

# ТЕХНІЧНІ НАУКИ

DOI: <https://doi.org/10.32839/2304-5809/2019-3-67-42>

УДК 661.888.1:54-145

Гринь Г.І., Мязіна О.В., Гринь С.О., Мірошніченко Н.М.  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»

## ДОСЛІДЖЕННЯ СУМІСНОЇ РОЗЧИННОСТІ СПОЛУК ВАНАДІЯ, НІКЕЛЯ ТА МОЛІБДЕНУ

**Анотація.** Досліджено розчинність оксиду ванадію (V) та метаванадату амонію у водних розчинах аміаку різної концентрації. Вивчено розчинність оксиду молібдену (VI) у водних розчинах аміаку і в нейтральних середовищах. Розглянуто процес розчинення  $\text{MoO}_3$  і встановлено, що він протікає в три стадії. Досліджено розчинність оксиду нікелю (II) у водних розчинах аміаку. Вивчена спільна розчинність сполук ванадію, молібдену і нікелю. З'ясовано, який вплив мають сполуки ванадію та нікелю на розчинність сполук молібдену. Показано, як змінюється концентрація оксиду молібдену при розчиненні чергової порції молібдату амонію. Запропоновані подальші дослідження осаду. Були проведені дослідження щодо концентрації ванадію (у перерахунку на  $\text{V}_2\text{O}_5$ ). З'ясовано, як присутність ванадію та нікелю впливає на вміст сполук молібдену. Затверджено, який вплив має концентрація оксиду молібдену на схему технологічного процесу. Вивчено вплив сполук нікелю і молібдену на розчинність ванадію.

**Ключові слова:** розчинення, сполуки, ванадій, молібден, нікель, концентрація.

Gryn Grigory, Myazina Elena, Gryn Svetlana, Mirosznizenko Natalia  
Kharkiv National University «Kharkiv Polytechnic Institute»

## THE STUDY OF JOINT SOLUBILITY OF COMPOUNDS OF VANADIUM, NICKEL AND MOLYBDENUM

**Summary.** Solubility of vanadium (V) oxide and ammonium metavanadate in aqueous ammonia solutions of different concentrations was investigated. Solubility of molybdenum (VI) oxide in aqueous ammonia solutions and in neutral media was studied. The process of dissolution of  $\text{MoO}_3$  is considered and it is established that it proceeds in three stages. Solubility of nickel (II) oxide in aqueous ammonia solutions was investigated. The joint solubility of vanadium, molybdenum and nickel compounds was studied. It was found out what effect vanadium and nickel compounds have on the solubility of molybdenum compounds. It is shown how the concentration of molybdenum oxide changes when the next portion of ammonium molybdenum is dissolved. Further studies of the sediment are proposed. Studies were conducted on the concentration of vanadium (in terms of  $\text{V}_2\text{O}_5$ ). It was found out how the presence of vanadium and nickel affects the content of molybdenum compounds. It is approved, what effect does the concentration of molybdenum oxide on the scheme of the process. The effect of vanadium and molybdenum compounds on nickel solubility was studied. The effect of molybdenum and vanadium on the solubility of nickel oxide was investigated. It is shown how the solubility of nickel oxide is affected by the presence of two substances, namely molybdenum and vanadium. The effect of nickel and molybdenum compounds on vanadium solubility was studied. Further research was devoted to the effect of only molybdenum compounds on the solubility change of vanadium compounds. In the process of research, an aqueous solution is selected in which the vanadium compounds have the highest solubility. The effect of temperature on the increase of molybdenum oxide concentration in the solution has been studied. It is considered how the pH of the solution changes when free ammonia is removed and how this affects the concentration of vanadium oxide in the solution. The effect of temperature on the increase of molybdenum oxide concentration in the solution has been studied. It is considered how the pH of the solution changes when free ammonia is removed and how this affects the concentration of vanadium oxide in the solution. It is investigated that is the main phase of the sediment formed in the solution, according to x-ray phase analysis.

**Keywords:** dissolution, compounds, vanadium, molybdenum, nickel, concentration.

**Постановка проблеми.** Існуючі методи вилучення цінних компонентів з промислових відходів припускають отримання тільки одного або двох компонентів, у той час як більшість відпрацьованих каталізаторів містять, як правило, з'єднання декількох металів і концентрація кожного з них непостійна.

