

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ им. И.В. ТАНАНАЕВА
КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РАН
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)

На правах рукописи

Щелокова Елена Анатольевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА
ЭКСТРАКЦИИ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ АЛИФАТИЧЕСКИМИ
СПИРТАМИ И РАЗРАБОТКА СОЛЬВОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО
ПЕРЕДЕЛА ТИТАНОМАГНЕТИТА**

Специальность

05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

*Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук*

Научный руководитель:

к.т.н., с.н.с.,
Громов П.Б.

Апатиты

2016

Содержание

Введение	6
1 Литературный обзор	
1.1 Способы очистки минеральных кислот	12
1.2 Экстракция минеральных кислот из водных растворов органическими растворителями	14
1.3 Растворимость органических растворителей в растворах минеральных кислот	21
1.4 Титаномагнетит и основные методы его переработки	
1.4.1 Характеристики титаномагнетита, основные месторождения, состав концентратов	25
1.4.2 Методы переработки титаномагнетита	29
1.5 Сольвометаллургические методы переработки минерального и техногенного сырья	36
2 Основные вещества и методики проведения экспериментов	41
3 Экстракция минеральных кислот из водных растворов высокомолекулярными одноатомными алифатическими спиртами	45
3.1 Плотность, вязкость и удельная электропроводность экстрактов спиртовых экстрактов, содержащих минеральную кислоту (HCl, H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄)	45
3.2 Экстракция минеральных кислот алифатическими спиртами	53
3.3 Влияние основных технологических параметров на показатели экстракции минеральных кислот алифатическими спиртами	61
3.4 Изучение взаимной растворимости фаз в экстракционных системах ROH (R = C ₅ -C ₁₀) – МК (HCl, H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄) – H ₂ O	63
3.5 ИК-спектроскопическое исследование экстрактов в системе ROH (R = C ₅ - C ₁₀) – МК (H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄) – H ₂ O	74
3.6 Очистка фосфорной кислоты с использованием метода жидкостной экстракции на лабораторном экстракционном каскаде непрерывного действия	83
4 Разложение титаномагнетитового концентрата	
4.1 Характеристика исходного титаномагнетитового концентрата	87
4.2 Гидрохлоридная экстракционная переработка титаномагнетитового концентрата	93

4.3	Разложение титаномагнетитового концентрата в среде неводного растворителя	107
4.4	Кинетические исследования процесса разложения титаномагнетитового концентрата в водной и неводной среде	119
4.5	Модельные испытания гидрохлоридной экстракционной и сольвометаллургической технологий переработки ТМ	124
	Выводы	138
	Список использованной литературы	140
	Приложение I. Удельная электропроводность и вязкость экстрактов, полученных при экстракции минеральных кислот алифатическими спиртами	160
	Приложение II. Распределение хлороводородной кислоты в системе $\text{RON (R=C}_5\text{-C}_{10}) - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$	163
	Приложение III. Распределение серной кислоты в системе $\text{RON (R=C}_5\text{-C}_{10}) - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	166
	Приложение IV. Распределение фосфорной кислоты в системе $\text{RON (R=C}_5\text{-C}_{10}) - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	167
	Приложение V. Акт об использовании результатов кандидатской диссертационной работы	169

Принятые условные обозначения и сокращения

БЭДФ - бутиловый эфир дибутилфосфиновой кислоты
ДБЭБФ - ди-н-бутиловый эфир н-бутилфосфиновой кислоты
ДМФА - N,N-диметилформамид
Д2ЭГФК -ди-2-этилгексилфосфорная кислота
МК - минеральная кислота
ТМ - титаномагнетитовый концентрат
ТАА - триалкиламин, техническая смесь третичных аминов C₇-C₁₀
ТАФО - триалкилфосфиноксид
ТБФ - три-н-бутилфосфат
ТБФО - три-н-бутилфосфиноксид
ТОА - три-н-октиламин
ТОФО - три-н-октилфосфиноксид
ТХЭ - тетрахлорэтилен
ПХЭ - перхлорэтилен
 a – коэффициент пропорциональности
 C – концентрация
 D – коэффициент распределения
 E – степень извлечения
 F – число Фарадея, Кл/моль
 R – соотношение фаз
 t – температура
 V – объем, мл
 α - степень диссоциации электролита
 χ - удельная электропроводность
 ϵ - диэлектрическая проницаемость
 η - динамическая вязкость
 λ – молярная электропроводность
 μ - эквивалентная электропроводность
 ν - кинематическая вязкость
 ρ - плотность
 τ - время
C_{n-5} - 1-пентанол
C_{i-5} - 3-метилбутанол-1

C_{n-6} - 1-гексано́л

C_{n-7} - 1-гепта́нол

C_{n-8} - 1-окта́нол

C_{i-8} - 2-этилгекса́нол-1

C_{n-9} - 1-нона́нол

C_{n-10} - 1-дека́нол

Индексы

O, B – соответственно органическая и водная фазы

экстр – экстракт

s – сольватированный ион

i – заряд

Введение

Актуальность работы. Хибинские месторождения являются уникальными по запасам апатитовых руд, не имеющими аналогов среди известных в мире объектов фосфатного сырья. Апатитовые руды хибинских месторождений представляют собой комплексное минеральное сырье и содержат в своем составе P, Sr, Al, Ga, Rb, Cs и Ti. Существующая до настоящего времени на ОАО «Апатит» практика переработки апатитонефелиновой руды предусматривает получение только апатитового и нефелинового концентратов, поэтому в отвалах накапливается огромное количество отходов, которые образуют так называемые техногенные месторождения. В частности, ежегодно с отходами теряется порядка 300 тыс. т титаномагнетита, содержащего титан, ванадий и железо. Их извлечение с целью использования в передовых отраслях отечественной промышленности – задача актуальная и стратегически важная.

Разработанные к настоящему времени технологии позволяют перерабатывать в полезные продукты титановое сырье практически любого качества, причем с экологических и менее энергозатратных позиций более предпочтительны методы гидрометаллургии с использованием хлороводородной и серной кислот. Однако существующие гидрометаллургические схемы, основанные на кислотном выщелачивании ценных компонентов из исходного концентрата, зачастую многостадийны, требуют использования больших объемов минеральных кислот, что обуславливает образование значительного количества техногенных кислотных стоков, требующих дорогостоящей утилизации. Одним из эффективных методов для выделения кислот из технологических растворов является жидкостная экстракция с использованием органических реагентов различных классов.

