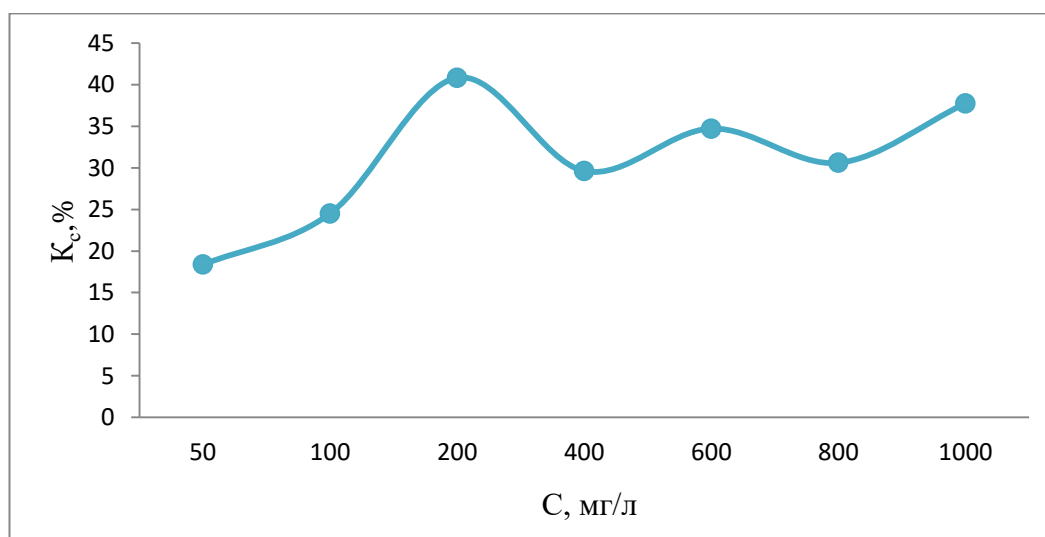
Бұл тәжірибеде ванадий катионы ерітіндісінің әртүрлі концентрациясының сорбциялану үрдісіне әсерін қарастыратын боламыз (3.4-кесте). Алдыңғы зерттеулерде ванадий катионының 200 мг/л концентрациясы қарастырылғандықтан, бұл тәжірибеде тек қана оның дайын мәні алынады. Ал тұрақты факторлар ретінде 3.1-тәжірибеден алынған уақыт - 60 мин, 3.2-тәжірибеден алынған температура - 35°C, 3.3-тәжірибеден алынған Қ:С қатынасы – 1:100.

Талдау нәтижелерін салыстыра отырып, оптималды концентрацияны таңдайтын болсақ, ванадий катионы ерітіндісінің 200 мг/л концентрациясында 40,82 % сорбциялану дәрежесінің басқа нәтижелерге қарағанда жоғарғы мәні екендігін ескере отырып, талдау үшін тиімді концентрация – 200 мг/л болып табылады.

Кесте 3.4 – Ванадий ионының темір (II) гексацианоферраты сорбентімен сорбциялану үрдісіне концентрацияның әсері

| Тәжірибе № | Концентрация, мг/л | Ванадий мөлшері, % | K <sub>c</sub> , сорбция дәрежесі, % |
|------------|--------------------|--------------------|--------------------------------------|
| 1          | 50                 | 0,1648             | 18,37                                |
| 2          | 100                | 0,1524             | 24,51                                |
| 3          | 200                | 0,1195             | 40,82                                |
| 4          | 400                | 0,1421             | 29,61                                |
| Тәжірибе № | Концентрация, мг/л | Ванадий мөлшері, % | K <sub>c</sub> , сорбция дәрежесі, % |
| 5          | 600                | 0,1318             | 34,71                                |
| 6          | 800                | 0,1401             | 30,60                                |
| 7          | 1000               | 0,1257             | 37,74                                |

3.4-суреттен көргендеріңіздей концентрация жоғарылаған сайын сорбциялану дәрежесі де арта түсетіндігін байқауға болады.



Сурет 3.4. Ванадий ионының темір (II) гексацианоферраты сорбентімен сорбциялану үрдісіне концентрацияның әсері

### 3.5 Темір (II) гексацианоферратымен ванадий катионының сорбциялануына рН - тың әсері

Бұл талдау сорбция үрдісіне маңызды болып табылады. Сорбция дәрежесін зерттеу барысында, осы талдаудың басқа талдауларға қарағанда айырмашылығы тұрақты шамалар қарастырылмайды.

