

УДК 669.292.3

DOI: 10.15372/KhUR2023441

EDN: PPQFZN

Оптимизация условий осаждения метаванадата и поливанадата аммония из растворов переработки алунита

А. Х. ОСМАНОВА

*Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана, Баку (Азербайджан)**E-mail: arzuosmanova235@gmail.com*

(Поступила 23.06.22; после доработки 13.09.22)

Аннотация

Исследовано осаждение ванадия в виде метаванадата и поливанадата аммония из растворов переработки алунита. Определена степень осаждения ванадийсодержащего осадка в зависимости от кислотности раствора, начальной концентрации оксида ванадия(V) и сульфата аммония, температуры и времени контакта. Показано, что при комнатной температуре при pH 8 из раствора осаждается метаванадат аммония (NH_4VO_3), а при нагревании раствора метаванадата аммония до 90 °C с последующим его подкислением до pH 2 и перемешиванием – поливанадат аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$). Полученные продукты охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова: ванадий, метаванадат, поливанадат, осаждение, алунит

ВВЕДЕНИЕ

Спрос и потребление ванадия во всем мире растет. Так, ванадий широко используется в металлургии, химической промышленности, в аэрокосмической технике из-за его превосходных физических и химических свойств. Он служит важным стратегическим ресурсом, широко применяемым в различных технологических областях, таких как сталеплавление, нефтехимия, машиностроение и т. д. [1–3].

В настоящее время ванадий получают из промышленных отходов, таких как летучие золы углей, отработанные катализаторы, нефтяной кокс, котельные шлаки. Это обуславливает также необходимость реализации его производства из алюминийсодержащих руд в виде различных соединений, например в форме оксидов или солей [4].

С развитием научных областей применение ванадия значительно расширилось, что выдвинуло повышенные требования к чистоте производства его оксидов [1, 5].

Известен изовалентный изоморфизм $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, обуславливающий нахождение более 90 % общего содержания ванадия в кристаллических решетках алюмосиликатных глинистых минералов [6]. Так, в дашкесанских алунитах содержание ванадия колеблется в пределах 0.025–0.05 мас. %, в связи с чем намечается его попутное извлечение [7].

Алунитовая руда представляет собой комплексное сырье, из которого можно извлечь до 40 различных продуктов. На глиноземном заводе, работающем на алуните, производилась следующая продукция: глинозем, серная кислота, сульфат калия как калиевое удобрение, пищевая поваренная соль, а также было

предусмотрено получение оксидов ванадия и галлия [8].

При комплексной переработке алунита, концентрация ванадия в оборотном щелочном растворе возрастает и достигает 0.38–0.5 г/л. После обескремнивания алюминатный раствор подается на декомпозиер, где производится его выкручивание с образованием гидроксида алюминия. Авторы [7] пришли к выводу, что при обескремнивании и выкручивании изменение концентрации ванадия не наблюдается и до концентрации 0.6 г/л он не выпадает в осадок. После осаждения гидроксида алюминия ванадийсодержащий раствор направляется на выпарку до 125–130 °С. При этом концентрация раствора по ванадию за счет выпаривания значительно увеличивается. Сообщается, что после выпарки ванадий в этих растворах находится в виде солей NaVO_3 или KVO_3 и его концентрация достигает 1.5–2 г/л. Нами проведено исследование по осаждению ванадия из маточного раствора после отделения сульфатов щелочных металлов, при этом концентрация ванадия достигает 6.95 г/л. До сих пор было разработано несколько методов получения V_2O_5 из ванадатсодержащих растворов, таких как химическое осаждение, ионный обмен и экстракция [5, 9, 10].

Авторы [11] в своих исследованиях обобщили методы селективного извлечения ванадия из выщелачивающего раствора в производстве алюминия и пришли к выводу, что с помощью ионного обмена и экстракции можно утилизировать эти растворы с более низкой концентрацией ванадия, в то время как химическое осаждение благоприятно для более высокой концентрации ванадия в них.

На сегодняшний день опубликовано очень мало информации об осаждении ванадия из раствора, полученного при комплексной переработке алунитов. В [7] указывается, что солевой состав алюминатных растворов при комплексной переработке алунитов значительно отличается от состава тех же растворов других глиноземных заводов, работающих на боксите и других видах сырья. Однако, авторами [7] не исследован химизм процесса осаждения ванадия в виде поли- и метаванадата, а полученные ими результаты недостаточно обоснованы данными физико-химических исследований.

Цель настоящей работы – определение оптимальных условий осаждения ванадия в виде мета- и поливанадата, а также изучение фазового состава осадков физико-химическими методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

- Метаванадат аммония $((\text{NH}_4)_2\text{VO}_3)$, классификация “ч.”, ГОСТ 9336-75).
- Дигидрат метаванадата натрия $(\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, классификация “ч.”, Вектон, Россия).
- Сульфат аммония $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$, ГОСТ 9097-82).
- Хлорид аммония (NH_4Cl) , ГОСТ 2210-73).

