

УДК 622.765.061:669.292.3

**ВЫБОР РЕАГЕНТА-СОБИРАТЕЛЯ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
В ПРОЦЕССЕ ФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНАДИЯ**

Н. Л. Медяник, А. В. Смирнова, Ю. А. Карелина, В. А. Басков

*Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова,
E-mail: medyanikmagnitka@mail.ru, просп. Ленина, 38г, 455000, г. Магнитогорск, Россия*

Обобщены исследования по получению ванадия и показана перспективность применения флотационного извлечения. Обоснован прогнозный выбор фульвовой кислоты FulvAc в качестве реагента-собираателя, селективно действующего по отношению к ценному компоненту ванадию, который в кислых продуктивных растворах находится в виде ванадила VO^{2+} . На основе анализа параметров реакционной способности изучен механизм выделения и концентрирования ванадила с использованием хелатообразующего реагента FulvAc. Проведено компьютерное моделирование флотационной системы, представляющей собой малорастворимый металлокомплекс фульвата ванадила $[VO^{2+}-FulvAc]_n$. Эффективность применения FulvAc подтверждена лабораторными флотационными тестированиями, при которых извлечение ванадила составило не менее 92 %. Получение оксисолей ванадия обусловлено потребностями в сырье различных отраслей, $[VO^{2+}-FulvAc]_n$ можно использовать в качестве комплексных минеральных добавок в удобрительные смеси для нужд городского озеленения.

Реагент-собирающий фульвовая кислота, ванадий, ионы ванадила, механизм действия, компьютерное моделирование, напорная флотация, комплексные минеральные добавки для почвогрунта

DOI: 10.15372/FTPRPI20240516

EDN: PLZZKU

Конъюнктура мирового рынка ванадия, определяемая спросом на него металлургической, химической, автомобильной, электротехнической и другими отраслями промышленности, в перспективе представляется благоприятной. Годовой объем потребления ванадия превышает 50000 т, 80–87 % от общего числа идет на легирование не теряющих своей востребованности чугунов и сталей.

За 2018 г. общая рыночная цена на ванадий из-за нехватки этого металла выросла более чем на 30 % для феррованадия и на 70 % для оксида ванадия (V). Ожидается, что в ближайшие годы рост цен на ванадий сохранится [1]. Кроме того, после коронавирусной пандемии удельный уровень потребления ванадия начинает расти по мере восстановления мирового производства стали. Прогнозируется положительная динамика данного показателя до 2025 г. [2–4].

В рамках концепции ресурсосбережения ванадий добывают не только из руд, но и из техногенных источников: пиromеталлургических шлаков, продуктов нефтепереработки и отработанных ванадиевых катализаторов [5–7].

Существует три основных способа получения ванадия: пиromеталлургический, гидрометаллургический и гидрохимический. При пиromеталлургическом методе осуществляется выплавка ванадиевого чугуна из титаномagnetитовых и ильменитовых руд с последующей дева-

надацией ванадийсодержащего шлака в качестве попутного продукта. Гидрометаллургическими способами ванадий извлекают из ванадиевых шлаков с применением процессов “обжиг – выщелачивание” содовым или известково-серноокислотным методами [7]. Гидрохимический способ предусматривает химическое извлечение ванадия выщелачиванием из обожженных шлаков или титаносодержащих концентратов. С помощью гидрохимических технологий ванадий можно получать и из техногенного сырья, используя экстракцию, адсорбцию, гидролитическое осаждение и флотацию [7, 8].

Перечисленные методы предполагают извлечение ванадия в основном из кислых техногенных растворов, образующихся при переработке минерального сырья [9]. Вопрос извлечения ванадия из растворов достаточно сложен и, несмотря на наличие различных работ и подходов по данной теме, плохо изучен. Это связано с тем, что ванадий может находиться в растворах в разнообразных ионных формах, иметь несколько степеней окисления в зависимости от pH и концентрации [10–12].

Согласно [10, 12], в кислой среде ванадий имеет степень окисления +5. В зависимости от pH среды в полученном растворе преобладают ионы ванадина VO_2^+ (рис. 1). Однако ионы VO_2^+ не устойчивы, и в сильноокислой среде происходит восстановление ванадия (V) до ванадия (IV), представленного ванадилем VO^{2+} — наиболее стабильной формой нахождения ванадия в растворе [10, 13].