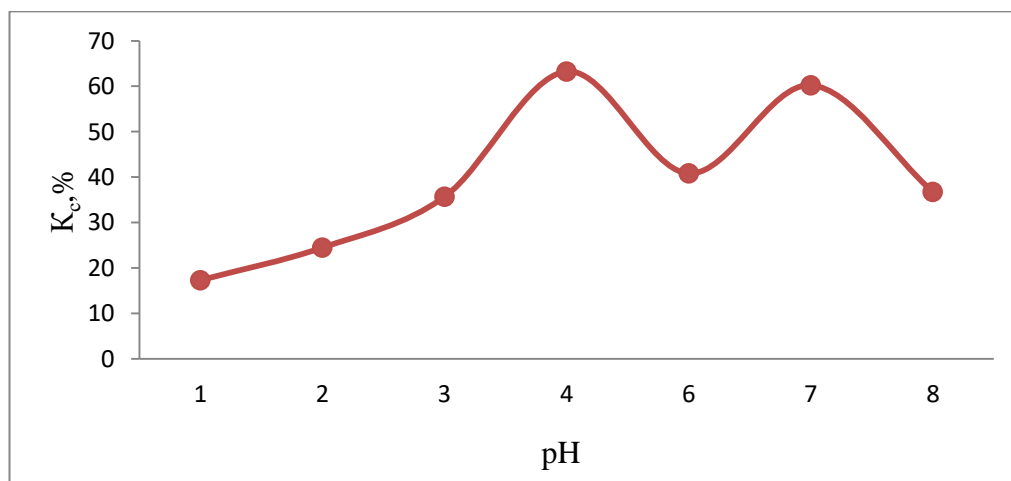
3.5-кестеде келтірілген рН мәндеріне қол жеткізу үшін, ортаны қышқылдандыру және сілтілендіру мақсатында дайындалған ерітіндімізге күшті қышқыл (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl) мен күшті негіз (NaOH) қоса отырып қол жеткіздік.

Кесте 3.5 – Темір (II) гексацианоферратымен ванадий катионының сорбциялануына рН - тың әсері

| Тәжірибе № | рН | Ванадий мөлшері, % | K <sub>c</sub> , сорбция дәрежесі, % |
|------------|----|--------------------|--------------------------------------|
| 1          | 1  | 0,1669             | 17,33                                |
| 2          | 2  | 0,1524             | 24,51                                |
| 3          | 3  | 0,1298             | 35,7                                 |
| 4          | 4  | 0,0742             | 63,25                                |
| 5          | 6  | 0,1195             | 40,82                                |
| 6          | 7  | 0,0803             | 60,22                                |
| 7          | 8  | 0,1277             | 36,75                                |
| 8          | 10 | 0,2307             | -14                                  |
| 9          | 12 | 0,2719             | -34,6                                |

№8 және №9 талдау нәтижелеріне көз жүгіртетін болсақ, рН 10-12 шамасы аралығында сорбциялану дәрежесі -14 % және -34,6 % - ға тең болатындығын көреміз. Бұл сорбциялану үрдісінің осы нүктелерде және одан әрі жүрмейтіндігін көрсетеді.

3.5-суреттен қышқылдық ортадан сілтілік ортаға дейінгі аралықтағы сорбциялану үрдісін байқаймыз. Осы жерден қышқылдық ортада сорбциялану үрдісінің жақсы жүретіндігі көрсетеді. рН=4 кезінде K<sub>c</sub>=63,25%-ға тең болатындығы, яғни сорбциялану дәрежесінің жоғарғы мәніне осы нүктеде ие болатындығы көрсетілген.



Сурет 3.5. Темір (II) гексацианоферратымен ванадий катионының сорбциялануына рН - тың әсері

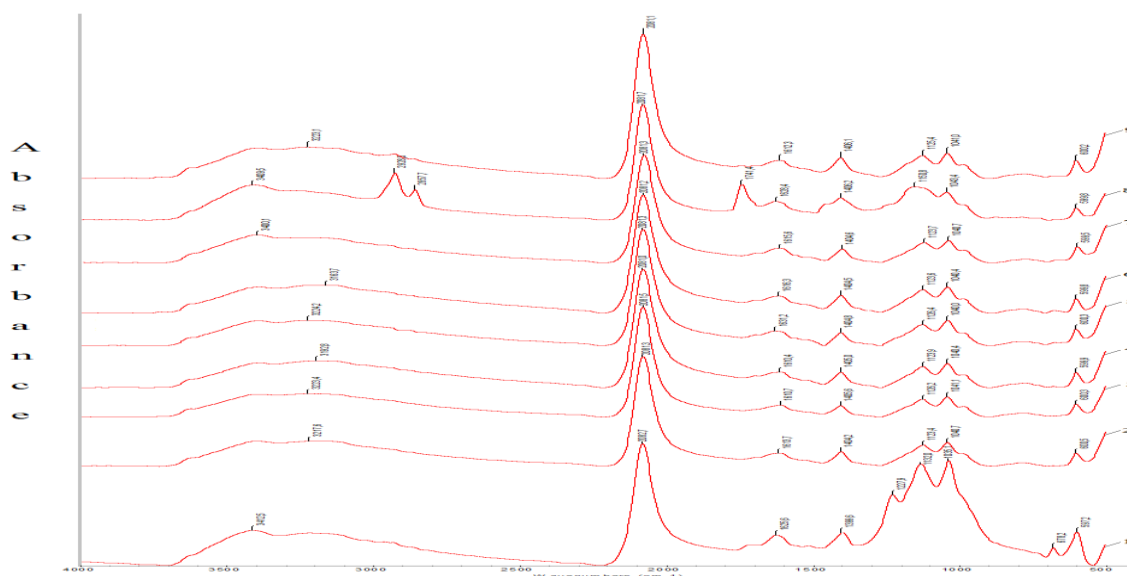
### 3.6 Ванадий катиондарын темір (II) гексацианоферратымен сорбциялағанға дейінгі және одан кейінгі физика-химиялық зерттеу