Важливою і економічно обгрунтованою є розробка ефективної та екологічно безпечної технології переробки відпрацьованого каталізатора нафтохімічної промисловості. Для чого необхідно вивчення процесів переведення компонентів каталізатора в розчинний стан, вивчення хімізму, кінетики та рівноважної розчинності, як індивідуальних компонентів, так і їх суміші.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.**

Дані по розчинності оксиду ванадію (V) у водних розчинах аміаку (до 35 г/л) вивчалися в роботах [1; 2; 3]. Було встановлено, що розчинність ванадію (у перерахунку на  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) становить 13,9 г/л. Даних з розчинності сполук ванадію в концентрованих розчинах аміаку в літературі виявити не вдалося. Тому нами були проведені експериментальні дослідження з вивчення розчинності сполук ванадію у водних розчинах аміаку з концентрацією 30-240 г/л. Температуру процесу змінювали від 298 до 333 К. Дослідження розчинності сполук ванадію показало, що розчинності  $\text{V}_2\text{O}_5$  і  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  в перерахунку на  $\text{V}_2\text{O}_5$  при концентрації аміаку в розчині більше 10 г/л практично не різняться і, при температурі 333 К досягає 22 г/л у перерахунку на  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Розчинність сполук ванадію зі збільшенням концентрації аміаку в розчині проходить через максимум при 60 г/л, однак при взаємодії аміачних розчинів з оксидом ванадію (V) концентрація аміаку знижується, внаслідок утворення ванадату амонію, тому кінцева концентрація аміаку зменшується, і розчинність сполук ванадію також знижується [4]. Дослідження за впливом  $H_2O_2$  проводили при температурі 298 К у водних розчинах аміаку різної концентрації з вмістом перекису водню в них 1%.

Вивчення розчинності сполук молібдену у водних розчинах аміаку і у воді проводилося на підставі великої кількості робіт [5; 6; 7]. Швидкості розчинення і розчинність при кімнатних температурах автори характеризують тільки якісно – як високі [8]. Проведені нами дослідження показали, що концентрація  $MoO_3$  в розчині з вмістом аміаку 120 г/л досягає 400 г / л.

У процесі дослідження розчинення сполук нікелю було доведено, що розчинність  $NiSO_4$  у воді досить висока і зростає із збільшенням температури з 270 (при 273 К) до 760 г/л (при 373 К). Вивчення впливу сполук нікелю і молібдену на розчинність ванадію описано в роботі [9].

**Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми.** Раніше досліджувалися процеси, пов'язані з вилученням одного із компонентів каталізатора [10]. Але на практиці каталізатори складаються з декількох компонентів. Тому важливо дослідити взаємний вплив цих речовин на розчинність у різних розчинниках. Це буде сприяти подальшому дослідженню щодо вилучення цих компонентів з відпрацьованих каталізаторів з одночасним знешкодженням екологічно небезпечних відходів промисловості.

**Мета статті.** Головною метою цієї роботи є дослідження розчинності сполук ванадію, молібдену, нікелю у різних розчинниках; вивчення хімізму реакцій при певних умовах.

#### Виклад основного матеріалу.

1. Дослідження процесу розчинення сполук ванадію у водних розчинах аміаку та у воді.

Як видно з рис. 1 розчинність оксиду ванадію (V) зростає з підвищенням температури і досягає

максимального значення 22 г/л при концентрації аміаку в розчині 60 г/л і температурі 333 К.

Залежність розчинності  $NH_4VO_3$  у водних розчинах з концентрацією аміаку від 30 до 250 г/л при різних температурах (рис. 2) аналогічна залежності розчинності оксиду ванадію (V), що пояснюється тим, що розчинність  $V_2O_5$  визначається розчинністю більш термодинамічно сталого в розчині  $NH_4VO_3$ , що утворюється за реакцією (1):



Підтвердженням цього є утворення на поверхні  $V_2O_5$  при розчиненні в аміачному розчині білого наліту  $NH_4VO_3$ .

При концентраціях аміаку у водному розчині до 60 г/л основний внесок у збільшення розчинності вносить підвищення рН розчину, після чого рН розчину практично не змінюється, тоді як концентрація іонів амонію збільшується більш ніж в 3 рази.

Оскільки ванадій відноситься до полівалентних металів, розчинність сполук яких залежить від ступеня окислення, було вивчено вплив окисно-відновного потенціалу на розчинність сполук ванадію. В якості джерела зміни окислювально-відновного потенціалу був обраний пероксид водню.