Альтернативным способом классической гидрометаллургии может являться сольвометаллургический метод переработки сырья, отличительной особенностью которого является совмещение процессов выщелачивания и экстракции. Замена водной среды в жидкофазных процессах на органическую или водно-органическую позволяет повысить селективность процессов, устранить некоторые недостатки, связанные с особенностями гидрометаллургических способов переработки сырья, склонного к

образованию гидролизных и полимерных форм, а также устранить формирование трудно фильтруемых осадков. При реализации процесса выщелачивания в неводной среде возможно сокращение кислотных стоков и создание замкнутых по растворителю технологических схем.

Значительный вклад в исследование и разработку теоретических и практических основ сольвометаллургических процессов применительно к переработке первичного (минерального), вторичного и техногенного сырья внесли ученые Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева и Всероссийского научно-исследовательского института химической технологии Чекмарев А. М., Чижевская С. В., Бучихин Е. П. и др. Полученные в этой области результаты позволили им выделить подобные процессы в новое самостоятельное направление металлургии – сольвометаллургию. Обзор работ, посвященных сольвометаллургическим способам переработки минерального и техногенного сырья, показывает, что для успешного прогнозирования направления реакций в неводных системах и выбора оптимальных условий разложения необходим детальный физико-химический анализ как исходного сырья, так и системы органический растворитель (экстрагент) – неорганический реагент (минеральная кислота), используемой для его разложения.

Анализ базы промышленных кислородсодержащих экстрагентов демонстрирует, что наиболее универсальными физико-химическими и экстракционными свойствами обладают одноатомные алифатические спирты. Однако, несмотря на большое количество работ в области экстракции минеральных кислот (МК) спиртами, научные основы этого процесса не всегда изучены в достаточной степени. Поэтому исследования, направленные на систематическое изучение данных экстракционных систем для установления возможности их практического применения как в гидро-, так и в сольвометаллургических процессах, являются актуальными.

Работа выполнена в соответствии с планом бюджетных работ ИХТРЭМС КНЦ РАН им. В. И. Тананаева КНЦ РАН (тема 6–2011–3419, № гос. регистрации 01201153417), в рамках выполнения работ по двум проектам регионального конкурса «Север» (№ 09–08–98800 «Изучение фазовых равновесий и химизма протекания процесса в гетерогенных системах «твердое – органический растворитель», содержащих редкие и

цветные тяжелые металлы» и № 12–08–98804 «Систематическое изучение экстракции фосфорной кислоты высокомолекулярными одноатомными алифатическими спиртами для усовершенствования комбинированного способа очистки фосфорной кислоты, получаемой из хибинского апатитового концентрата с использованием метода жидкостной экстракции и сорбции на твердых носителях»).

Цель работы – исследование закономерностей экстракции минеральных кислот (МК) одноатомными алифатическими спиртами и разработка сольвометаллургического передела титаномагнетитового концентрата (ТМ).

Для достижения поставленных целей решались следующие **основные задачи**:

- изучение закономерностей межфазного распределения хлороводородной, серной и фосфорной кислот в экстракционных системах МК (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) – одноатомный алифатический спирт ROH (R = C₅–C₁₀) – вода;
- исследование основных физико-химических свойств спиртовых экстрактов МК (плотность, вязкость, удельная электропроводность);
- изучение взаимной растворимости компонентов в системе МК – алифатический спирт – вода;
- определение составов экстрагируемых сольватных комплексов, образующихся в процессе экстракции МК алифатическими спиртами, и изучение механизма перехода оксидов металлов в фазу неводного растворителя в отсутствие водной фазы как макрокомпонента системы;
- разработка экстракционной схемы извлечения фосфорной кислоты из производственных растворов;
- изучение и сопоставление условий взаимодействия ТМ с водными растворами хлороводородной кислоты и в системе «твердое – неводный растворитель (хлороводородный спиртовой экстракт)»;
- разработка технологической схемы сольвометаллургического передела ТМ.

Научная новизна

- Получены количественные данные по взаимной растворимости компонентов в системах МК (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) – ROH (R = C₅–C₁₀) – вода в широком диапазоне концентраций кислот (C_{HCl} = 0.1–12.5 моль/л, C_{H₂SO₄} =

0.1–17.8 моль/л, $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0.1\text{--}14.7$ моль/л). Установлен характер влияния природы МК, длины и строения углеводородного радикала спирта на взаимную растворимость компонентов в исследованных системах.

– Впервые изучена кинетика разложения ТМ в неводной среде (1-октанольном хлороводородном экстракте). Установлено, что присутствие органического компонента приводит к снижению показателя энергии активации с 10.28 до 2.03 кДж/моль, что способствует увеличению скорости реакции разложения ТМ.

– С использованием метода ИК-спектроскопии установлено, что процесс перехода железа(III) в фазу неводного растворителя реализуется по гидратно-сольватному механизму, что подтверждает важную роль микрофазы воды при неводном разложении.

Практическая значимость

– Выявленные закономерности экстракции МК позволят прогнозировать образование экстрагируемых сольватных комплексов, определять формы и устойчивость экстрагируемых соединений, количественно оценить распределение компонентов в системе МК – органический растворитель – вода, интерпретировать экстракционные равновесия металлов, сформулировать критерии подбора растворителей для практического применения их в гидро- и сольвометаллургических процессах. Полученные данные являются основой для технико-экономической оценки технологических схем регенерации и глубокой очистки МК методом жидкостной экстракции.

– Разработана и испытана экстракционная технология извлечения алифатическими спиртами фосфорной кислоты из производственных растворов, получаемых сернокислотным разложением апатитового концентрата. Выданы исходные данные для создания экстракционного каскада ОПУ получения очищенных растворов фосфорной кислоты с использованием в качестве экстрагента 2-этилгексанола-1.

– Установлено, что при разложении хибинского ТМ в хлороводородных спиртовых экстрактах повышается степень извлечения и разделения компонентов при сокращении расходных материалов.

– По результатам выполненных исследований предложена принципиальная схема сольвометаллургической переработки ТМ с

использованием в качестве растворителя 1-октанольного хлороводородного экстракта.

На защиту выносятся:

– результаты физико-химического исследования процесса экстракции разноосновных МК высокомолекулярными алифатическими спиртами C_5-C_{10} с линейной и разветвленной структурой и данные по растворимости спиртов в водных растворах МК;

– результаты испытаний на лабораторном экстракторе непрерывного действия и параметры экстракционной очистки производственной фосфорной кислоты с использованием 2-этилгексанола-1;

– сольвометаллургическая схема переработки ТМ.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью результатов анализа, совпадением данных, полученных независимыми методами исследования, положительными результатами лабораторных испытаний в непрерывном режиме.