Күрделі құрамды кешенді қосылыстарды зерттеу барысындағы тиімді әдістердің біріне – инфрақызыл (ИК) спектроскопия жатады. Инфрақызыл

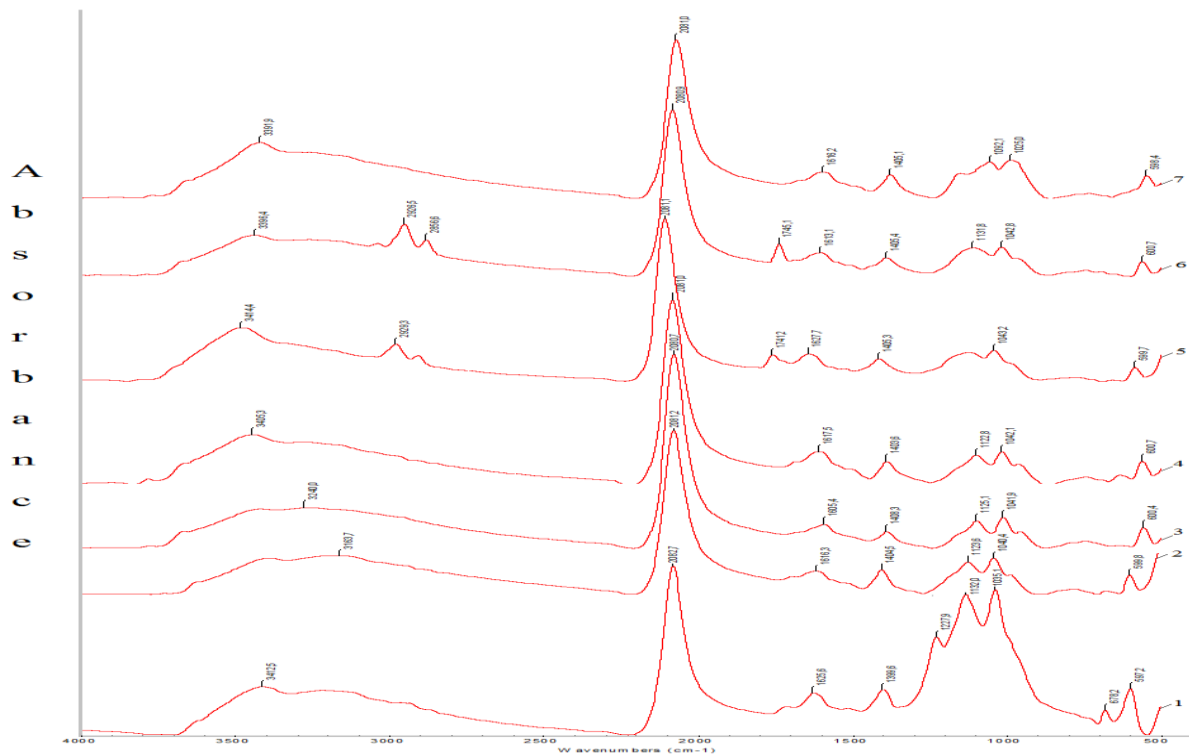
спектроскопия әдісі – әртүрлі органикалық және бейорганикалық қосылыстардың құрылымдық ерекшеліктерін зерттеуде қолданылатын әмбебап физика-химиялық әдіс. Химиялық құрылымдағы айырмашылықтар ИҚ спектрінің сипатын өзгертеді. Атомдық топтарға тән сіңіру жолақтарының саны, олардың интенсивтілігі және инфрақызыл спектрлерде байқалған максимум орналасуы күрделі заттардың құрамы туралы түсінік береді. Осыған байланысты өтпелі металдармен әртүрлі туындылардың кешенді қосылыстарын зерттеу үшін жиі қолданылатын әдіс ИҚ-спектроскопия – ақпаратты алудың мобильді және өте сезімтал әдісі.