Застосування  $H_2O_2$  дозволяє при температурі 298 К підвищити розчинність сполук ванадію до концентрації ванадію у розчинах 21 г/л (в перерахунку на  $V_2O_5$ ), що рівнозначно збільшенню розчинності при підвищенні температури до 333 К, однак вплив перексиду водню на розчинність не настільки значний, щоб використовувати його в технологічному процесі.

Таким чином, вивчаючи процес розчинення сполук ванадію, можна зазначити, що вибір параметра, що збільшує розчинність сполук ванадію, повинен вибиратися виходячи з вимог до технології і обґрунтовуватися економічними показниками процесу.

2. Дослідження процесу розчинення сполук молібдену.

Як і для сполук ванадію, перексиду водню підвищує розчинність  $MoO_3$  в розчинах аміаку – розчинність  $MoO_3$  в розчині з вмістом аміаку 60 г/л підвищується до 450 г/л. Пероксид водню також прискорює швидкість розчинення [11]

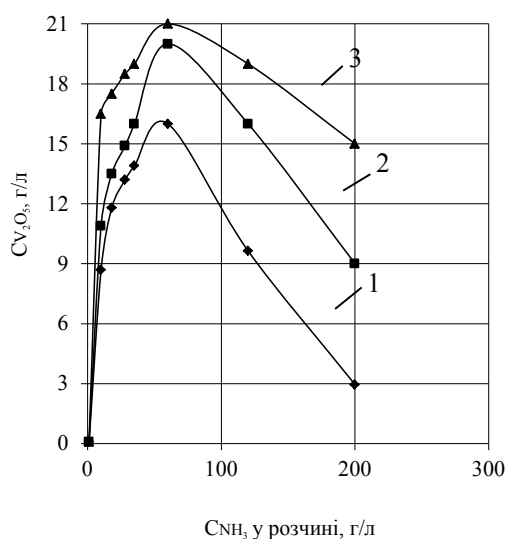


Рис. 1. Розчинність  $V_2O_5$  при температурах (К): 1-298К; 2 – 313К; 3 – 333К

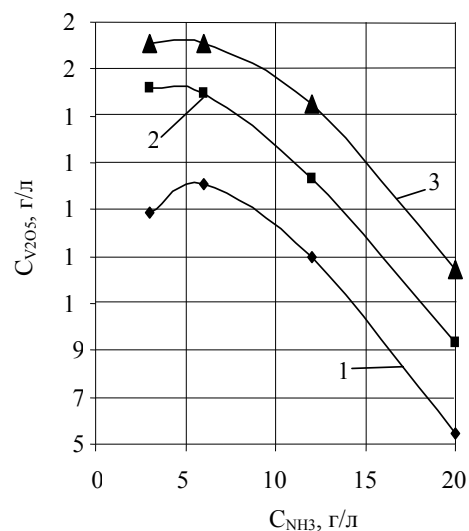


Рис. 2. Розчинність  $NH_4VO_3$  у водних розчинах аміаку при різній температурі: 1 – 298 К; 2 – 313 К; 3 – 333 К

сполук молібдену, однак застосування перекису водню в технологічному процесі для зменшення часу розчинення молібдену з 5 до 3 хвилин недоцільно, оскільки додаткова витрата реагенту не буде призводити до значного збільшення продуктивності (рис. 3).

У зв'язку з присутністю в запропонованому технологічному процесі іонів  $\text{NH}_4^+$  були проведені дослідження за вивченням розчинення молібдату амонію, які показали, що іони аміаку зменшують вміст молібдену в розчині тільки після концентрацій аміаку в розчині більше 100 г/л, при значенні концентрації аміаку менше 50 г/л добавка аміаку позитивно впливає на розчинність сполук молібдену, і його концентрація досягає 350 г/л (рис. 3).

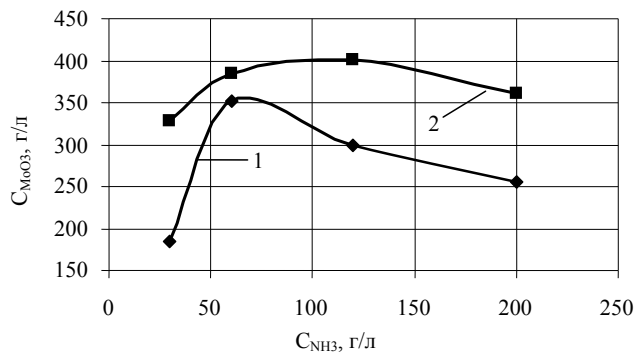
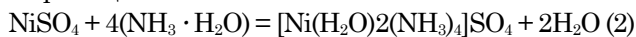