Объект исследования

В работе использована проба алунита Загликского месторождения (Азербайджан) состава, мас. %: Al_2O_3 24.09, SiO_2 31.09, Fe_2O_3 4.14, TiO_2 0.48, K_2O 5.15, Na_2O 0.23, SO_3 27.11, V_2O_5 0.05, Ga 0.003, $\text{H}_2\text{O}_{\text{связ}}$ 6.5. По данным рентгенофазового анализа (РФА), основными минералами технологической пробы алунитового сырья являются алунит $(\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$, дикиит $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, гематит (Fe_2O_3) и кварц (SiO_2) .

Выщелачивание алунита проводили при оптимальных условиях: 10 %-й раствор NaOH , температура 90 °С, $T/\text{Ж} = 1 : 5$, продолжительность 1 ч. Для выщелачивания применяли термостатированный реактор объемом 2 дм³. За одну операцию выщелачивали 0.5 кг алунитовой руды. Маточный раствор после обескремнивания и декомпозиции направлялся на осаждение ванадиевого концентрата.

Для получения ванадиевого концентрата использовали алюминатный раствор, содержащий NaVO_3 и NaOH концентрации (С) 0.678 и 52.3 г/л соответственно. Для определения оптимальных условий осаждения мета- и поливанадата аммония предварительно все эксперименты проводили на модельных растворах соли NaVO_3 .

Осаждение ванадийсодержащей фазы осуществляли с применением в качестве осадителя $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Ввиду того, что в рассматриваемом нами случае раствор, из которого должно производиться осаждение ванадия, содержит большое количество сульфатных солей, осаждение осуществляли не хлоридом, а сульфатом аммония. В этом случае в раствор не вводится другой вид ионов, от которых в последующем надо избавляться.

В реактор помещали ванадийсодержащий раствор, к которому прибавлялся кристаллический сульфат аммония в трехкратном избытке по отношению к эквивалентному содержанию оксида ванадия(V), pH раствора регулировали дозированием концентрированного раствора серной кислоты, чаще использовалась 0.05 М сер-

ная кислота. Осадок отделяли на воронке Бюхнера, отмывали раствором сульфата аммония. Время осаждения составило 2–6 ч. По окончании реакции осадок приобретал характерный для ванадата аммония белый цвет, в случае осаждения поливанадата – осадок имел красный цвет. Полученные осадки высушивали при 50 °С в течение 48 ч.

Методы исследования

Фазовый и дисперсный состав образцов контролировали методом РФА с помощью дифрактометра AXS 200 (EXFO, Канада) с использованием CuK_α -излучения.

Морфологию полученных образцов исследовали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа S-4800 (Hitachi, Япония).

Инфракрасные спектры образцов в таблетках KBr регистрировали с помощью ИК-спектрометра Nicolet IS-10 (Thermo Scientific, США) в диапазоне волновых чисел 400–4000 см^{-1} .

Концентрацию ванадия в растворе определяли фотоколориметрическим методом, который основан на образовании желтого комплексного соединения с фосфорно-вольфрамовой кислотой, с помощью фотоколориметра КФК-2 (Спектро Лаб, Россия) или методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) с помощью спектрометра Optima 8300 (Perkin Elmer, США).

В экспериментах кислотность раствора (pH) регулировали соответствующими щелочами и кислотами, используя pH-метр HI2211 (Hanna Instruments, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Осаждение ванадия в виде метаванадата аммония

Было исследовано влияние pH, времени, температуры, количества добавляемого сульфата аммония на характер осаждения метаванадата аммония. Осаждение проводили из чистого стандартного раствора ванадата натрия добавлением сульфата аммония.

Зависимость осаждения от кислотности среды

Ионное состояние ванадата зависит от кислотности раствора. Авторами [11] установлено, что ион ванадия(V) полимеризуется при низких значениях pH (2–6) в форме полианионов

$\text{V}_{10}\text{O}_{28-n}(\text{OH})_n^{(6-n)} (n = 0; 1; 2)$. Так, при pH < 3 ванадий присутствует в растворе в виде катиона, а при pH 4–11 – в виде аниона.

Влияние кислотности раствора на степень осаждения ванадия показано на рис. 1. Как видно, при комнатной температуре при pH 2 метаванадат аммония (кривая 1) не осаждается, а в интервале pH 7–8.5 степень осаждения ванадия достигает наибольшего значения. При pH ≈ 8.0 степень осаждения максимально высока – 95.6 %. Это значение pH осаждения в дальнейшем нами выбрано как оптимальное.