ИҚ спектроскопия әдісі бойынша алынған деректерге анықтама беретін болсақ,  $4000\text{ см}^{-1}$  және  $500\text{ см}^{-1}$  тербеліс аралығы қарастырылды.  $4000\text{-}2700\text{ см}^{-1}$  судың валентті тербеліс аралығы көрсетілген. Бұл интервалда сорбцияға дейінгі ферроцианид ерітіндісінің ИҚ спектроскопия мәні  $3412,5\text{ см}^{-1}$  тең болды. Әрі қарай темір (II) гексацианоферраты спектроскопия мәндеріне тоқтала келе көретініміз, судың деформациялық тербелісі  $1625,6$  және  $1399,6\text{ см}^{-1}$  шындарында байқалады. Сонымен қатар  $\nu(\text{CN}) = 1132,0; 1035,1$  интенсивтілігін көруімізге болады.

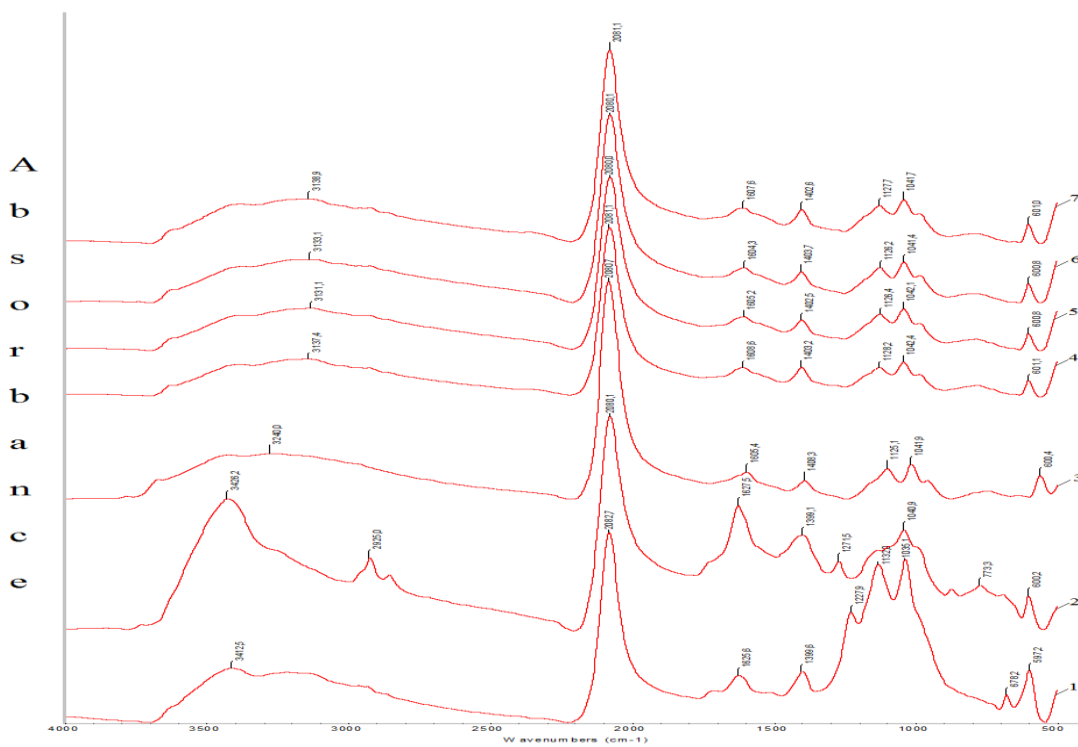
Жалпы әрбір фактордың сорбция үрдісіне әсерін ИҚ спектроскопия мәндері арқылы көрсетсек, сорбция үрдісінің жақсы нәтижелер көрсеткені анықталды. Басқа да факторлардың әсерін бастапқы темір (II) гексацианоферратының ИҚ спектроскопия мәні арқылы салыстырулар жүргізілді.



Сурет 3.6. ИҚ спектр: 1-  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 2 – 5 мин.; 3 – 15 мин.; 4 – 30 мин.; 5 – 45 мин.; 6 – 60 мин.; 7- 90 мин.; 8 – 120 мин.; 9 – 150 мин.



Сурет 3.7. ИҚ спектрлері: 1-  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 2 – 25°C; 3 – 35°C; 4 – 45°C; 5 – 55°C; 6 – 65°C; 7- 80°C



Сурет 3.8. ИҚ спектрлері: 1-  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 2 – 0,5:100; 3 – 1:100; 4 – 1,5:100; 5 – 2:100; 6 – 3:100; 7- 4:100





## ҚОРЫТЫНДЫ

1. Ванадий катионын ферроцианид негізіндегі сорбент көмегімен, нақты темір (II) гексацианоферратымен сорбциялау процесіне әдеби және тәжірибелік зерттеулер жүргізілді. Сорбция үрдісі  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  жүйеде жүрді.