Рис. 3. Розчинність  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  у розчинах аміаку різної концентрації: 1 – без  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 2 – у присутності  $\text{H}_2\text{O}_2$

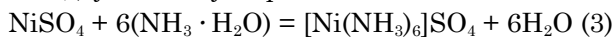
Таким чином, в результаті вивчення процесу розчинення сполук молібдену показало, що дуже важливим є наявність іонів аміаку. Процес розчинення протікає в три стадії: на першій стадії концентрація  $\text{MoO}_3$  в розчині може сягати 400 г/л, потім на другій стадії, яка триває близько 10 хвилин, концентрація падає в 1,7 рази, що пов'язано з утворенням полімолібдатів, і на третій стадії відбувається стабілізація значення концентрації  $\text{MoO}_3$  в розчині на рівні 150 г/л.

3. Дослідження розчинення сполук нікелю.

Сульфат нікелю (II) добре розчиняється у воді і реагує з гідратом аміаку, при концентрації аміаку в розчині 100 г/л [5]. Взаємодія відбувається за реакцією:



Якщо розчин аміаку більш концентрований, то відбувається утворення:



Розчинність  $\text{NiSO}_4$  у воді досить висока і зростає зі збільшенням температури з 270 (при 273 К) до 760 г/л (при 373 К). Інтенсивність зеленого забарвлення розчинів посилюється зі збільшенням концентрації сульфату в розчині. Нікелю (II) оксид в прожареному вигляді не взаємодіє з водою і лугами [5].

Вивчення кількісних показників розчинності оксиду нікелю (II) у водних розчинах з концентрацією аміаку 60 г/л при температурі 298 К показало, що вона становить 0,05 г/л  $\text{NiO}$ , що вказує на відносно невисокий відсоток  $\text{NiO}$ , що переходить в розчин каталізатора.

4. Вивчення спільної розчинності сполук ванадію, нікелю і молібдену.

*Вивчення впливу сполук ванадію і нікелю на розчинність сполук молібдену.*

Для з'ясування впливу ванадію на розчинність сполук молібдену в насиченому розчині з концентрацією  $\text{V}_2\text{O}_5$  20 г/л у водному розчині аміаку концентрацією 60 г/л розчиняли молібдат амонію при 298 К. У разі розчинення чергової порції молібдату амонію, змінює концентрацію  $\text{MoO}_3$  в розчині на 10 г/л протягом 10 хвилин, досягнувши концентрації  $\text{MoO}_3$  в розчині приймали за максимальну розчинність молібдату амонію. Осад, що залишився, відокремлювали від розчину і аналізували на вміст молібдену і ванадію. У результаті було встановлено, що розчинність сполук молібдену у разі присутності ванадію в розчині знижується на 25% та становить (у перерахунку на  $\text{MoO}_3$ ) 260 замість 350 г/л, при цьому концентрація ванадію (у перерахунку на  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) в розчині також зменшується з 15 до 6,9 г/л за рахунок осадження метаванадата амонію.

При вивченні впливу на розчинність сполук молібдену нікелю у вигляді розчину  $\text{NiO}$  у водному розчині з концентрацією аміаку 60 г/л встановлено, що сполуки нікелю також знижують вміст  $\text{MoO}_3$  в розчині до 260 г/л.

Сумарний вплив ванадію і нікелю не є адитивною величиною, оскільки спільна їх присутність знижує вміст сполук молібдену в розчині не на 50%, а на ті ж 25% до концентрації 260 г  $\text{MoO}_3$ /л.

Таким чином, присутність в розчині сполук ванадію і нікелю знижує вміст молібдену в розчині, однак концентрація  $\text{MoO}_3$  в розчині не буде падати нижче 260 г/л, що принципово не повинно вплинути на схему технологічного процесу.

*Вивчення впливу сполук ванадію і молібдену на розчинність нікелю.*

За викладеною вище методикою було вивчено вплив молібдену і ванадію на розчинність  $\text{NiO}$ . Отримані результати, що розчинність  $\text{NiO}$  становить 0,048 г/л в розчині з вмістом 250 г/л  $\text{MoO}_3$ , 60 г/л аміаку та 12 г/л  $\text{V}_2\text{O}_5$ . У разі присутності в розчині відразу двох речовин молібдену і ванадію розчинність оксиду нікелю не змінюється і становить 0,048 г/л.