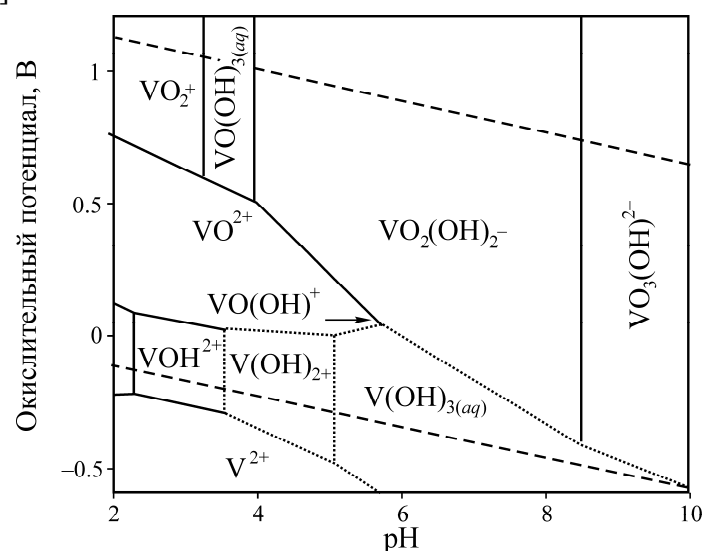


Рис. 1. Диаграмма состояния ванадия в водных растворах по Баэсу и Мессмеру

Многие исследователи работают только с соединениями пятивалентного ванадия, не уделяя должного внимания наличию ванадил-ионов в растворах. В [14] предложен метод селективной экстракции ванадия(V) из раствора, содержащего катионы железа(III), при помощи экстрагентади-(2-этилгексил) фосфорной кислоты и трибутил фосфата. В [15] показана возможность экстракции ванадия(V) из серноокислых, соляноокислых и азотноокислых растворов при помощи вторичных алифатических спиртов. Ванадий(V) также экстрагируют из растворов при помощи амина $\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{N}$ [16] и три-н-октиламина в уайт-спирите [17], а из органической фазы — щелочными растворами.

К недостаткам экстракционных методов следует отнести неустойчивое состояние дисперсной фазы эмульсии экстрагента, необходимость периодической его замены и регенерации, жесткое соблюдение условий проведения процесса.

Большое внимание уделяется и сорбционному методу выделения ванадия (+5) из растворов. Достаточно изучены сорбционные методы извлечения ванадия на различных анионообменных смолах [18, 19]. Для извлечения ванадия из сернокислых растворов могут применяться аниониты марок А500 и А111, имеющие функциональные третичные аминогруппы и N-глутаминовые группы [18]. Из слабокислых растворов ванадий может быть сорбирован на полиэтилениминовые, винилпиридиновые и волокнистые АК-22 аниониты [19]. В диапазоне pH 1–10 из разбавленных растворов ванадий сорбируется березовым активированным углем марки БАУ-А. При получении ванадия из растворов широко используются в качестве сорбентов слоистые алюмосиликаты [20]. Недостатками сорбционного метода можно назвать низкую линейную скорость потока (менее $5 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$), образование большого количества промывных растворов, высокую стоимость анионообменных смол и сложность с утилизацией отработанной смолы.

Существует ряд способов получения ванадия нетрадиционными сорбентами, такими как биополимерный комплекс хитозана с цирконием и танином хурмы [21, 22]. Несмотря на высокую селективность извлечения ванадия, в промышленности они не используются. Огромную роль в процессе осаждения играет многокомпонентность техногенных растворов, поскольку в состав осадка могут попасть примеси Na, Ca, Mg, Cr, Ti, Si, Mn, P, Fe в количестве до 18 масс. %. Чтобы этого избежать, ванадий предварительно отделяют при помощи анионообменных смол в кислой среде. Применение такого способа позволяет получить пентаоксид ванадия с чистотой до 98 масс. %, однако при этом не удается достичь ПДК по ванадию — 0.1 мг/л [20]. Следует обратить внимание и на тот факт, что осаждение четырехвалентного ванадия и железа происходит при близких значениях pH. С окислением в пульпе V^{4+} до V^{5+} наблюдается аналогичный переход $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ с образованием трудновскрываемого железованадиевого комплекса [18]. Рекомендуется при гидролитическом осаждении ванадия поддерживать значение pH раствора 1.2–3.0 и температуру 85–95 °С для получения ванадиевого осадка кислоты [23]. В [24] установлено, что из растворов солей ванадила при $\text{pH} \approx 4$ осаждается серо-бурая гидроокись ванадила, при pH 8–10 $\text{VO}(\text{OH})_2$ растворяется, образуя соли поливанадистой кислоты. Таким образом, осуществлять гидролитическое осаждение ванадия из кислых поликомпонентных растворов зачастую нецелесообразно ввиду сложности процесса и загрязнения осадка побочными продуктами, особенно при условии малого содержания ванадия в растворе по сравнению с другими компонентами системы.