2. Темір (II) гексацианоферраты мұнай қалдықтарынан және т.б. құрамынан ванадий катионын бөліп алуға мүмкіндік беретін оның негізгі сорбциялық қасиеттері зерттеліп, үрдістің жүруіне тиімді факторлар анықталды.

3. Ең алдымен,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  мен  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ванадий катиондарының сорбциялануына уақыттың әсері зерттелді. Уақыттың сорбциялану процесіне әсері әртүрлі, алайда 5 – 150 минут аралығында жоғары сорбциялану дәрежесіне ие болған уақыт – 60 минут болып табылады. Осы тәжірибеден алынған уақыт басқа тәжірибелерге тұрақты шама, сондай-ақ қалған талдауларда бір-біріне ілесіп отыратындығы көрінеді.

4. Келесі бір маңызды факторлардың бірі ортаның рН мәні, қышқыл ортадан сілтілік ортаға өткен кездегі сорбция үрдісінің өзгерісін байқауымызға болады. Ортаның рН мәні – 1-12 интервал аралығында қарастырылған. Зерттеулер нәтижелері бойынша қышқылдық ортадан рН = 1 бастау алған сорбция үрдісі қышқылдық ортада рН = 4-6 аралығында ең жоғарғы мәнге (63,25 - 60,22) ие болатындығын байқайтын болсақ, сілтілік ортада рН = 10-12 кезінде сорбция дәрежесі -14, -34,6-ға тең екендігі көрінді, бұл мәндерді ИҚ спектроскопия сызбаларына қарап түсіндіруге болады. Яғни ИҚ спектроскопия сызбаларына қарағанда, қышқыл ортада тұрақты  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  болса, сілтілік ортада бұл қосылыс бұзылып,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  сілтіге ауысады және сілтілік ортада ванадий катиондарының сорбциялануын байқауға болады. Бұл үрдістің қай ортада тиімді жүргенін көрсетеді.

5. Физика-химиялық әдіспен ИҚ спектроскопия арқылы ванадий катиондарын сорбциялау үрдісінің әртүрлі факторларға қатысты үлгілері зерттелді.

6. Ванадий тұзының  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  катиондарын ферроцианид негізіндегі сорбентпен, нақты темір (II) гексацианоферратымен сорбциялау үрдісінің оңтайлы жағдайлары анықталды: уақыт – 60 минут, температура - 25°C, Қ:С=1:100, концентрация – 200 мг/л және рН = 4.

**Қойылған міндеттер шешімінің толықтығын бағалау.** Бұл жұмыста зертханада ванадий тұзы ерітіндісі мен темір (II) гексацианоферраты арасындағы өзара әрекеттесулер сыналды, демек қойылған міндеттер толығымен орындалды.

**Алынған нәтижелердің шынайылығына баға беру.** Жұмыс нәтижесінде алынған мәндердің шынайылығы физика-химиялық әдістер арқылы белгіленді.

## ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

### *Кітаптар мен монографиялар тізімі*

- 1 Шампетье Г., Рабатэ Г. Химия лаков, красок, пигментов. – М.: Госхимиздат, 1962. - Т. 11. – 45с.
- 3 Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов. Справочное пособие / под ред. М. М. Гольдберга – М.: Химия, 1978. - С. 363-364.
- 4 Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. – Л.: Химия, 1987. - С. 17-20.
- 6 Пигменты. Введение в физическую химию пигментов. Перевод с англ. яз. В. Бачарова – Л.: Химия, 1971. – 24 с.
- 7 О. В. Орлова. Технология лаков и красок. – М.: Химия, 1990. - 234 с.
- 8 Дидюков З. С. Лакокрасочные покрытия. – М.: Машгиз, 1962. – 77 с.
- 9 Индейкин Е.А., Лебзон Л.Н., Толмачев И.А. Пигментирование лакокрасочных материалов. – Л.: Химия, 1986. – 45 с.
- 10 Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. - Москва: МГУ, Т.1. - 1991. - 474 с.
- 11 Ажибаев Т.Р., Бержанов Д.С., Джусипбеков У.Ж. Неорганические пигменты. – Алматы: Атамура, 1996. – 40 с.
- 15 Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. Изд. АН СССР, 1962. - 164 с.
- 20 Пат. 2069094 RU. Способ получения неорганического сорбента на основе ферроцианида железа / Ю.П. [Кудрявский](#), Н.Ф. [Калинин](#), Э.И. [Бондарев](#), В. А. [Колесников](#), Б.И. Яковенко; опубл. 20.11.1996. Патентообладатель [АОО "АВИСМА титано-магниевый комбинат"](#).
- 21 Пат. 2109561 RU. Способ получения гранулированных органоминеральных сорбентов на основе ферри - и ферроцианидов переходных металлов / Е.А. Тиньгаева, М.В. Зильберман; опубл. 27.04.1998. Патентообладатель: Уральский научно-исследовательский институт региональных экологических проблем.
- 22 Минеев Г.Г., Панченко А.Ф. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии. - М.: Metallurgia, 1994. – 241 с.
- 23 Тананаев И.В., Сейфер Г.Б. и др. Химия ферроцианидов. – М.: Наука, 1971. – 320 с.
- 28 Байманова А.Е., Рсымбетова А.У. и др. Изучение вопросов техногенной миграции элементов тяжелых металлов из состава нефтей // Научно-технологическое развитие нефтегазового комплекса: Докл. V Межд. научн. Надировских чтений. – Алматы, Актобе, 2007. – С. 442 – 446.
- 29 U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries. February 2014. 196 p. Pp. 176-177.
- 37 Costigan M., Cary R., Dobson S. Vanadium pentoxide and other inorganic vanadium compounds // Concise International Chemical Assessment Documents 115 World Health Organization, Geneva. 2001. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH. P. 59.