Таким чином, при проектуванні технології впливом сполук ванадію і молібдену на розчинність  $\text{NiO}$  можна знехтувати.

*Вивчення впливу сполук нікелю і молібдену на розчинність ванадію.*

Присутність сполук молібдену значно змінює розчинність сполук ванадію [9], тому подальші дослідження були присвячені вивченню впливу тільки сполук молібдену на зміну розчинності сполук ванадію.

У процесі досліджень змінювали концентрацію  $\text{MoO}_3$  в розчині від 2 до 200 г/л в інтервалі температур 298-333 К. Для досліджень було обрано водний розчин з концентрацією аміаку 60 г/л в якому сполуки ванадію мають найбільшу розчинність. Зі збільшенням концентрації  $\text{MoO}_3$  в розчині до 50 г/л розчинність сполук ванадію падає з 13 до 4,2 г/л  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Помітного впливу на цей процес підвищення температури не має, що може бути використано при виділенні ванадію з розчинів. При видаленні вільного аміаку рН розчину знижується. В результаті відбувається додаткове зниження концентрації  $\text{V}_2\text{O}_5$  в розчині до 1 г/л. При цьому концентрація молібдену в розчині залишається постійною. Це також може бути використано



в процесі осадження сполук ванадію з розчинів, що містять і ванадій і молібден. При цьому основною фазою осаду, що утворюється в розчині, згідно рентгенофазового аналізу, є кристалічний метаванадат амонію без домішок молібдену.

#### Висновки і пропозиції.

1. Вивчено розчинність оксиду ванадію (V) та метаванадату амонію у водних розчинах аміаку різної концентрації. Установлено, що розчинність обох продуктів у перерахунку на  $V_2O_5$  практично не розрізняється і досягає максимальної величини 22 г/л у водних розчинах аміаку при температурі 333 К і концентрації аміаку в розчині 60 г/л. Установлено, що пероксид водню збільшує розчинність сполук ванадію.

2. Вивчено розчинність оксиду молібдену (VI) у водних розчинах аміаку і в нейтральних середовищах. Установлено, що концентрація аміаку у водному розчині до 60 г/л підвищує розчинність сполук молібдену, а збільшення концентрації аміаку більше 100 г/л призводить до зниження

вмісту молібдену в розчині. Показано, що пероксид водню збільшує швидкість розчинення, але практично не впливає на вміст молібдену в розчині. Установлено, що процес вилучення сполук молібдену необхідно проводити за час до 10 хвилин.

3. Досліджено процес розчинення  $MoO_3$  і встановлено, що він протікає в три стадії: хімічне розчинення  $MoO_3$  з максимальною концентрацією в розчині, молібдатів амонію зі зниженням концентрації в 1,7 рази і утворення полімолібдатів з ще більшим зниженням концентрації.

4. З'ясована розчинність оксиду нікелю (II) у водних розчинах аміаку. Установлено, що його розчинність незначна і у водному розчині з концентрацією аміаку 60 г/л становить 50 мг/л.

5. Вивчена спільна розчинність сполук ванадію, молібдену і нікелю. Показано, що з усіх спільних впливів найбільш значний вплив молібдену на розчинність сполук ванадію. Концентрація ванадію в розчині знижується в 2,5 рази при підвищенні концентрації  $MoO_3$  в розчині більше 50 г/л.