Апробация работы и публикации

Материалы диссертационной работы обсуждались: на Международной конференции «Комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья: современное состояние и перспективы (Наука и образование)» (г. Апатиты, 2006 г.); Международной конференции по химической технологии ХТ'07 (г. Москва, 2007 г.); I Международной научно-практической конференции ИНТЕХМЕТ–2008 (г. Санкт-Петербург, 2008 г.); X и XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов» (г. Москва, 2013 и 2014 гг.); Международном совещании «Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья» (Плаксинские чтения) (г. Верхняя Пышма, 2011 г.); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Волгоград, 2011 г.); IX Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике.» (г. Пермь, 2014 г.); XIII Российско-Китайском симпозиуме с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы и технологии» и

Всероссийской молодежной школе-конференции с международным участием «Перспективные технологии в материаловедении» (г. Казань, 2015 г.).

По материалам диссертации опубликовано 30 научных работ: 12 статей в научных журналах, в том числе рекомендованных ВАК Минобрнауки России – 10, получен патент на изобретение.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы из 200 наименований. Работа изложена на 169 страницах машинописного текста, включает 46 таблиц, 46 рисунков и 5 приложений.

1 Литературный обзор

1.1 Способы очистки минеральных кислот

Минеральные кислоты (хлороводородная, серная и фосфорная) являются многотоннажными продуктами промышленности основной химии, имеющие спрос в различных отраслях промышленности. Анализ развития производства МК в России на протяжении последних лет свидетельствует о том, что мировой экономический кризис негативно не повлиял на результаты деятельности ведущих российских компаний, а, наоборот, позволил увеличить объемы выпускаемой продукции. Замедление роста мирового ВВП и сохранение слабой загрузки мощностей в 2014 году отрицательно отразились на динамике цен на основные виды минеральных удобрений и сырья. Однако ситуация оказалась более благоприятной для российских производителей, которым удастся поддерживать конкурентоспособность за счет мирового лидерства предприятий России в низких удельных затратах на производство. Замедление роста экономик стран, которые традиционно закупают российские удобрения, ориентируют отечественных производителей уделять все большее внимание динамичному росту внутреннего рынка, тем более что в условиях импортозамещения отечественная продукция стала более востребованной на внутреннем рынке. В России 50% рынка хлороводородной кислоты поделено между пятью отечественными компаниями: Кемеровское ОАО «Химпром», ОАО «Сибур-Нефтехим», Волгоградское ОАО «Каустик», Стерлитамакское ОАО «Каустик», ОАО «НАК Азот». Лидерами по объемам производства серной и фосфорной кислот являются предприятия группы «ФосАгро», заводы МХК «ЕвроХим» и компании, входящие в «УГМК».

Области применения хлороводородной, серной и фосфорной кислот весьма многочисленны и разнообразны. Хлороводородная кислота получила широкое применение в химическом способе производства серебра и жидкостей пайки металлов, вытравливании металлических напылений, при синтетическом способе изготовления каучука и смол, в производстве хлористого метилена, хлорвинила и хлористого этила. Статистика потребления серной кислоты свидетельствует о том, что основная ее часть (около 60% потребляемой кислоты) используется при производстве минеральных удобрений, также она применяется в целлюлозной и

нефтеперерабатывающей промышленности, в производстве МК, солей и другой продукции. Наряду с применением в разнообразных синтезах промышленной химии и химических процессах, хлороводородная и серная кислота являются одними из наиболее эффективных и часто используемых выщелачивающих реагентов при переработке полиметаллического сырья, поскольку они обеспечивают эффективное вскрытие минералов и удобную последующую переработку образующихся технологических растворов. Основной сферой применения фосфорной кислоты остается производство фосфатных и сложных удобрений, более 90% фосфорсодержащей руды используется именно для этих целей. Среди иных сфер потребления фосфорной кислоты можно отметить пищевую, деревообрабатывающую и фармацевтическую промышленность, производство стройматериалов и др.

В результате масштабного использования МК в различных отраслях промышленности в мире ежегодно образуется млн. м³ промежуточных и отработанных растворов, содержащих в основном свободную кислоту и соли металлов. Разработка технологий, включающих процессы регенерации и утилизации отходов, является одним из решений на пути создания малоотходных, ресурсосберегающих технологий. Повторное использование регенерированной кислоты в производственном цикле оправдано не только с чисто экологической точки зрения, но и, с учетом социально-экологического фактора, должно в перспективе принести и экономическую выгоду. Также, в связи с сокращением роста производства дорогостоящей термической фосфорной кислоты, встает вопрос о создании альтернативной технологии получения технической фосфорной кислоты, технических и пищевых фосфатов, из экстракционной фосфорной кислоты, полученной при разложении природных фосфатов МК. Получаемая при кислотном разложении кислота содержит до 8-10% примесей, количество и соотношение которых определяется качеством фосфатного сырья и способом производства экстракционной фосфорной кислоты. Основными из них являются ионы фтора, сульфат-ионы, катионы железа, алюминия, кальция, магния, натрия, калия.

Вопросы очистки и регенерации МК, загрязненных примесями, находят освещение в различных статьях, авторских свидетельствах, патентах. Обзор работ показывает, что для регенерации, с целью повторного применения МК

из отработанных растворов, могут быть использованы разнообразные способы, эффективность применения которых определяется составом исходного раствора и характером решаемой задачи. Среди известных методов очистки кислот можно выделить следующие: термическое разложение [1-5], сорбция [7-13], осаждение примесей в виде малорастворимых солей [14-28], удаление примесей в газовую фазу при концентрировании горячими газообразными теплоносителями [29-32], осаждение примесей при нейтрализации кислоты [33, 34], обесцвечивание [35-39], окисления и высаливания [40-45], экстракционные [46-199].

С точки зрения возможности реализации непрерывной схемы замкнутой переработки растворов, предпочтение, на наш взгляд, следует отдать экстракционным способам, обеспечивающим как необходимую степень регенерации, так и необходимую степень очистки кислоты. Экстракция как технологический процесс в большей мере отличается простотой, высокой производительностью аппаратуры, низкой энергоемкостью и незначительным расходом реагентов, легко поддается управлению с применением средств автоматического контроля и регулирования и, по сравнению с другими методами регенерации и очистки МК, относительно дешев.

1.2 Экстракция минеральных кислот из водных растворов органическими растворителями

В литературе накоплен довольно обширный материал, направленный на изучение возможности экстракционного выделения МК, как из чистых растворов, так и из растворов, содержащих различные примеси. Экстракционные методы очистки МК осуществляются по двум направлениям. По первому способу МК переходит в органическую фазу, а примеси остаются в водной фазе. По второму способу, из МК извлекаются в органическую фазу примеси. Для этих целей исследованы более 40 органических растворителей, среди которых алифатические и циклические спирты, простые и сложные эфиры, амины, кетоны, альдегиды, углеводороды и др.