38 Нве Шванн У. Сорбционное извлечение ванадия (V) из разбавленных растворов/ РХТУ им. Д.И. Менделеева. канд.техн. наук: 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.– Москва – 2014. – 124с. По матер. сайта: [diss.muotr.ru/media/dissertations/2014/06/Нве\\_...](http://diss.muotr.ru/media/dissertations/2014/06/Нве_...)

39 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.

48 Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. Аналитическая химия ванадия. –М.: Наука. – 1981. – 216 с.

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

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

64 Лапочкин О.В. Получение и изучение комплексных соединений ванадила с аминокислотами: глицин, [А]-аланин, [В]-аланин: автореф. ...к.фарм.н.: 15.00.02.: Пятигорск, 2008. - 22 с.

67 Колосов Н А. Координационные соединения ванадия (+3, +4, +5) с лигандами ОО-, ОНО- и ООН- типов как катализаторы реакции полимеризации и олигомеризации  $\alpha$ -олефинов: автореф. ...02.00.01; 02.00.06. – Москва, 2017. – 24 с.

### *Merzimdı basylymdar tizimi*

2 Pigments. An introduction to their physical chemistry / Edit by D. Patterson. Elsevier publishing CO. LTD., London, 1967.

5 Кузнецов В.Г., Попова З.В., Сейфер Г.Б. Рентгенографическое исследования ферроцианидов меди, кобальта, никеля, трехвалентного железа и смешанного ферроцианида меди с калием // Журнал неорганической химии.-1970. - Т.15. – С. 1860-1865.

12 GanzerliValentini, M.T. Adsorption of monovalent ions on zinc ferrocyanide / M.T. GanzerliValentini, S. Meloni, V. Maxia // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1972. – Vol. 34, № 4. – P. 1427–1436.

13 Lehto J. Mechanism of caesium ion exchange on potassium cobalt hexacyanoferrates (II) / J. Lehto, S. Haukka, R. Harjula [et al.] // J. Chem. Soc. Dalton. – 1990. – Vol. 3. – P. 1007–1011.

14 Некрасов Б.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. Частоты валентных колебаний и распределение электронной плотности в комплексных цианидах железа // Известия АН СССР. Серия химическая. - 1970, №2. – С. 266-278.

16 Харитонов Ю.А., Сейфер Г.Б. О мостиковых цианогруппах в ферроцианидах металлов // Неорганические материалы. - 1966. - Т.11, №1. - С. 124-127.