С помощью микрофлотации возможно выделение и разделение малых количеств ионов ванадия в виде их малорастворимых соединений коллоидной степени дисперсности с ПАВ-собирающими [20]. Имеются сведения о выделении ванадия методом микрофлотации как в слабощелочных растворах с использованием первичных алифатических аминов, так и в слабокислой среде с применением вторичных аминов. Известно, что комплексообразователями ионов ванадила могут служить трифенилметан, хлорид цетилтриметиламмония и дидецилметиламмоний хлорид, рекомендованные для селективного отделения соединений V (IV) [25].

В [26] продемонстрирована принципиальная возможность извлечения из разбавленных водных растворов методами флотации гидрофобных осадков ряда тяжелых металлов, среди которых представлен и ванадий. В качестве осадителей использовались диаминобензин, гидроксихинолин, α -нитрозо- β -нафтол, купферон, оксимы, а в качестве собирателей — хлористый додецилпиридиний и Arquad 2НТ.

Согласно [20], флотоактивные формы соединений ванадия существенно различаются в кислой и щелочной средах. При высоких концентрациях этого металла наибольшее извлечение достигается в кислой среде (pH 2–5), что связано с поликонденсацией оксоанионов металлов, а при низких ($< 10^{-4}$ моль/л) — лучшие результаты по извлечению можно достигнуть

в щелочной среде (рН 7–10). Применению флотационного извлечения соединений ванадия в практике обогащения препятствует отсутствие эффективных реагентов-собираателей и проработка вопроса использования этих продуктов.

Одним из путей развития технологий извлечения тяжелых металлов из продуктивных растворов считается использование метода напорной флотации, преимуществом которого является управляемая эффективность флотационного процесса посредством направленного прогнозного подбора реагентов-собираателей [25]. Селективные хелатообразующие реагенты наиболее перспективны для флотационного выделения и концентрирования. Они способны к образованию прочных флотационных систем “металл–реагент”. Важный аспект — использование доступных экологически нетоксичных реагентов [27]. К решению этой задачи нужно подходить комплексно на основе изучения параметров реакционной способности извлекающего агента (реагента) и извлекаемого компонента (субстрата металла), а также глубокого понимания механизма действия и применения компьютерного моделирования.

В настоящей работе для извлечения ванадия из продуктивных кислых растворов, полученных при комплексной физико-химической переработке железного концентрата АО “Святогор”, содержащего 58.50 % $\text{Fe}_{\text{общ}}$, 1.37 % V_2O_5 и 5.64 % TiO_2 (в пересчете на оксиды), предложен новый нетоксичный (4 класс опасности) реагент-собирающий класс гуминовых веществ — фульвовая (7,8-дигидрокси-3-метил-10-оксо-1Н,10Н-пирано (4,3-б) хромен-9-карбоновой) кислота (сокращенно FulvAc) с канонической формулой $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_7$.

Изучение химических свойств нового реагента, механизма его действия, а также моделирование системы “субстрат–реагент”, в которой ценный компонент (субстрат) — ванадил-ион (VO^{2+}), а извлекающий агент — фульвовая кислота (FulvAc), проводили с применением системы программного обеспечения The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). В настоящее время CCDC включает комплекс программ, совместимых с последней версией Python 3.0: Mercury (визуализация и анализ структурных данных), Cambridge Structural Database (пополняемая Кембриджская база данных), DASH (анализ рентгеновской порошковой дифракции), Mogul (валидация геометрии структур молекул), Hermes (программа визуализации кристаллических структур макромолекул и их комплексов с лигандами, в том числе полученных молекулярным докинг, и их анализ) и т. д. [28]. С помощью системы программного обеспечения CCDC получена структурная и объемная модели фульвовой кислоты (рис. 2). Хромоновая кольцевая система по существу плоская, с гидроксильными и карбоновыми кислотными группами, копланарными кольцу.