Взаимодействию МК с фосфорорганическими растворителями посвящено большое число работ. В статье [46] была изучена экстракция хлороводородной кислоты три-н-бутилфосфатом (ТБФ) из солянокислых

растворов, в которой приведены результаты расчетов коэффициентов распределения хлороводородной кислоты между ее водными растворами с концентрациями от 1.08 до 10.4 моль/л ТБФ. В работе также установлен состав образующегося при экстракции сольвата $2\text{HCl} \cdot \text{ТБФ}$ при концентрации хлороводородной кислоты в исходном растворе более 9 моль/л. В работе [47] исследованы условия образования трех фаз в системах $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{ТБФ}$ - алифатические углеводороды в зависимости от состава и строения органической фазы и кислотности водной фазы. Определен состав органических фаз и доказано существование в обеих органических фазах моносольватов, гидратированных двумя молекулами воды $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})\text{ТБФ}]^+ \cdot [\text{Cl}]^-$. Построена пространственная модель, определяющая область существования двух органических фаз в системах, содержащих ТБФ в алифатических углеводородах. В работах [48, 49] изучалась экстракция хлороводородной кислоты 50%-ным ТБФ в о-ксилоле. Методом разбавления определено сольватное число и рассчитаны константы экстракции. Согласно данным этих работ, хлороводородная кислота экстрагируется в виде гидросольвата $\text{HCl} \cdot \text{ТБФ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, присутствие других электролитов существенно влияет на экстракцию хлороводородной кислоты. В статье [50] изложены данные по распределению хлороводородной кислоты в присутствии серной кислоты между их водными растворами и неразбавленным ТБФ. Показано, что присутствие высаливателя в водной фазе повышает коэффициент распределения хлороводородной кислоты. Так, при введении в раствор серной кислоты повышается коэффициент распределения хлороводородной кислоты, так как снижается гидратация сольвата в органической фазе.

ТБФ обладает высокой селективностью по отношению к фосфорной кислоте в широком интервале ее концентраций, высокой избирательностью по отношению к катионам металлов, сульфатам и фтору и является одним из наилучших экстрагентов по отношению к фосфорной кислоте [39, 51-60]. Однако, обладающий оптимальными экстракционными характеристиками ТБФ (не полимеризуется, не окисляется кислородом воздуха) не обеспечивает высокой степени очистки экстракционной фосфорной кислоты [55-60]. В ходе промышленной эксплуатации установки по очистке экстракционной фосфорной кислоты, полученной сернокислотным

разложением апатитового концентрата в ОАО «Воскресенский НИУиФ», было выявлено, что применяемый при очистке в качестве экстрагента ТБФ загрязняется органическими веществами, в том числе гуминовыми кислотами, представляющими собой азотсодержащие, высокомолекулярные оксикарбоновые кислоты [61, 62]. При этом по мере загрязнения ТБФ ухудшаются гидродинамические условия в пульсационных колоннах, что приводит к снижению производительности и захлебыванию аппаратов. В патенте [63] предложен способ очистки ТБФ от смолистых веществ путем предварительной промывки экстрагента перед стадией экстракции при 50°C 10-15%-ным щелочным раствором. Эта дополнительная операция позволяет снизить не только потери экстрагента и улучшить гидродинамические показатели, но и утилизировать раствор фосфата натрия. Реализованный в промышленности процесс очистки экстракционной фосфорной кислоты ТБФ требует доочистки от фтора и остаточного ТБФ, которая осуществляется при концентрировании в условиях интенсивного теплообмена [39, 64].

Авторами [65] предположена аналогия в характере взаимодействия хлороводородной кислоты с ТБФ и хлороводородной кислоты с другими членами ряда: ди-н-бутиловый эфир н-бутилфосфиновой кислоты (ДБЭБФ), н-бутиловый эфир ди-н-бутилфосфиновой кислоты (БЭДБФ) и три-н-бутилфосфиноксид (ТБФО). На основании инфракрасных спектров изучено межмолекулярное взаимодействие в системах ТБФО-CCl₄-HCl и ТБФО-CCl₄-HCl-H₂O. Сделано предположение, что в системе ТБФО-CCl₄-HCl возможно образование сольватов общей формулы ТБФО·(HCl)_n, где n = 1, 2, а в системе ТБФО-CCl₄-HCl-H₂O возможно образование соединений общей формулы ТБФО·HCl·(H₂O)_n, где n = 1-3.

Триалкилфосфиноксиды, характеризующиеся наибольшей экстракционной способностью в ряду нейтральных фосфорорганических соединений (фосфат - фосфонат - фосфинат - фосфиноксид), эффективно экстрагируют МК, поэтому при экстракции металлов и интерпретации экстракционных равновесий металлов необходимо знать закономерности экстракции кислот, а также количественные данные по их распределению. В работе [66] исследовано распределение хлороводородной и серной кислот в системе 0.25 моль/л три-н-октилфосфиноксид (ТОФО) в октане - вода: установлен состав сольватов, экстрагирующихся в органическую фазу

(найлены сольватные и гидратные числа) в зависимости от концентрации кислоты. Установлено, что состав сольватов, экстрагируемых в органическую фазу, изменяется с изменением кислотности. Из разбавленных растворов МК (<2 моль/л) экстрагируются сольваты состава $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{ТОФО}$ и $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{ТОФО}$. В более концентрированных растворах хлороводородной кислоты происходит дальнейшее присоединение молекул кислоты, что приводит к образованию сольвата $2\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{ТОФО}$ (~4 моль/л HCl).

Серную кислоту выделяют из смеси ее с соляной кислотой экстракцией смесью равных объемов хлороформа и циклогексанона в присутствии уротропина (0.4-1 моль/л) [67]. Запатентован многостадийный процесс регенерации отработанных серной и соляной кислот [68], содержащих большие количества ионов железа. При этом можно получить железо или FeOON высокой чистоты. Процесс включает в себя две стадии экстракции. На первой в качестве экстрагента используют раствор диалкилфосфорной кислоты (в частности, ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК)) или монододецилфосфорной кислоты в керосине, в который ионы Fe^{3+} переходят в органическую фазу в виде $\text{Fe}[(\text{RO}_2)\text{POO}]_3$. На стадии реэкстракции органический растворитель обрабатывают соляной кислотой (80 кг/м³), при этом растворитель регенерируется и возвращается в цикл, а в водную фазу переходит комплекс HFeCl_4 . На второй стадии экстракции используют органические эфиры фосфорной кислоты, в частности ТБФ, триоктилфосфат, дибутил-бутилфосфонат, оксид триоктилфосфина или первичные, вторичные, третичные амины или четвертичные аммониевые основания, растворенные в керосине.