Далее было изучено осаждение ванадия в виде ванадата аммония из растворов ванадата натрия от количества сульфата аммония, используемого в качестве осадителя. Эксперименты выполняли при pH 8, время осаждения 2 ч, концентрация NaVO_3 в исходном растворе составляла 6.95 г/л. Опыты показали, что в начале процесса не наблюдалось образования осадка, но по истечении некоторого времени выпадал белый осадок. Следует отметить, что перемешивание раствора при осадкообразовании значительно ускоряет процесс осаждения ванадата аммония. Увеличение концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в растворе до 14 % незначительно влияет на степень извлечения ванадата аммония. Максимальное значение достигается в интервале концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, равном 12–14 % (рис. 2).

Нами исследовано влияние температуры (20, 30 и 40 °С) на осаждение ванадия из раствора с сульфатом аммония. Видно (рис. 3), что степень осаждения ванадия в растворе значительно зависит от температуры. При температуре осаждения, близкой к комнатной (20 °С), за 210 мин (3.5 ч) осаждается 91 % в виде NH_4VO_3 . Увели-

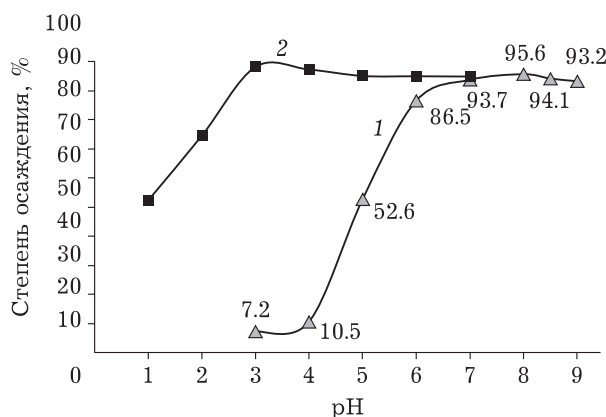


Рис 1. Влияние кислотности раствора (pH) на степень осаждения ванадия в виде метаванадата (1) и поливанадата (2) аммония. Условия осаждения: температура 25 °С; $C_{\text{исх}}^{\text{NaVO}_3} = 6.95$ г/л; молярное соотношение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{V}_2\text{O}_5 = (3.0\text{--}4.0) : 1$.

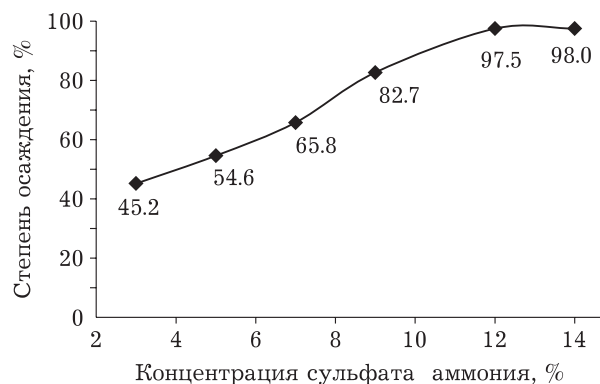


Рис. 2. Степень осаждения ванадата аммония из растворов ванадата натрия в зависимости от концентрации сульфата аммония. Условия осаждения: $C_{\text{NaVO}_3}^{\text{исх}} = 6.95$ г/л; pH 8; время осаждения 2 ч; температура 20 °С.

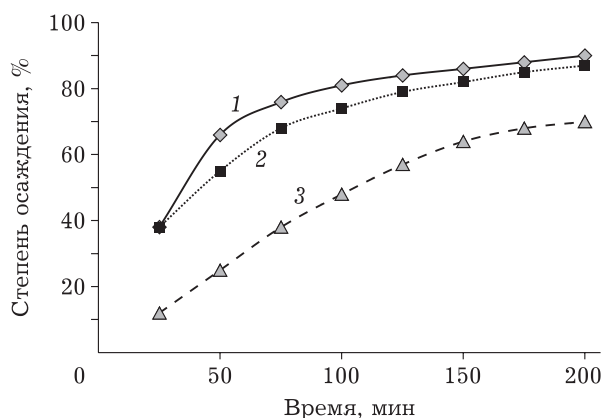


Рис. 3. Влияние времени перемешивания на степень осаждения ванадия при разных температурах осаждения: 20 (1), 30 (2) и 40 °С (3). Условия осаждения: $C_{\text{NaVO}_3}^{\text{исх}} = 6.95$ г/л; молярное соотношение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{V}_2\text{O}_5 = 2$.

чение температуры до 40 °С при прочих равных условиях приводит к уменьшению степени осаждения до 70 %.