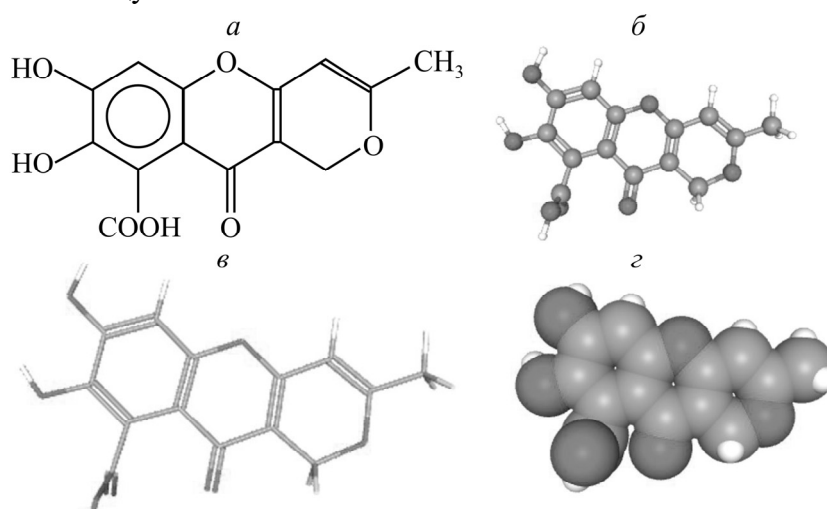


Рис. 2. Структурная формула (а) и модели фульвовой кислоты, полученные при помощи CCDC: шаростержневая (б); каркасная (в); молекулярная (г)

Фульвовая кислота — экологически безопасное органическое соединение природного происхождения с большим количеством функциональных групп, желто-оранжевой окраски. Фульвовые кислоты хорошо растворяются в воде, кислотах и щелочах [29]. В [29, 30] утверждается, что фульвовые кислоты за счет фенольных гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп способны образовывать хелатные комплексы с ионами различных металлов.

На рис. 3 представлены МЕР-карты фульвовой кислоты, входящие в инструментарий анализа CCDC Mercury. Одним из распространенных применений таких карт является визуализация активных центров связывания конкретных функциональных групп с рассматриваемой поверхностью молекулы [31].

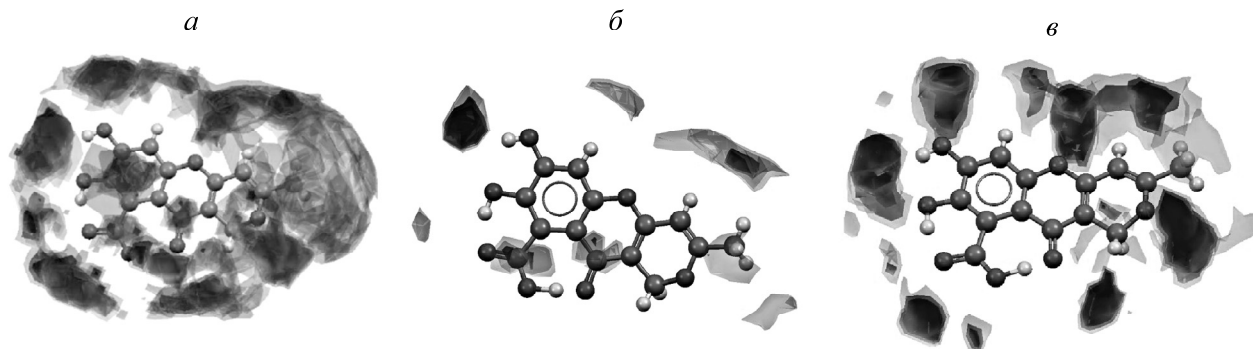


Рис. 3. Примеры МЕР-карт фульвовой кислоты: *а* — полного спектра; *б* — для карбонильного и атомарного кислорода; *в* — кислорода воды

Данные МЕР-карты полного спектра (рис. 3а) подтверждают, что фульвовая кислота — хороший хелатообразующий агент, способный образовывать координационные связи не только с металлами, но и с различными функциональными структурами. Рис. 3б демонстрирует возможность взаимодействия с молекулой фульвовой кислоты атомарного кислорода, кислорода в спиртах и карбонильного кислорода, что является наиболее интересным ввиду рассмотрения вопроса извлечения ванадил-катионов $(VO)^{2+}$ и акваванадилкатионов $[VO(H_2O)_4]^{2+}$. Наибольшая плотность МЕР-областей наблюдается у группировки $COOH$ и на одной из групп — OH . Отмечается также возможность образования связей около атомов водорода, что может быть обусловлено построением водородных связей, необходимых для стабилизации системы “субстрат–реагент”.