В работах [69, 70] в качестве экстрагентов для хлороводородной кислоты предложены алифатические спирты (1-пентанол, 3-метилбутанол-1, 1-гексанол, 1-октанол и ундеканол). После термодинамической обработки данных по экстракционным равновесиям хлороводородной кислоты и хлористого кальция при экстракции 3-метилбутанолом-1 было установлено, что в обоих случаях имеет место диссоциация не только в водной, но и в органической фазе, причем хлороводородная кислота экстрагируется с несколькими молекулами воды [69]. В работе [70] исследованы условия образования трех фаз в системе н-гептан - алифатические спирты - вода -

хлороводородная кислота в зависимости от кислотности водной фазы и состава органической фазы. Определено влияние длины углеводородной цепи на экстракционные свойства их растворов в н-гептане и образование трех фаз в системах с алифатическими спиртами. На основании изменения объема фаз в трехфазных системах предложен быстрый количественный метод определения концентрации алифатических спиртов в н-гептане и других углеводородах. Установлен сходный механизм экстракции для всех изученных спиртов, используемых в неразбавленном состоянии.

Использование спиртов с числом атомов углерода C_7 - C_{12} для регенерации производственных растворов, содержащих серную кислоту, образующихся в частности при получении пигментного диоксида титана, в производстве электролитной меди, при получении кислоты контактным способом и т.п. рассмотрено в патенте [71].

В качестве органических растворителей для экстракции фосфорной кислоты в статье [72] рассмотрены водорастворимые спирты (метанол, этанол, 1-пропанол и 2-пропанол). Установлено, что при добавлении спирта к экстракционной фосфорной кислоте неорганические примеси выделяются в виде слизистых осадков, отделить которые весьма трудно. Для очистки экстракционной фосфорной кислоты от катионов металлов и от фтора широко используются 1-бутанол, 2-метилпропанол-1, 3-метилбутанол-1, 1-гексанол, 1-гептанол, 1-октанол и 2-этилгексанол-1 [73-78].

Предложены экстракционные способы извлечения серной кислоты из отработанных промышленных растворов, образующихся при производстве пигментного диоксида титана [79-81]. В качестве экстрагентов рассмотрены растворы третичных аминов в органическом (ароматический или алифатический) разбавителе в присутствии модификаторов. Экстракцию проводят в условиях, приводящих к связыванию серной кислоты с органической фазой, при этом соединения ванадия, железа, титана, алюминия и хрома остаются в водной фазе. Реэкстракцию серной кислоты осуществляют либо водой [79, 80], либо после обработки экстракта основанием проводят реэкстракцию газообразным аммиаком, выделяя ее в виде $(NH_4)_2SO_4$ [81].

Экстракционная схема утилизации растворов промывной серной кислоты, образующихся в системе мокрой очистки газов медных и

никелевых производств, обеспечивающая регенерацию серной кислоты с применением смесей на основе третичных аминов, а также концентрирование осмия, рения в обратном экстрагенте и использование сернокислых продуктов переработки в основной технологии ОАО «Кольской ГМК» (КГМК) представлена в статье [82].

Для регенерации серной кислоты из отходов производства меди с целью возвращения ее в производство была исследована возможность экстракции примесей (Cu, Ni, As, Mg, Ca, Fe) раствором третичных аминов в керосине с добавками алкилфенолов. В состав экстрагента входят: 35-50% (об.) третичного амина, 5-15% (об.) алкилфенола и керосин – остальное. Добавка алкилфенола в смесь предупреждает образование третьей фазы и улучшает гидродинамику процесса экстракции [83].

Ряд работ посвящен исследованию возможности извлечения железа из растворов серной кислоты экстракцией метилизооктилфосфиновой кислотой в различных разбавителях (хлороформ, 1-деканол, гексан, четыреххлористый углерод, метаксилон, додекан) [84], растворами диэциламина в бензоле [182], первичным амином [86], полиалкилфосфинитрильной кислотой в керосине [87], диалкилфосфорными кислотами [88], дикетонами [89, 90]. Для удаления соединений титана из растворов гидролизной кислоты в качестве экстрагентов предложено использовать изоамилфосфорные кислоты, метилизооктилфосфиновую кислоту и триоктиламин (ТОА) в додекане с добавкой 1-октанола [91].

В процессе переработки вторичной меди образуются сложные по составу растворы, содержащие порядка, кг/м³: 120-150 –H₂SO₄, 40 –Cu, 30 –Ni. Для успешного проведения электролиза меди необходима постоянная очистка от никеля путем выведения части медного электролита для кристаллизации никелевого купороса. В связи с невозможностью экстракции меди из сильноокислых растворов (120-150 кг/м³ H₂SO₄) известными экстрагентами, предлагается предварительная экстракция серной кислоты из медного электролита триалкилфосфиноксидом (ТАФО) до pH=1.5. Оценка экстрагентов для экстракции серной кислоты из растворов H₂SO₄ описана в работе [92]. Учитывались два основных показателя: экстракционная эффективность и способность к реэкстракции. Были проведены сравнительные испытания различных экстрагентов для извлечения серной

кислоты из растворов с содержанием 120-150 г/л H_2SO_4 и отработанного медного электролита, содержащего 120 г/л H_2SO_4 . В работе использовали ТОА, ТБФ, смесь вторичных и третичных аминов, а также ТАФО. Сравнивая экстракционную способность экстрагентов и возможность проведения эффективного процесса реэкстракции для практических целей, авторы рекомендовали ТАФО, обладающего, в сравнении с ТОА, лучшей способностью к реэкстракции кислоты. В частности, для раствора состава, г/л: 120 – H_2SO_4 ; 32 – Cu; 28.6 – Ni за шесть ступеней экстракции удалось извлечь H_2SO_4 до ее остаточного содержания 5 г/л. Реэкстракция осуществлялась водой, содержание H_2SO_4 в реэкстракте составляло около 140 г/л.

Эффективность использования жидкостной экстракции при получении кобальта высокой чистоты, солей кобальта, для очистки никелевых растворов от цинка и меди, регенерации серной кислоты, а также для извлечения некоторых редких элементов с получением их чистых соединений показана на примере переработки промежуточных продуктов и отходов Кольской горно-металлургической компании в обзоре [93].

Ряд авторов предлагают использовать бинарные органические смеси. Разработан и испытан в полупромышленном масштабе способ извлечения серной кислоты из электролитов цветных металлов с использованием в качестве экстрагента алкиламина в смеси с диалкилфосфорными или карбоновыми кислотами при молярном соотношении 1:1-10 [94]. Присутствие в органической фазе наряду с амином алкилфосфорной или карбоновой кислоты значительно облегчает реэкстракцию серной кислоты, связанной с амином, за счет взаимодействия амина с органическими кислотами, что позволяет меньшим объёмом воды реэкстрагировать большее количество серной кислоты и повысить извлечение серной кислоты в концентрированный реэкстракт до 90.8%. В результате были получены растворы серной кислоты концентрации до 340 г/л.