Причиной уменьшения степени осаждения ванадия является зависимость растворимости метаванадата аммония от температуры: при повышении температуры его растворимость увеличивается.

Осаждение ванадия в виде поливанадата аммония

Существует обширный класс ванадийсодержащих солей, называемых поливанадатами. Отношение числа молекул V_2O_5 в составе этих солей к числу молекул основного оксида выше, чем в метаванадатах. Поливанадаты аммония (гексаванадат аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$) осаждаются из кислых ванадийсодержащих растворов (pH < 3) кипячением. При значениях pH < 3 ванадий в растворе присутствует в основном в виде катиона VO_2^+ и декаванадат-аниона

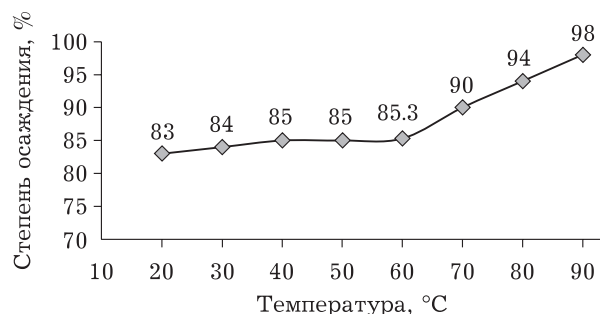


Рис. 4. Влияние температуры на степень осаждения поливанадата аммония. Условия осаждения: $C_{\text{NaVO}_3}^{\text{исх}} = 6.45$ г/л; pH = 1.8–2.2; время осаждения 2 ч; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1.5$ моль/л.

$\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$, с увеличением концентрации V_2O_5 до 2.3 г/л остается только $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ [12].

Иванкин А. А. обнаружил, что определяющее влияние на показатели процесса осаждения ванадия оказывает молярное соотношение H^+/VO_3^- в растворе. Он показал, что при соотношении $\text{H}^+/\text{VO}_3^- = 0.855$ и температуре 90 °С за 6.6 ч выделяется 95 % ванадия, тогда как при $\text{H}^+/\text{VO}_3^- = 1.18$ и той же температуре ванадий выделяется полностью за 1.6 ч [13]. Уместно отметить, что условия и форма осаждения ванадийсодержащих фаз из растворов переработки алунита изучены недостаточно.

С целью получения поливанадата аммония готовят водную суспензию метаванадата аммония путем тщательного перемешивания с водой и нагревания до 70 °С ($T/\text{Ж} = 1.6 : 5$). После этого пульпу нейтрализуют серной кислотой при температуре 90–95 °С до pH 2, реакционную массу перемешивают 2 ч. В этих условиях протекает реакция гидролиза метаванадата аммония: $6 \text{NH}_4\text{VO}_3 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16} + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Полученный осадок гексаванадата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ отфильтровывают, промывают водой и сушат. Из 15 г метаванадата аммония получается 12.5 г поливанадата в виде красноватого осадка.

Было исследовано влияние кислотности раствора на осаждение поливанадата аммония (см. рис. 1, кривая 2). По полученным данным, осаждение ванадия селективно в виде поливанадата аммония происходит в кислой среде при pH < 3. С повышением температуры раствора от 60 до 90 °С степень осаждения поливанадата аммония растет и достигает 98 % (рис. 4).

Характеристика полученных осадков

Фазовый и дисперсный состав осадков контролировали методами РФА, СЭМ и ИК-спектроскопии. На рис. 5 представлены диффрактограммы осадков, полученных при pH 8 (а) и при pH 2 (б).

Наблюдаемые дифракционные пики осадка, полученного при pH 8, очень хорошо совпадают с картой [01-078-3026] базы данных JCPDC, которая соответствует орторомбической структуре NH_4VO_3 (см. рис. 5, а), а рефлексы на дифрактограмме осадка, полученного при pH 2, соответствуют $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ [01-079-2051]

и $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ [00-051-0376] по базе JCPDC (см. рис. 5, б).

На рентгенограмме (см. рис. 5, б) наблюдается большое количество широких пиков, свидетельствующих о плохой кристаллизации поливанадата аммония. При сравнении рентгенограмм мета- и поливанадата аммония можно видеть, что дифракционные пики поливанадата более широкие и менее интенсивные, что характерно для наноматериалов.