Предварительный прогнозный выбор фульвовой кислоты как реагента-собираателя для извлечения оксокатионов ванадия (IV) основывался на результатах квантово-химических измерений параметров реакционной способности. К важнейшим из них следует отнести энергию верхней занятой (E_{HOMO}) и нижней свободной (E_{LUMO}) молекулярных орбиталей извлекающих агентов (реагентов), значения абсолютной жесткости η , химического потенциала χ , электрофильности и нуклеофильности I_E и I_N , а также выявление энергетически наиболее выгодных, конформационно устойчивых и способных к собственной самосборке флотосистем “субстрат–реагент” путем расчета степени переноса заряда ΔN , энергии комплексообразования $\Delta E_{комп}$ и числа водородных связей в образующихся в процессе флотации молекулярных системах “субстрат–реагент” [25].

Значения параметров реакционной способности FulvAc и возможных извлекаемых форм субстрата ванадия представлены в табл. 1. Видно, что существенное различие между E_{HOMO} реагента и E_{LUMO} субстрата указывает на осуществление “жестко-жесткого” взаимодействия между ионными формами субстратов VO^{2+} , $[VO(H_2O)_4]^{2+}$, $[VO(H_2O)_4]^{2+}$ и реагентом FulvAc согласно принципу Пирсона и преимущественно по зарядо-контролируемому механизму [25].

ТАБЛИЦА 1. Параметры реакционной способности

Соединение	$E_{\text{НОМО}}$, эВ	$E_{\text{ЛУМО}}$, эВ	η , эВ	χ , эВ	I_E , эВ	I_N , эВ
FulvAc	–5.77	–2.63	3.14	4.20	2.81	0.36
VO^{2+}	–4.53	–4.12	0.41	4.33	22.86	0.04
$[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	–6.04	–3.78	2.23	4.91	5.41	0.18
$[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	–4.13	–2.46	1.67	3.30	3.26	0.31

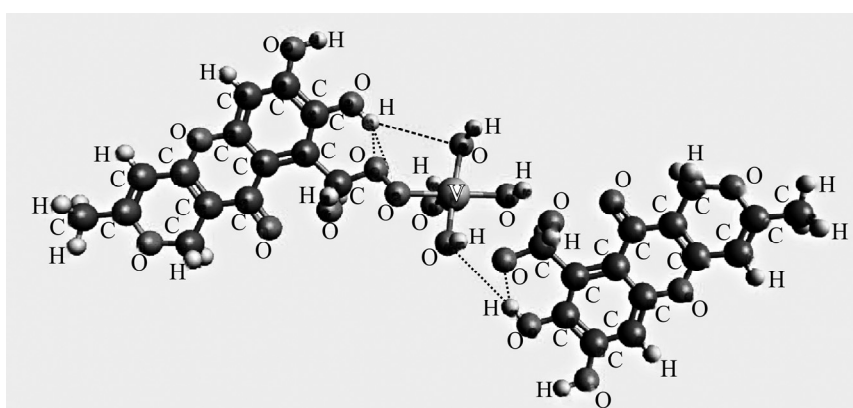
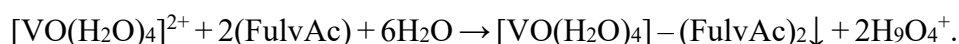
Значения степени переноса заряда, энергии комплексообразования и числа водородных связей представлены в табл. 2. Определено, что наиболее энергетически выгодной, конформационно устойчивой и способной к самосборке флотосистемой “субстрат–реагент” является система $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ –(FulvAc), характеризующаяся ΔN — 0.780, $E_{\text{комп}}$ — 233.8 ккал/моль и оптимальным числом водородных связей — 5, что соответствует требованиям к выбору эффективных реагентов-собираателей для ионной флотации [25].

ТАБЛИЦА 2. Рассчитанные параметры реакционной способности возможных систем “субстрат–реагент”

Система “субстрат–реагент”	ΔN	$E_{\text{комп}}$, ккал/моль	Число водородных связей
$(\text{VO})^{2+}$ –(FulvAc)	0.048	–205.6	3
$[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ –(FulvAc)	0.780	–233.8	5
$[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ –(FulvAc)	0.612	–218.5	4

Фрагмент пространственной структуры энергетически наиболее выгодной и устойчивой конформации комплекса $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ –(FulvAc) представлен на рис. 4. Хорошо просматриваются пять водородных связей, вносящих значительный вклад в образование прочного металлокомплекса и подтверждающих предварительную прогнозную оценку выбора реагента FulvAc. Длины водородных связей составляют 3.268; 2.819; 3.205; 3.410; 2.352 Å соответственно, молекулярная масса комплекса — 717.436 г/моль.