- 17 Сейфер Г.Б. К вопросу о цеолитовой природе ферроцианидов переходных металлов // Журн. неорг. хим., 1962. - №15. - P. 1208-1209.
- 18 Сейфер Г.Б., Макарова З.А. О цеолитном внедрении одновалентных катионов в осадки труднорастворимых ферроцианидов // Журн. неорг. хим., 1964. - №2 (10). - P. 2782-2784.
- 19 Мильгрант В.Г., Морданенко В.К., Стрелько В.К., Яценко В.В. Исследование гидролитической устойчивости ферроцианида железа (II) и волокнистого сорбента на его основе // Журнал неорганической химии, 1994.- Т.39, №9. - С. 1456-1460.
- 24 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.
- 25 Маракушев А.А., Маракушев С.А. Природа геохимической специфики нефти // Докл. АН. – 2006. – Том 441, № 1. – С. 111-117.
- 31 Яценко И.Г. Тяжелые ванадиевые нефти России //Изв. Томского политехн. ун-та. 2012. Т. 321. № 1. – С.105-11.
- 40 Kosandrovich E.G., Soldatov V.S. Fibrous Ion Exchangers // Ion Exchange Technology I: Theory and Materials. Chapter 9. Inamuddin and M. Luqman (eds.). Springer Science+Business Media B.V. – 2012. – P. 299–371.
- 41 Podval'naya N.V., Volkov V.L. Composition and formation kinetics of sodium polyvanadates in vanadium (IV, V) solutions // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2006. –Vol. 51 (3). – P. 404-408.
- 42 Zeng L, Li Q.G., Xiao L.S., Zhang Q.X. A study of the vanadium species in an acid leach solution of stone coal using ion exchange resin // Hydrometallurgy. – 2010. –Vol. 105. – P. 176-178.
- 43 Wang Li, Yimin Zhang, Tao Liu, Jing Huang, Yi Wang. Comparison of ion exchange and solvent extraction in recovering vanadium from sulfuric acid leach solutions of stone coal // Hydrometallurgy. –2013. – Vol. 131-132. – P. 1-7.
- 44 Baes, C.F., Mesmer, R.E. The Hydrolysis of Cations. Malabar, Florida: Robert E. Krieger, 1986. 489 p. Pp. 197-210.
- 45 Zhou X.J., Wei C., Li M.T., Qiu S., Li X.B. Thermodynamics of vanadiumsulfur-water systems at 298 K // Hydrometallurgy. – 2011. – Vol. 106. – P. 104-112.
- 46 Розанцев Г.М., Сазонова О.И., Холин Ю.В. Некоторые уточнения состояния ванадия (V) в водном растворе // Журн. неорг. химии. – 1999. –Т. 44, вып. 12. –С. 2019-2104.
- 47 Chen L., Liu F.Q., Li D.B. Precipitation of crystallized hydrated iron(III) vanadate from industrial vanadium leaching solution // Hydrometallurgy. – 2011. – Vol. 105. – P. 229-233.
- 49 Zaw K., Sutherland L., Yui T-F. et al. LA-ICP-MS Trace Element and Oxygen Isotope Variation of Vanadium-Rich Ruby and Sapphire within Mogok Gemfield, Myanmar. Goldschmidt 2013 Conference Abstracts // Mineralogical Magazine. –2013. –77(5). –P. 2575-2582.

50 Livage J. Synthesis of polyoxovanadates via "chimie douce" // Coordination Chemistry Rev. – 1998. – Vol. 178-180, № 2. – P. 999-1018.

52 Саввин С. Б., Дедкова В. П., Минин В. В., Михайлова А. В., Швоева О. П. Комплексообразование ванадия (IV) с органическими реагентами на твердой фазе волокнистых ионообменников по данным спектроскопии отражения и ЭПР// ЖНХ. - 2008. - Т. 53, № 5. - С. 830-836.

53 Попова Т.В., Щеглова Н.В., Петрова И.В. Комплексообразование ванадия (III) и оксованадия (IV) с пирофосфат-ионами // Изв. высших учебных заведений. Серия химия и хим. технология. - 2009. - Т.52, № 3. - С. 11-15.

54 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.

56 Подвальная Н. В., Волков В. Л. Гидролитическое осаждение поливанадатов кальция в растворах ванадия (IV), (V) // ЖНХ. -2007. - Т. 52, № 9. - С. 1566 -1571.

58 Rennert T., Mansfeldt T. Sorption of iron-cyanide complexes in soils // Soil Sci. Soc. Am. J. - № 66. - P. 437–444.

59 Naushad Mu. Inorganic and composite ion exchange materials and their applications (review) / Ion Ex. Let. - 2009. - Vol. 2.- P. 1-14.

60 Suzuki N., Igarashi M., Suzuki H. [et al.] Ion-exchange reaction of Cs+ selective layered  $\gamma$ -titanium and  $\gamma$ -zirconium phosphate // B. Chem. Soc. Jpn. - 2004. -Vol. 77, № 10. - P. 1829-1833.

61 Sharygin L., Muromskiy A., Kalyagina M. [et al.] Granular inorganic cation-exchanger selective to cesium // J. Nucl. Sci. Technol.- 2007.- № 5.- P. 767-773.

62 Барановский И.Б.. Цианокомплексы платиновых металлов //Журнал неорганической химии. - 1978.-Т.XXIII, вып.10. - С.2579-2590.

65 Корнев В. И., Кропачева Т. Н., Сорокина У. В. Координационные соединения оксованадия (IV) с фосфорорганическими комплексами в водных растворах // ЖНХ.- 2015.- Т.60, №3.- С. 458-464.

66 Попова Т.В., Щеглова Н.В., Петрова И.В. Комплексообразование ванадия (III) с пирофосфат - анионами // Изв. высших учеб. заведений. Серия Химия и хим. технология. - 2009. – Т. 52, № 3. – С.11-15.

70 Агатаева А.А., Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж., Ермекова К.Е. Получение гексацианоферрата (II) железа из очищенной жидкой фазы котельного «молока», его химическое и физико-химическое исследование // Вестник Казахстанско-Британского технического университета. - 2017. - № 1. - С. 4-7.

#### *Ғаламтордағы сілтімелер тізімі*

26 Якуцени С.П. Глубинная зональность в обогащенности углеводородов тяжелыми элементами-примесями // Нефтегазовая геология.