Полученные осадки также охарактеризованы методами СЭМ и энергодисперсионного анализа (ЭДС) (рис. 6). Как видно на СЭМ-изображении, кристаллы в осадке метаванадата ам-

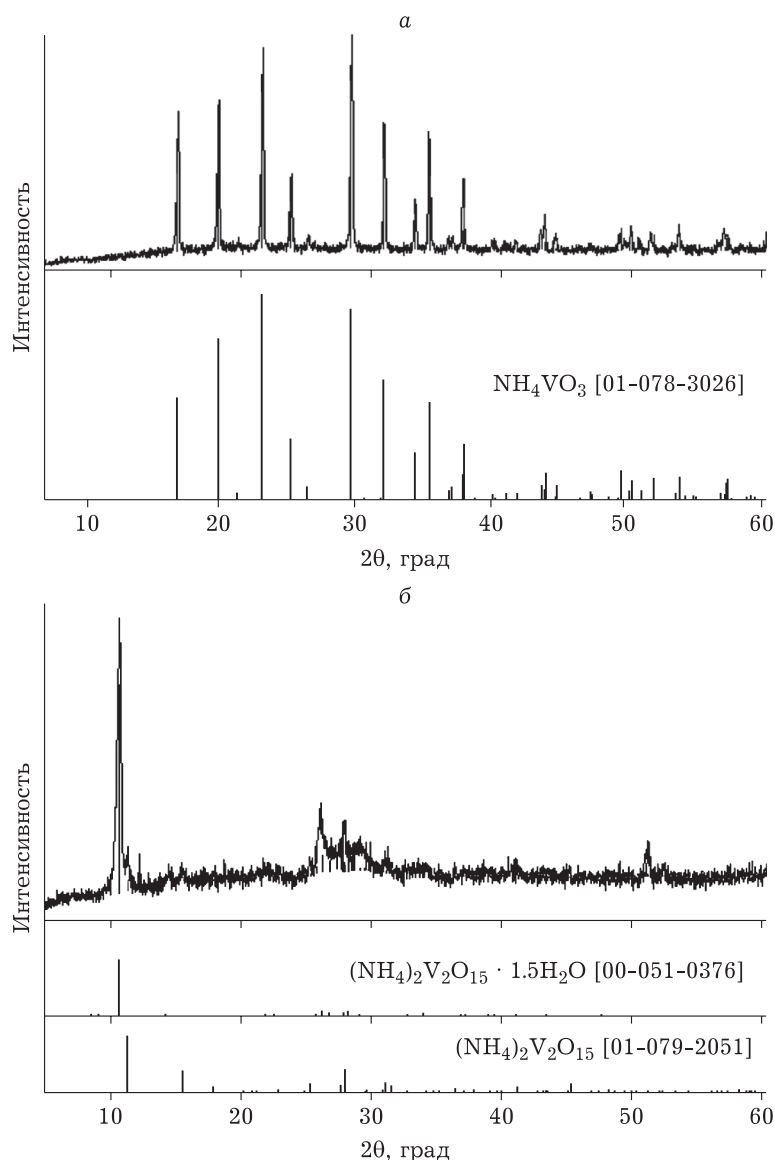


Рис. 5. Дифрактограммы осадков, полученных при разной кислотности раствора: pH 8 (а) и pH 2 (б). Для сравнения представлены дифрактограммы соединений висмута из базы данных JCPDC.