Малорастворимый металлокомплекс фульвата ванадила образуется по следующей схеме:

Рис. 4. Пространственная структура комплекса $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4]$ –(FulvAc)

Для изучения флотационной активности FulvAc по отношению к ванадию проведено лабораторное тестирование. Исследовалось влияние расхода реагента — раствора фульвой кислоты с концентрацией 50 г/л и времени флотации на извлечение ванадийсодержащего продукта

в “пенку”. В работе использовались модельные растворы, содержащие ионы VO^{2+} с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ г/л. Время флотации варьировалось от 2 до 10 мин, расход реагента составил от 0.1 до 1.0 г/м³.

Флотационное извлечение ванадия осуществлялось методом напорной флотации. Получение пузырьков воздуха в напорном флотаторе достигалось с помощью специального сатуратора, наполненного водой. Сатуратор оснащался поршневым насосом для поддержания давления воздуха в нем на уровне 5.5–6.0 атм, а также прибором для отслеживания давления.

Перемешивание исследуемых остаточных электролизных растворов после обработки их реагентом и водовоздушной смесью проводили в делительной воронке вместимостью 2 дм³. Последующее перемешивание пузырьками воздуха при декомпрессии водовоздушной смеси пульпы приводит к флотации твердой массы и уплотнению образующегося ванадиевого продукта.

Полученный фульват ванадила осторожно снимали скребком и направляли в специальную накопительную емкость. Контролировали объем и pH водной фазы. Образованный труднорастворимый осадок направляли на химический анализ. Полученные результаты эксперимента представлены на рис. 5. Согласно зависимостям, отображенным на рис. 5а, максимальные показатели извлечения ванадия составили 92.05 % при расходе реагента 0.5 г/м³ и времени флотации 10 мин. Полученный металлокомплекс фульвата ванадила предлагается применять в качестве комплексной минеральной добавки в почвогрунты для нужд городского озеленения.

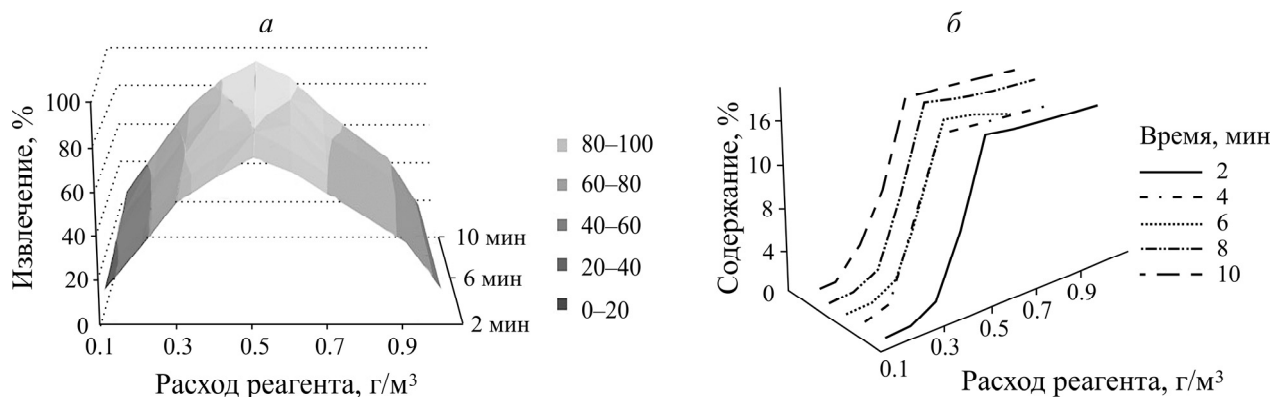


Рис. 5. Влияние расхода реагента на извлечение ванадия (а) и содержание ванадия (б)

Установлено, что ионы ванадила VO^{2+} обладают цитопротекторными свойствами при взаимодействии с клетками растений, страдающих от окислительного стресса [32]. Доказано, что обработка комплексами с ванадил-ионами может быть использована для предотвращения накопления отдельных токсичных микроэлементов, таких как свинец и ртуть [33], и оказывать положительное влияние на рост растений в неблагоприятных условиях. Согласно [34], фульвовая кислота является хорошим синергетическим агентом при внесении комплексных минеральных добавок и легко усваивается растениями, которые равномерно распределяют минеральные ионы в растительных тканях.

ВЫВОДЫ

Научно обоснован прогнозный выбор эффективного реагента-собирателя фульвовой кислоты FulvAc для селективного извлечения ванадия в виде ванадил-катиона VO^{2+} из кислых продуктивных растворов методом напорной флотации.