#### Список літератури:

1. Луцик В.І., Потапшніков В.А., Луцик В.А. Поведінка  $V_2O_5$  у водних розчинах. *Новини вузів. Серія "кольорова металургія"*, 1985. № 3. С. 62–66.
2. Жуковський Т.Ф. Дослідження і розробка технологій отримання ванадієвої продукції з зольних залишків ТЕЦ і ГРЕС : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.01. Харків, 1996. С. 150.
3. Хімія п'ятивалентного ванадію у водних розчинах упоряд. Івакіна А.А., Фотієва А.А. УНЦ АН СРСР. Інститут хімії. Свердловськ : РИС, 1971. № 24. С. 191.
4. Лур'є Ю.Ю. Довідник з аналітичної хімії. Москва : Хімія, 1967. С. 390.
5. Кіндяков П.С., Коршунов Б.Г., Федоров П.І., Кисляков І.П. Хімія і технологія рідкісних і розсіяних елементів / за ред. К.А. Большакова. Москва : Вища школа, 1976. 320 с.
6. Бусев А.І. Аналітична хімія молібдену. Москва : Академ. наук СРСР, 1962.
7. Плакса Н.Є., Десятов А.М. Удосконалення технології вилучення молібдену з коундрадських руд. *Кольорові метали*. 1988. № 10. С. 32–34.
8. Зелікман А.Н. Молібден. *Серія «Металургія»*, 1970. С. 440.
9. Дробонюг Н.Н., Козуб П.А., Гринь Г.І. Дослідження вилуговування ванадію та молібдену з відпрацьованих каталізаторів аміачними розчинами. Тези доповідей: "Хімія і сучасні технології". Дніпропетровськ : УДХТУ, 2005. С. 42.
10. Гринь Г.І. Мязіна О.В., Гринь С.О., Мірошніченко Н.М. Вилучення сполук молібдену з промислових каталізаторів. *Молодий вчений*. 2018. № 9. С. 211–215.
11. Гринь Г.І., Козуб П.А., Дробонюг Н.Н. Дослідження розчинення сполук молібдену різного ступеня окислення у водних розчинах. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. Харків: НТУ "ХПІ". 2004. № 13. С. 93–97.

#### References:

1. Lutsyk V.I., Potashnikov V.A., Lutsyk V.A. (1985). Povedinka  $V_2O_5$  u vodnykh rozchynakh [Behavior of  $V_2O_5$  in aqueous solutions]. *News universities a series of "nonferrous metallurgy"*, no. 3, pp. 62–66.
2. Zhukovskiy T.F. (1996). Doslidzhennia i rozrobka tekhnologii otrymannia vanadiievoi produktsii z zolnykh zalyshkiv TETs i HRES. Diss. kand. techn. nauk [Research and development of technologies for producing vanadium products from ash residues CHP and GRES]. Kharkiv, p. 150.
3. Ivakin A.A., Fotieva A.A. (1971). Khimiiia piatyvalentnoho vanadiiu u vodnykh rozchynakh [Chemistry of pentavalent vanadium in aqueous solutions Instytut khimii]. Sverdlovsk : RYS, no. 24, p. 191.
4. Lurie Yu.Yu. (1967). Dovidnyk z analitychnoi khimii [Handbook of analytical chemistry]. Moscow : Khimiiia, p. 390. (in Russian)
5. Kindiakov P.S., Korshunov B.H., Fedorov P.I., Kysliakov I.P. (1976). Khimiiia i tekhnologiiia ridkisnykh i rozsiianykh elementiv [Chemistry and technology of rare and scattered elements] (eds. K.A. Bolshakova). Moscow : Vyshcha shkola, p. 320.
6. Busiev A.I. (1962). Analytychna khimiiia molibdenu [Analytical chemistry of molybdenum]. Moscow : Akadem. nauk SRSR. (in Russian)
7. Plaksa N.I.e., Desiatov A.M. (1988). Udoskonalennia tekhnologii vyluchennia molibdenu z koundratskykh rud [Improvement of technology of extraction of molybdenum from ores kondratsky]. *Kolorovi metaly*, no. 10, pp. 32–34.
8. Zelikman A.N. (1970). Molibden. *Metallurhiia* [Metallurgy], p. 440. (in Russian)
9. Drobonoh N.N., Kozub P.A., Hryn H.I. (2005). Doslidzhennia vyluhovuvannia vanadiiu ta molibdenu z vidpratsovanykh katalizatoriv amiachnymy rozchynamy [Studies of leaching of vanadium and molybdenum from spent catalysts with ammonia solutions] (PhD Thesis): Chemistry and modern technologies. Dnipropetrovsk : UDKhT, p. 42.
10. Gryn H.I., Miazina O.V., Gryn S.O., Miroshnichenko N.M. (2018). Vyluchennia spoluk molibdenu z promyslovykh katalizatoriv [Removal of molybdenum compounds from industrial catalysts]. *Molodyi vchenyi*, no. 9, pp. 211–215.
11. Hryn H.I., Kozub P.A., Drobonoh N.N. (2004). Doslidzhennia rozchynennia spoluk molibdenu riznoho stupenia okyslennia u vodnykh rozchynakh [Studies of dissolution of molybdenum compounds of different oxidation States in aqueous solutions]. *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu "Kharkivskiy politekhnichnyi instytut"*. Kharkiv: NTU "KhPI", no. 13, pp. 93–97.