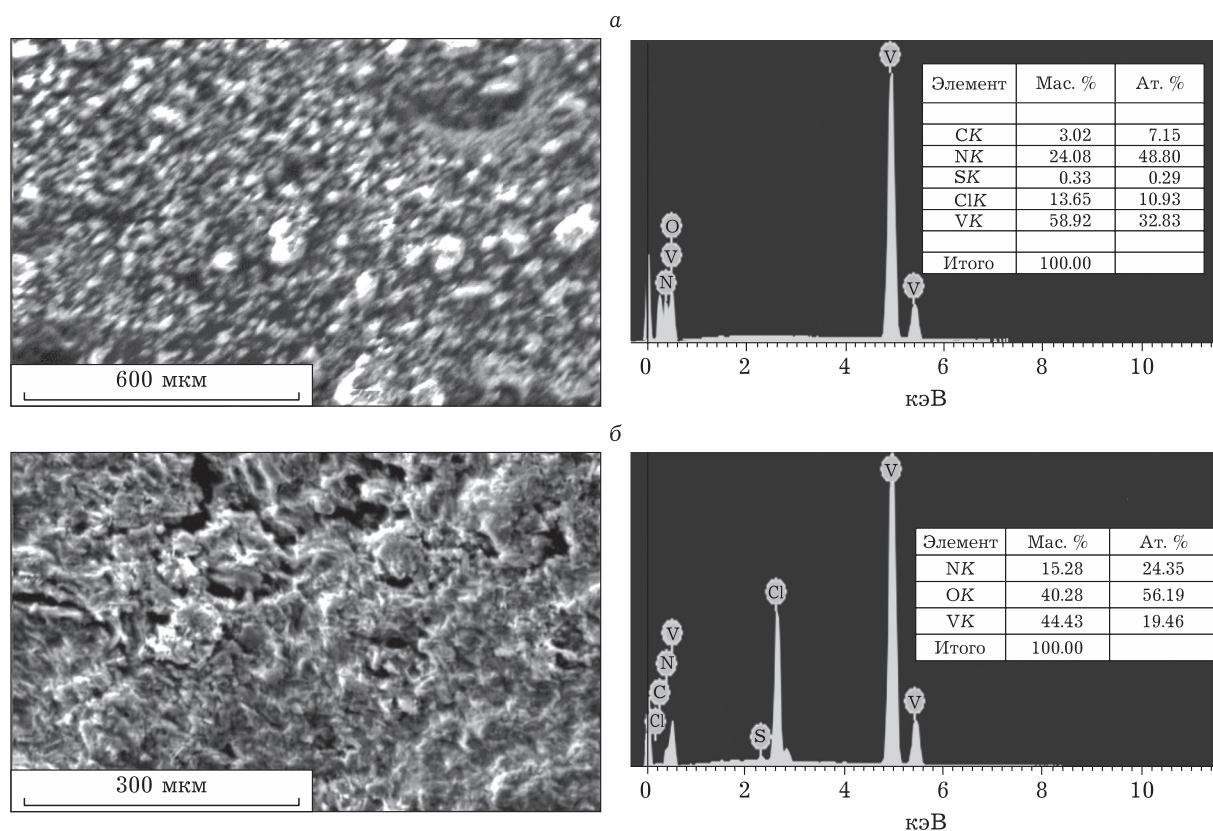


Рис. 6. СЭМ-изображения и спектры ЭДС образцов осадков метаванадата (а) и поливанадата (б) аммония.

мония имеют правильную форму и гладкую поверхность, что свидетельствует о высокой степени кристаллизации. Осадок поливанадата имеет мелкую неравномерную структуру. В спектрах ЭДС не наблюдается примесей Р, Na и К, что свидетельствует об отсутствии их влияния на процесс осаждения аммониевых солей (ванадатов и поливанадатов).

На рис. 7 представлены ИК-спектры полученных нами образцов мета- и поливанадата аммония. ИК-спектр $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ (см. рис. 7, б) в целом совпадает с приведенными в литературе данными [14, 15]. Широкая полоса при 3189 см^{-1} и узкая полоса при 1415 см^{-1} относятся к колебаниям NH_4^+ -ионов в структуре метаванадата аммония (см. рис. 7, а), а пики 1417 и 3175 см^{-1} – к колебаниям NH_4^+ -ионов поливанадата аммония (см. рис. 7, б). Характерные для соединений ванадия полосы находятся в диапазоне $600\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. Отметим, что ИК-спектр осадка поливанадата аммония содержит характерные полосы при 966 и 1006 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям связей $\text{V}=\text{O}$. Полосы поглощения при 665 и 721 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям $\text{V}-\text{O}-\text{V}$.

Присутствие кристаллической воды проявляется в виде небольшой полосы 3582 см^{-1} и более сильной полосы при 1614 см^{-1} . При сравнении интенсивностей полос валентных колебаний H_2O при 1660 см^{-1} в двух проанализированных образцах можно сделать вывод, что в структуре поливанадата аммония содержится больше воды, что совпадает с результатами РФА; последнее указывает на присутствие $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

Осаждение ванадия из оборотных алюминатных растворов производства глинозема из алунитов

Установив оптимальные условия осаждения ванадия из модельных алюминатных растворов, мы исследовали возможность осаждения ванадия из оборотных алюминатных растворов производства глинозема из алунитов.

В процессе выщелачивания алунитовых руд раствором щелочи основной минерал (калиевая и натриевая разновидности алунита) переходит в раствор, в то время как минералы диккит, гематит и кварц остаются в остатке выщелачивания – шламе. Наряду со шламом получается алюминатный раствор, содержащий, г/л:

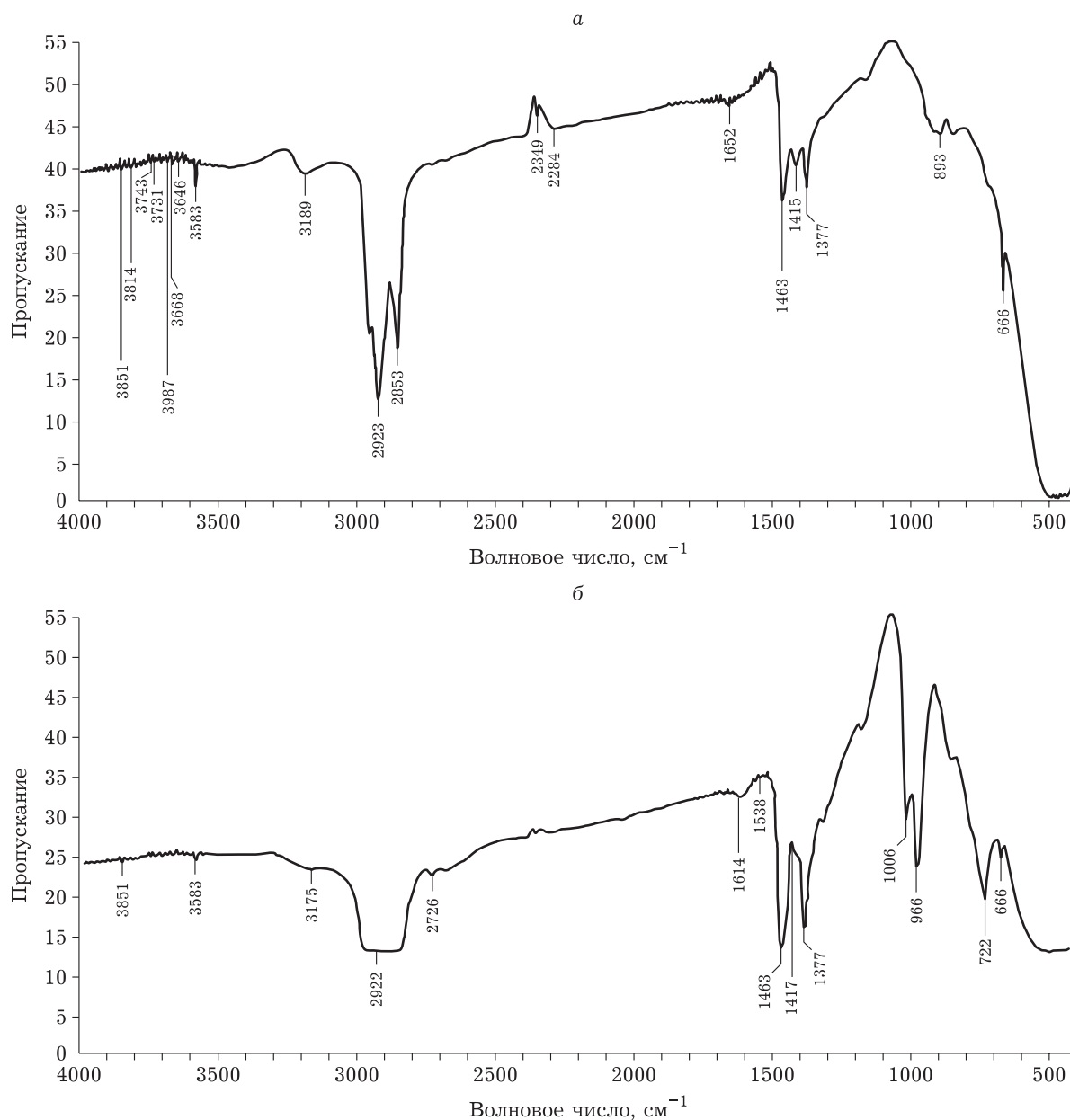


Рис. 7. ИК-спектры образцов метаванадата (а) и поливанадата (б) аммония.

NaOH 52.3 (при пересчете на Na_2O – 40.53 г/л), Al_2O_3 40.8, SO_3 30, V_2O_5 0.678, Ga_2O_3 0.124 и др. Кислотность полученного алюминатного раствора меняется в пределах pH 12.5–13. После обескремнивания раствор охлаждался до температуры 35 °С.

Далее к полученному раствору алюмината натрия добавляли 0.5 М серную кислоту до достижения pH 10.5, при этом осаждаются гидроксид алюминия (до 90 %).

После удаления осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ pH раствора доводили до 9. При этих условиях осаждаются масса $\text{Ga}(\text{OH})_3$ (90.8 %) и остаточное количество алюминия (10 %). После отделения осадков рас-

твор упаривали при 125–130 °С до половины объема. В процессе упаривания кристаллизуется сульфатные соли натрия и калия, а ванадий остается в растворе в виде солей NaVO_3 и KVO_3 , при этом концентрация ванадия достигает 6.95 г/л. Раствор фильтруется, и после добавления в него сульфата аммония ванадий осаждается в виде метаванадата аммония при pH раствора <8. Степень осаждения метаванадата аммония достигает 97 %. Далее осадок NH_4VO_3 промывали раствором 20 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и прокаливали NH_4VO_3 при температуре 550 °С в течение 2 ч.