Предложен новый хелатообразующий реагент-собирающий FulvAc класса гуматов, имеющий оптимальный набор параметров реакционной способности для выделения и концентрирования ценного компонента ванадия из кислых продуктивных растворов по зарядо-контролируемому механизму действия. Проведено компьютерное моделирование CCDC образования флотационных систем фульвата ванадила с использованием программного обеспечения. Определено, что наиболее энергетически выгодные и конформационно устойчивые системы имеют состав $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} - (\text{FulvAc})$.

Экспериментальными исследованиями установлено, что при расходе фульмовой кислоты 0.5 г/м^3 и времени проведения процесса напорной флотации 10 мин извлекается до 92.05 % ванадия. Полученный фульват ванадила $[\text{VO}^{2+} - \text{FulvAc}]_n$ рекомендуется использовать в качестве комплексных минеральных добавок в удобрительные смеси почвогрунтов для нужд городского озеленения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Global** vanadium market size and trends, by application (iron & steel, energy storage, chemical, and titanium alloys), by region (Asia Pacific, Europe, North America, South America, Middle East and Africa) and forecast from 2018 to 2025, Metals and Minerals, April 2019. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.adroitmarketresearch.com/industry-reports/vanadium-market>.
2. **Terry Perles**. Vanadium market analysis, TTP Squared, Inc., 2021. — 43 p.
3. **Vanadium** miners news for the month of february 2021. February 16, 2021. [Электронный ресурс]. URL: <https://seekingalpha.com/article/4409905-vanadium-miners-news-for-month-of-february-2021>.
4. **Махоткина Е. С., Шубина М. В.** Оценка титаномагнетитовых руд Урала и техногенных отходов на возможность извлечения ванадия // Черн. металлургия. Бюл. науч.-техн. и эконом. информации. — 2022. — Т. 78. — № 4. — С. 315–321.
5. **Мамараймов Г. Ф., Хасанов А. С., Вохидов Б. Р.** Извлечения ванадия из техногенных ресурсов // Universum: технические науки. Электрон. междунар. научн. журн. — 2022. — № 12 (105). [Электронный ресурс]. URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/14663>.
6. **Волков А. И., Стулов П. Е., Кологриева У. А., Чаркин А. Ф.** Исследование технологических свойств и возможности переработки различных видов ванадиевого сырья // Металлург. — 2023. — № 9. — С. 101–112.
7. **Чурилов А. Е., Мукаев Е. Г., Горбунова А. В.** Ванадийсодержащие ресурсы и химические способы их переработки // Теория и технология металлург. производства. — 2017. — № 3 (22). — С. 30–33.
8. **Монахов И. Н., Храмов С. В., Черносов П. И., Юсфин Ю. С.** Элементопоток ванадия в техногенной среде // Металлург. — 2004. — № 8. — С. 35–37.
9. **Медяник Н. Л., Смирнова А. В., Бессонова Ю. А., Коляда Л. Г.** Физико-химические аспекты кислотного выщелачивания железного концентрата титаномагнетитовой руды Волковского месторождения // Черн. металлы. — 2023. — № 6. — С. 76–81.
10. **Dieter Rehder**. Bioionorganic vanadium chemistry, Chichester, England; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons., 2008. — 224 p.
11. **Rudi van Eldik, Burgess I., and Rangel M.** Advances in inorganic chemistry, Orlando, Academic Press, 2008. — 296 p.
12. **Зеликман А. Н., Коршунов Б. Г.** Металлургия редких металлов. — М.: Металлургия, 1991. — 432 с.