Имеется ряд публикаций об использовании смесей фосфорорганических экстрагентов и аминов. Так, например, в работе [95] при разработке экологически чистой технологии отработанного электролита ПО «Балхашмедь» провели укрупненно-лабораторные испытания, в ходе которых серную кислоту из обезмеженного раствора извлекали органической

фазой, содержащей, об. %: триалкилфосфиноксид (ТАА) – 40, ТБФ – 20, керосин – 40. Степень извлечения серной кислоты из этого раствора составила ~87% и полученный реэкстракт имел следующий состав, кг/м³: H₂SO₄ – 43.8; Cu – 0.03; Ni – 0.027; As – 0.02; Sb – 0.01; Fe – 0.003. Основной задачей авторов было снижение концентрации H₂SO₄ в рафинате для последующего извлечения никеля, а не глубокая очистка извлеченной кислоты от примесей, тем не менее степень очистки по большинству элементов оказалась достаточно высокой. Реэкстракт, по мнению авторов, после очистки от органических примесей, может быть возвращен в цикл электрорафинирования.

Несомненный интерес представляют вопросы экстракционной очистки фосфорной кислоты, позволяющие эффективно извлекать примеси из растворов экстракционной фосфорной кислоты. В качестве экстрагентов могут быть использованы фосфорорганические, карбоновые, высокомолекулярные спирты и сульфоновые кислоты [96-101]. Экстракция сульфоновыми кислотами проходит по катионному механизму и имеет много общего с процессами сорбции на твердых смолах. Этот способ является более экономичным. Также он достаточно селективен по отношению к примесям. Для очистки экстракционной фосфорной кислоты от фтора и сульфатов могут использоваться и высокомолекулярные амины [102]. Количество металлсодержащих примесей в фосфорной кислоте, очищенной с использованием метилизобутилкетона, не превышает 100 мас.ч. на млн. [57, 72, 103].

1.3 Растворимость органических растворителей в растворах минеральных кислот

Важным фактором при оценке перспективности применения экстрагента являются его потери, вызванные растворимостью в производственных водных растворах. Изучение взаимной растворимости в многокомпонентных системах также позволяет решить вопросы, связанные с термодинамикой и химизмом взаимодействия компонентов системы, что необходимо для описания экстракционных процессов.

Взаимное растворение воды и нейтральных экстрагентов разные авторы связывают с образованием водородной связи при взаимодействии протонодонора А-Н (кислоты Бренстеда - электроноакцептора) с

протоноакцептором В (основанием - электродонором). По энергетическим характеристикам водородные связи в воде, спиртах, карбоновых кислотах, связи O-H...N, N-H...O и N-H...N в соединениях, содержащих гидроксильные, амидные и аминные группы, относятся к сильным. Энергия Н-связи возрастает с увеличением положительного заряда на атоме водорода связи А-Н и с повышением протоноакцепторности атома В (его основности). Имеется ряд работ [104-107], где методами термодинамики, ИК-спектроскопии и ЯМР показывается наличие водородной связи между молекулами воды и кислородом Р=О-группы. В то же время авторы работы [107] показали, что, хотя растворимость воды в ТБФ при 25⁰С и выражается мольным соотношением 1:1, но в основном она определяется не образованием комплекса ТБФ·Н₂О (количество которого не превышает 13%), сколько большим структурным эффектом. Подтверждением слабости химического взаимодействия воды и ТБФ является, например, удовлетворительное описание этих смесей с позиций феноменологической термодинамики растворов неэлектролитов [108, 109] без всякой связи с образованием химических соединений.

В работе [110] был сделан вывод, что взаимную растворимость органических соединений и воды определяют одновременно три главных свойства молекул неэлектролита: основность; молекулярный вес; геометрия молекул. Порядок этих факторов по вкладу, вносимому в растворимость, для каждой группы экстрагентов различен. Так, например, с возрастанием основности в ряду (C₄H₉)₃NO (рK_а=-4,5) < (C₄H₉)₃AsO (рK_а=-3,7) < (C₄H₉)₃PO (рK_а=0) увеличивается и растворимость. В ряду аминометилзамещенных фосфиноксидов решающее влияние на растворимость оказывает величина молекулярного веса. Большая роль симметрии и стерических особенностей органических молекул показана на примере изомеров окисей фосфинов. Авторами сделан вывод о том, что ряд растворимости воды для одного класса экстрагентов в основном совпадает с рядом экстракционной способности его по отношению к металлам.

На практике экстракционные равновесия реализуются обычно в многокомпонентных системах, четырех-, пяти- и более. Однако рассматривая даже простейшие тройные системы типа вода – экстрагент – экстрагируемое вещество, можно встретить очень сложные взаимодействия. Зная основные

закономерности растворимости для определенных классов экстрагентов, легче понять процессы экстракции в более сложных экстракционных системах. Это позволяет делать прогнозы относительно оптимальных условий проведения процессов экстракции, о комплексообразовании в системе. Наиболее интересные в практическом отношении результаты получены тогда, когда химизм процесса является определяющим. Это относится в первую очередь к экстракции неорганических простых и комплексных солей и кислот. Экстракция нейтральными экстрагентами кислот и солей протекает по гидратно-сольватному механизму. Основной стадией, определяющей извлечение неорганических веществ в органический растворитель, является образование сравнительно прочного комплекса экстрагируемого вещества с органическим реагентом и дальнейшее его растворение в несмешиваемом с водой растворителе.

Данные по изучению растворимости экстрагентов различных классов в воде и водных растворах МК представлены в ряде работ [111-117]. Так, авторами [111] было установлено, что растворимость бутилового эфира дибутилфосфиновой кислоты (БЭДФ) в азотнокислых растворах имеет минимум при концентрации HNO_3 ~42%. Наличие перегиба на кривой растворимости объясняется диссоциацией азотной кислоты, а также диссоциацией возможного соединения $\text{HNO}_3 \cdot \text{БЭДФ}$. В работе [112, 113] приведены данные по растворимости ТОА в водных растворах МК (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4). Установлено, что растворимость ТОА в водных растворах МК понижается с увеличением концентрации кислоты. Кроме того, кислоты по величине растворимости в их водных растворах при экстракции ТОА можно расположить в ряд $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$. Совместно с кислотами аминами экстрагируется вода. Так, каждая молекула ТОА хлорида гидратирована одной или двумя молекулами воды. Для H_2SO_4 идет присоединение приблизительно трех молекул, а для HNO_3 и HClO_4 двух молекул воды. Авторами [115] предложен механизм экстракции соляной кислоты ТОА, связанный с образованием соединений типа $\text{ТОА} \cdot \text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В присутствии воды происходит гидратация этого соединения с образованием гидратов типа $\text{ТОА} \cdot \text{HCl} \cdot n1.5\text{H}_2\text{O}$.