Для получения поливанадата аммония из метаванадата аммония готовили водную суспен-

зию, которая подвергалась гидролизу серной кислотой при температуре 70 °С. Концентрация V_2O_5 в пульпе 80 г/л, молярное соотношение $H^+/VO_3^- = 0.60$. Поливанадат аммония отделяли от раствора фильтрацией, промывали на фильтре горячей дистиллированной водой. Промытый поливанадат аммония сушили и подвергали термическому разложению в муфельной печи при температуре 550 °С до оксида ванадия(V). По данным химического и эмиссионного спектрального анализа содержание примесей в V_2O_5 составляет, мас. %: Si 0.005, Fe 0.08, P 0.01, S 0.007, As 0.006, ($K_2O + Na_2O$) 0.15. Содержание V_2O_5 после прокаливания – 99.52 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При комплексной переработке алунита ванадий накапливается в оборотных щелочных растворах. В данной работе предложен простой процесс селективного извлечения ванадия в виде мета- и поливанадата аммония из растворов после осаждения гидроксида алюминия. Осаждение ванадия из алюминатных растворов проводили с использованием в качестве осадителя сульфата аммония. Основные условия осаждения NH_4VO_3 : добавление двухкратного количества сульфата аммония от стехиометрического, температура 20 °С, pH 7–8, время осаждения 2 ч. При этих условиях степень осаждения ванадия в осадок в виде метаванадата аммония составила 97 %.

При нагревании до 70 °С водной суспензии метаванадата аммония с добавлением серной кислоты до pH 2 и дальнейшем повышении температуры до 90 °С выпадает осадок поливанадата аммония (98 %).

Индивидуальность полученных осадков подтверждена физико-химическими методами анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Li L., Gao X., Wang X., Qi S., Zhao B., Wan H. A novel method to prepare high-purity V_2O_5 from Na_3VO_4 solution // J. Mater. Res. Technol. 2021. Vol. 15. P. 1678–1687.
- 2 Wan J., Du H., Gao F., Wang Sh., Gao M., Liu B., Zhang Y. Direct leaching of vanadium from vanadium-bearing steel slag using NaOH solutions: A case study // Miner. Process Extr. Metall. Rev. 2021. Vol. 42, No. 4. P. 257–267.
- 3 Przesniak-Welenc M., Nadolska M., Koscielska B., Sadowska K. Tailoring the size and shape – New path for ammonium metavanadate synthesis // Materials. 2019. Vol. 12, No. 20. P. 3446–3457.
- 4 Piatak N. M., Parsons M. B., Seal II R. R. Characteristics and environmental aspects of slag: A review // Appl. Geochem. 2015. Vol. 57. P. 236–266.
- 5 Yang X., Zhang Y., Bao Sh. Preparation of high purity V_2O_5 from a typical low-grade refractory stone coal using a pyro-hydrometallurgical process // Minerals. 2016. Vol. 6, No. 3. Art. 69.
- 6 Li X., Wei Ch., Deng Zh., Li C., Fan G., Li M., Huang H. Recovery of vanadium from H_2SO_4 -HF acidic leaching solution of black shale by solvent extraction and precipitation // Metals. 2016. Vol. 6, No. 3. Art. 63.
- 7 Шахтактинский Г. Б., Гусейнзаде С. М., Халилов Х. С. Попутное извлечение пятиоксида ванадия при комплексной переработке алунитов. Баку: Элм, 1974. 91 с.
- 8 Кашкай М.-А. С. Алуниты, их генезис и использование. Т. 2. М.: Недра, 1970. 320 с.
- 9 Yang X., Zhang Y., Bao Sh. Extraction of vanadium from sulfuric acid leaching solution of stone coal by ion exchange // Bulg. Chem. Commun. 2015. Vol. 47, Spec. Iss. D. P. 99–104.
- 10 Liu Z., Zhang Y., Dai Z., Huang J., Liu C. Coextraction of vanadium and manganese from high-manganese containing vanadium wastewater by a solvent extraction-precipitation process // Front. Chem. Sci. Eng. 2020. Vol. 14. P. 902–912.
- 11 Nekovar M., Schrotterova D. Extraction of V(V), Mo(VI) and W(VI) polynuclear species by primene JMT // Chem. Eng. J. 2000. Vol. 79, No. 3. P. 229–233.
- 12 Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология: в 3 кн. / под ред. Коровина С. С., Дробот Д. В., Федорова П. И. Кн. 2. М.: МИСИС, 1999. 461 с.
- 13 Иванкин А. А. О гидролитическом осаждении ванадия // Журн. приклад. химии. 1963. Т. 36. С. 1894–1898.
- 14 Накамато К. Инфракрасные спектры неорганических и комплексных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
- 15 Zakharova G. S., Taschner Ch., Kolb T., Jahne C., Leonhardt A., Klingeler R. Morphology controlled $NH_4V_3O_8$ microcrystals by hydrothermal synthesis // Dalton Trans. 2013. Vol. 42, No. 14. P. 4897–4902.