13. **Costa Pessoa J.** Thirty years through vanadium chemistry, *J. Inorg. Biochem.*, 2015, Vol. 147. — P. 4–24.
14. **Li X., Deng Z., Wei Ch., Li M., Li C., and Fan G.** Selective solvent extraction of vanadium over iron from a stone coal black shale acid leach solution by D2EHPA/TBP, *Hydrometallurgy*, 2016, Vol. 105. — P. 359–363.
15. **Feng Liu, Pengge Ning, Hongbin Cao, and Yi Zhang.** Measurement and modeling for vanadium extraction from the ($\text{NaVO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) system by primary amine N1923, *J. Chem. Thermodynamics*, 2015, Vol. 80. — P. 13–21.
16. **Пат. 2492254 РФ.** Способ извлечения ванадия из кислых растворов / А. Г. Касиков, В. Н. Петров, А. М. Петрова // Оpubл. в БИ. — 2013. — № 25.
17. **Подвальная Н. В.** Физико-химические основы синтеза и свойства поливанадаатов систем $\text{MVO}_3 - \text{VO}_2\text{SO}_4 - (\text{M}_2\text{SO}_4) - \text{H}_2\text{O}$, ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$): автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Екатеринбург, 2002. — 203 с.
18. **Москалюк Е. В.** Сорбционное извлечение ванадия из сульфатных растворов сложного состава // Цв. металлы. — 2017. — № 1. — С. 41–46.
19. **Нве Ш. У., Шиляев А. В., Трошкина И. Д.** Сорбционное извлечение ванадия из минерализованных растворов волокнистым ионитом // Успехи в химии и химической технологии. — 2012. — Т. 26. — № 6 (135). — С. 126–129.
20. **Ординарцев Д. П.** Извлечение оксосоединений ванадия из водных растворов высокодисперсными алюмосиликатными сорбентами: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Екатеринбург, 2017. — 122 с.
21. **Asem A. A.** Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite, *Appl. Clay Sci.*, 2008, Vol. 41, No. 1. — P. 73–84.
22. **Nakajima A.** Electron spin resonance study on the vanadium adsorption by persimmon tannin gel, *Talanta*, 2002, Vol. 57. — P. 537–544.
23. **Меерсон Г. А., Зеликман А. Н.** Металлургия редких металлов. — М.: Metallurgizdat, 1955. — 608 с.
24. **Музгин В. Н., Хашина Л. Б., Золотавин В. Л., Безруков И. Я.** Аналитическая химия ванадия. — М.: Наука, 1981. — 215 с.
25. **Медяник Н. Л., Варламова И. А., Калугина Н. Л., Гиревая Х. Я.** Теория и практика флотационного извлечения тяжелых металлов из техногенных вод. — Магнитогорск: МГТУ им. Г. И. Носова, 2015. — 113 с.
26. **Jarosz M. and Marczenko Z.** Study of the formation of vanadium (IV) complexes with some triphenylmethane reagents and cationic surfactants, 1984, Vol. 109, No. 1. — P. 35–38.
27. **Кенжалиев Б. К., Тусупбаев Н. К., Медяник Н. Л., Семушкина Л. В.** Изучение физико-химических и флотационных характеристик композиционных флотореагентов // Вестн. МГТУ им. Г.И. Носова. — 2019. — Т. 17. — № 3. — С. 4–11.
28. **Macrae C. F., Sovago I., Cottrell S. J., Galek P. T. A., McCabe P., Pidcock E., Platings M., Shields G. P., Stevens J. S., Towler M., and Wood P. A.** Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction, *J. Appl. Crystallography*, 2020, No. 53. — P. 226–235.
29. **Бендерский Н. С., Куделина О. М., Ганцгорн Е. В., Сафроненко А. В.** Фульвовая кислота — биологически активная добавка или лекарство? // Кубанский научный медицинский вестник. — 2020. — Т. 27. — № 3. — С. 78–91.
30. **Пуртова Л. Н., Костенков Н. М.** Энергозапасы и термодинамические показатели гуминовых кислот почв равнин юга Дальнего Востока России // Вестн. КрасГАУ. — 2008. — № 5. — С. 66–72.

31. **Wood P. A., Olsson T. S. G., Cole J. C., Cottrell S. J., Feeder N., Galek P. T. A., Groom C. R., and Pidcock E.** Evaluation of molecular crystal structures using Full Interaction Maps, CrystEngComm, 2013, No. 1. — P. 65–72.
32. **Wyrzykowski D., Inkielewicz-Stępnia I., Pranczk J., Żamojć K., Zięba P., Tesmar A., Jacewicz D., Ossowski T., and Chmurzyński L.** Physicochemical properties of ternary oxovanadium (IV) complexes with oxydiacetate and 1, 10-phenanthroline or 2, 2'-bipyridine. Cytoprotective activity in hippocampal neuronal HT22 cells, Biometals, 2015, Vol. 28. — P. 307–320.
33. **Akoumianaki-Ioannidou A., Barouchas P. E., Ilia E., Kyramariou A., and Moustakas N. K.** Effect of vanadium on dry matter and nutrient concentration in sweet basil (*Ocimum basilicum* L.), Aust. J. Crop Sci., 2016, Vol. 10. — P. 199–206.
34. **Xiaodi Shi, Lingfei Zhang, Zehan Li, Xiangyang Xiao, Nanbiao Zhan, and Xiumin Cui.** Improvement of tomato fruit quality and soil nutrients through foliar spraying fulvic acid under stress of copper and cadmium, Agronomy, 2023, Vol. 13, No. 1. — P. 20–23.

Поступила в редакцию 02/VII 2024

После доработки 10/VIII 2024

Принята к публикации 24/IX 2024