Исследования по растворимости бутил-этил-кетона и амиловых спиртов в соляной кислоте показали, что очень медленное повышение

растворимости кетона и спиртов в водной фазе при сравнительно небольших концентрациях соляной кислоты в исходном растворе сопровождается повышением содержания воды в органической фазе. При высоких концентрациях кислоты содержание HCl и воды в органической фазе и органики в водной фазе возрастает и происходит полное смешение. Система с 1-гептанолом характеризуется большей экстракцией HCl в органическую фазу и меньшей растворимостью органического компонента в водном слое [116].

Целый ряд работ посвящен рассмотрению вопроса о влиянии природы высаливателя на процесс экстракции МК и солей из водных растворов неэлектролитами [118-121]. Установлено, что введение высаливателя в систему позволяет не только повысить эффективность экстракции, но и уменьшить растворимость экстрагентов.

Переход экстрагируемого вещества в процессе экстракции из водной фазы в органическую связан с обменом ближайших к экстрагируемому иону молекул воды на молекулы экстрагента. Необходимой составляющей такого обмена является удаление молекул воды из ближайшего окружения экстрагируемого иона. Роль высаливателя сводится главным образом к облегчению этого процесса. Поэтому эффективность высаливателя тем больше, чем больше его собственная гидратация – чем сильнее он взаимодействует с молекулами воды раствора. Авторами [117] установлено, что эффект высаливания, возрастая с ростом концентрации высаливателя, увеличивается по мере увеличения заряда катиона высаливателя и уменьшения его радиуса, т.е. высаливатель становится эффективнее по мере увеличения его энергии гидратации. В работе [118] показано, что явление высаливания приводит к уменьшению в присутствии высаливателя величины энергии активации выхода молекул воды из ближайшего окружения экстрагируемого иона. Установлена связь уменьшения этой энергии активации с зарядом и радиусом катиона высаливателя.

Всаливающая способность электролитов по отношению к данному неэлектролиту возрастает с их способностью к экстрагированию. Так авторами [121] на примере систем $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ – ТБФ – H_2O и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ – БЭДБФ – H_2O было показано, что сольватообразование в значительной мере проявляется и в водных растворах. Причем БЭДБФ гораздо энергичней

всаливается в водные растворы уранилнитрата, чем ТБФ вследствие более сильной комплексообразующей способности БЭДФ.

1.4 Титаномагнетит и основные методы его переработки

1.4.1 Характеристики титаномагнетита, основные месторождения, состав концентратов

Мировой рынок диоксида титана характеризуется стремительным развитием в первую очередь из-за роста потребления в различных отраслях промышленности. Более 60% диоксида титана используется в качестве белого пигмента в лакокрасочной промышленности, остальное - в целлюлозно-бумажной промышленности, в производстве синтетических волокон, пластмасс и резиновых изделий, керамических диэлектриков, термостойкого и оптического стекла, белой эмали, в качестве компонента обмазки электродов для электросварки, покрытий литейных форм и в других областях.

Удовлетворение спроса российских предприятий в пигментном диоксиде титана осуществляется только за счет его импорта из Западной Европы и США. Вследствие преобладающей в последнее время в России тенденции к увеличению потребности в TiO_2 для лакокрасочной промышленности, требуется расширение собственной внутренней минерально-сырьевой базы. Однако после завершения эксплуатации Кусинского ильменит-магнетитового месторождения в России в настоящее время не разрабатывается ни одно собственное титановое месторождение. Государственным балансом РФ по состоянию на 01.01.2007 г. учтено 23 месторождения титаномагнетитов, из них 19 с балансовыми и 4 с забалансовыми запасами. Большая часть запасов промышленных категорий сосредоточена в Северо-Западном федеральном округе – 46.0%, из которых 38.5% приходится на запасы Ярегского месторождения Республики Коми и 7.5% на руды, из которых титан добывается попутно. По остальным федеральным округам запасы титанового сырья распределяются следующим образом, %: Сибирский – 37.4; Уральский – 12; Приволжский – 0.6; Центральный – 3.8; Южный – 0.2. Месторождения представлены в основном рудами с низким содержанием TiO_2 , низкими технологическими характеристиками и сложными горнотехническими условиями. Так, 7.5% запасов титана связаны со сфеном и титаномагнетитом на месторождениях,

разрабатываемых на другие компоненты. Концентраты титана в основном складываются, так как титаномагнетит в настоящее время не востребован металлургической промышленностью РФ. К собственно титаномагнетитовым рудам относятся 20% запасов промышленных категорий.

Значительные запасы комплексных титансодержащих руд имеются на Кольском полуострове. Представляет интерес извлечение титана при комплексной переработке апатито-нефелиновых руд Хибинской группы месторождений, перовскито-титаномагнетитовых руд, а также лопарита. В таблице 1 приведён химический состав титаномагнетитов различных месторождений Кольского полуострова, свидетельствующий о широком диапазоне содержания в них окислов железа, титана и других изоморфных примесей. Вариации содержания двуокиси титана в Хибинском титаномагнетите составляют 17-19 мас.%. Кроме того он содержит 0.3-0.5 мас.% V_2O_5 , представляя собой ценное ванадиевое сырьё [122-124].

Таблица 1 - Химический состав титаномагнетитов из месторождений Кольского полуострова (мас. %)

Компоненты	Волчьи тундры			Гремяха-Вырмес			Юкспор	
V_2O_5	1.12	0.80	2.46	0.80	0.46	0.26	0.44	0.52
TiO_2	10.25	12.05	16.72	13.38	15.16	19.39	16.86	17.82
SiO_2	0.25	0.52	0.37	1.88	0.69	0.33	1.95	1.62
Cr_2O_3	0.03	0.02	0.05	1.08	-	-	-	-
Al_2O_3	2.19	1.40	1.84	5.86	4.82	3.14	0.70	0.78
P_2O_5	-	-	-	-	-	-	0.07	0.16
Fe_2O_3	51.85	59.75	41.69	41.02	44.50	33.51	37.62	36.75
FeO	34.36	24.80	36.04	33.42	33.42	41.82	39.09	39.09
NiO	0.02	-	-	-	-	-	-	-
MnO	0.07	0.07	0.13	0.28	0.28	0.70	1.79	1.76
MgO	0.01	0.50	0.56	2.51	2.51	0.69	0.45	0.41
CaO	0.14	0.18	0.24	0.27	0.27	-	0.68	1.02
Компоненты	Африканда				Расвумчорр		Лесная Варака	
V_2O_5	-	0.06	0.08	0.08	0.36	0.54	0.04	
TiO_2	7.93	7.52	10.40	4.24	15.87	17.62	12.18	