Теория и практика.–2010.–Т.5, №2: по матер. сайта: URL: [http://www.ngtp.ru/rub/7/30\\_2010.pdf](http://www.ngtp.ru/rub/7/30_2010.pdf) (дата обращения : 01.03.2019).

27 Суханов А.А., Петрова Ю.Э. Ресурсная база попутных компонентов тяжелых нефтей России // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2008. – Т. 3, № 2: по матер. сайта: URL: [http://www.ngtp.ru/rub/9/23\\_2008.pdf](http://www.ngtp.ru/rub/9/23_2008.pdf) (дата обращения: 01.03.2019).

30 Brent Nykoliation. Corporate Development at Energizer Resources Inc. Lenbrook Canada, 2013: по матер. сайта: URL: <http://energizerresources.com/vanadium/vanadium-andsteel.html> (Sunday December 02, 2019).

32 По матер. сайта: [tu.kz/files/publicate/3...](http://tu.kz/files/publicate/3...)Казахстан на мировом рынке...(дата обращения:)

33 По матер. сайта: [cln.ucoz.ru/news/dobycha\\_vanadiya/](http://cln.ucoz.ru/news/dobycha_vanadiya/) (дата обращения: 2019-02-16)

34 По матер. сайта: [vuzlit.ru/...sovremennoe...syrevoiy...vanadiya\\_kazahstane](http://vuzlit.ru/...sovremennoe...syrevoiy...vanadiya_kazahstane) (дата обращения:03.02.2019)

35 По матер. сайта: [lib.kstu.kz:8300/tb/books/Prom@ishlenn@ie\\_tip@i...](http://lib.kstu.kz:8300/tb/books/Prom@ishlenn@ie_tip@i...) (дата обращения: 03.02.2019)

36 По матер. сайта: [ereport.ru/articles/commod/vanadium.htm](http://ereport.ru/articles/commod/vanadium.htm) (дата обращения: 04.03.2019)

51 По материалам сайта: [http://www.shram.kiev.ua/top/patents\\_xtraction/extraction\\_e1/extraction\\_134.shtml](http://www.shram.kiev.ua/top/patents_xtraction/extraction_e1/extraction_134.shtml) © shram.kiev.ua (дата обращения: 16.02.2019)

55 По матер. сайта [group-global.org/ru/node/46339](http://group-global.org/ru/node/46339) (дата обращения: 10.04.2019)

68 По матер сайта: [helpiks.org/6-37234.html](http://helpiks.org/6-37234.html) (дата обращения 20.02.2019).

69 По матер. сайта: [msd.com.ua/sostoyanie-vody-v...i...kristallogidratax](http://msd.com.ua/sostoyanie-vody-v...i...kristallogidratax) (дата обращения 20.02.2019).

## Протокол анализа Отчета подобия

заведующего кафедрой / начальника структурного подразделения

Заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения заявляет, что ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

**Автор:** Кайыржан Б.К.

**Название:** Ванадийді бөліп алуға арналған ферроцианид негізіндегі сорбенттер

**Координатор:** Маржан Кусаинова

**Коэффициент подобия 1:** 4,8

**Коэффициент подобия 2:** 0,3

**Тревога:** 19

После анализа отчета подобия заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения констатирует следующее:

- обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, работа признается самостоятельной и допускается к защите;
- обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, работа не допускается к защите.

Обоснование:

Коэффициенты подобия 1 и 2 соответствуют нормам, наименьшая величина тревоги показала на использование знаков и редактора формул, что не является признаком плагиата

06.05.2019г.

Дата

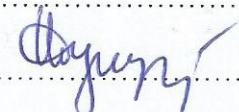
Подпись заведующего кафедрой /

начальника структурного подразделения

Окончательное решение в отношении допуска к защите, включая обоснование:

Автор работы Файеурман Б. Ф. допускается к защите, поскольку анализ отчета подобия показал отсутствия признаков плагиата

06.05.2019 г.



Дата

Подпись заведующего кафедрой /

начальника структурного подразделения



## Протокол анализа Отчета подобия Научным руководителем

Заявляю, что я ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

**Автор:** Қайыржан Б.Қ.

**Название:** Ванадийді бөліп алуға арналған ферроцианид негізіндегі сорбенттер

**Координатор:** Маржан Кусаинова

**Коэффициент подобия 1:** 4,8

**Коэффициент подобия 2:** 0,3

**Тревога:** 19

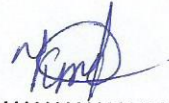
**После анализа Отчета подобия констатирую следующее:**

- обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, признаю работу самостоятельной и допускаю ее к защите;
- обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, не допускаю работу к защите.

Обоснование:

Коэффициенты подобия №1 и №2  
не превышают лимита.

06.05.2019г



Дата

Подпись Научного руководителя