SiO ₂	1.34	1.06	-	-	7.29	3.07	0.32
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0.64
Al ₂ O ₃	2.14	1.50	1.85	0.78	1.02	-	2.19
P ₂ O ₅	-	-	-	-	0.17	-	-
Fe ₂ O ₃	54.71	57.52	53.94	64.55	35.21	43.95	46.80
FeO	29.56	29.74	29.60	29.65	34.35	31.72	28.64
NiO	-	-	-	-	-	-	0.24
MnO	0.73	-	0.60	0.28	1.45	1.85	0.36
MgO	1.61	1.94	3.53	0.40	0.74	0.79	8.30
CaO	1.86	0.64	-	-	1.68	0.80	0.22

Титаномагнетит - минерал из класса сложных окислов; промежуточный продукт изоморфной серии твёрдых растворов состава магнетит (FeFe₂O₄) - ульвошпинель (Fe₂TiO₄) - магнезиальная ульвошпинель (Mg₂TiO₄). Согласно литературным данным, собственно титаномагнетитом - Fe₃O₄·TiO₂ - можно считать и однофазный твердый раствор двуокиси титана в магнетите, и продукт прораствания магнетита ильменитом вследствие распада твердого раствора. Часто под титаномагнетитом подразумевают магнетит, содержащий относительно мелкие включения титановых минералов: ильменита, рутила, перовскита и др. Большей частью эти включения являются продуктами распада твердых растворов (FeTiO₃ или Fe₂TiO₄ в Fe₃O₄). В природе весьма распространены титаномагнетиты с высоким (до 37%) содержанием ильменитовой компоненты, сохраняющие кубическую структуру при наличии вакансий в тетраэдрических и октаэдрических подрешётках - титаномаггемиты.

По своим физическим свойствам титаномагнетит представляет собой черный, с металлическим блеском, сильномагнитный минерал с кристаллической структурой типа обращенной шпинели. Параметр элементарной ячейки возрастает в ряду магнетит - ульвошпинель от 8.39 до 8.53. В качестве примесей в титаномагнетите присутствуют катионы Al³⁺, V⁴⁺, Cr³⁺, Mn²⁺ и другие. Твёрдость магнетита по минералогической шкале 5-5.5, плотность в зависимости от химического состава - 4800-5300 кг/м³.

Рудные ТМ по содержанию диоксида титана подразделяются на бедные (до 4% TiO₂), богатые (выше 14% TiO₂) и среднетитанистые. Бедные

титаномагнетиты используются для доменного передела с получением ванадиевого чугуна. Богатые титаномагнетиты перерабатываются двухстадийной электроплавкой с извлечением железа и ванадия или железа, ванадия и титана. Среднетитанистые титаномагнетиты, на которые приходится подавляющее количество запасов титаномагнетитов, пока не нашли практического использования. Применение для их переработки флюсовой плавки в доменных или электропечах практически исключает извлечение титана, а использование безфлюсовой электроплавки, рекомендованной для богатых титаномагнетитов, приводит к существенным потерям ванадия [124].

Титаномагнетит как нетрадиционное сырье относится к категории неиспользуемых ресурсов, но представляет собой большую ценность для развития производства. Переработка такого сырья не только сохраняет невозполнимые природные ресурсы, повышает комплексность его использования и степень извлечения ценных компонентов, но и снижает капитальные и энергетические затраты. Поэтому такое нетрадиционное сырье является наиболее экологизированным и наиболее приемлемым в дальнейшей перспективе для сохранения окружающей среды в условиях непрерывно растущих масштабов производства [125].

В этом отношении, титаномагнетит, образующийся в результате обогащения Хибинских апатито-нефелиновых руд, как техногенный продукт, имеет важное значение. В настоящее время по действующей на ОАО «Апатит» технологии обогащения ежегодно выводится в отвалы более 300 тыс. т. высокотитанистого титаномагнетита (15-17% TiO_2) [126]. С 1956 г. в хвостохранилищах комбината накоплено 750 млн. т техногенного сырья с содержанием титаномагнетита более 1.5%. При этом производство 40-45 тыс. т. титаномагнетита в год может быть налажено в короткий срок из текущих отходов при минимальных затратах на организацию его доводки, обезвоживания и загрузки в действующих корпусах нефелинового производства АНОФ-2 ОАО «Апатит». Высококачественный ТМ из хвостов апатитовой флотации руд Хибинских месторождений выделяли с использованием магнитно-гравитационных сепараторов, разработанных Горным институтом КНЦ АН СССР. Применение таких сепараторов

позволяет получать по экологически чистой технологии ТМ с содержанием, мас. %: Fe - 56.5, TiO₂ - 15.5, P₂O₅ - 0.2, SiO₂ - 2.25, V₂O₅ - 0.47.

Продукция, получаемая из хибинского ТМ, будет иметь более высокие экономические показатели в сравнении с производством ее из традиционного сырья на действующих предприятиях за счет более низких эксплуатационных затрат и капитальных вложений. Последние почти в 2 раза ниже, чем при выпуске того же количества продукции из традиционных видов сырья. Это, в первую очередь, обусловлено отсутствием затрат на добычу сырья и подготовку его к обогащению, а также его комплексным использованием.

1.4.2 Методы переработки титаномагнетита

Титаномагнетитовые руды являются, как правило, бедным сырьем и требуют предварительного обогащения перед дальнейшей переработкой. Для обогащения применяют практически все известные процессы. Вначале используют наиболее простые и дешевые гравитационные и магнитные способы, включая мокрую магнитную сепарацию. Чаще всего для разделения и выделения ценных минералов в качестве разделительных признаков используют плотность, удельную магнитную восприимчивость и смачиваемость поверхности частиц. Такой фактор, как различие в крупности, нечасто используется в обогащении. Однако для отдельных руд разделение по крупности может быть весьма успешно применено как обогатительный процесс. Преимущество такого метода заключается в простоте технологической схемы, а с появлением новых высокоэффективных грохотов, позволяющих вести грохочение по весьма мелким классам, возможности данного метода весьма расширились. Так, в ходе испытаний на участке первичного обогащения Тарского месторождения ильменит – рутил – циркониевых песков с применением гравитационного обогащения на грохоте «Стек Сайзер» производства фирмы «Деррик» (США) были получены первые партии ильменитового концентрата, пригодные к использованию в производстве сварочных материалов и металлургии [127]. Проведенные исследования показывают, что гравитационные методы обогащения являются сравнительно малозатратными, экологически чистыми и, в отличие от флотационных, металлургических и других методов в меньшей степени зависят от минерального состава исходного рудного сырья. Авторами [128]

показана высокая эффективность разработанного гидравлического сепаратора, позволяющего осуществить процесс разделения (сепарирования) мономинерального сырья на сколь угодно узкие гидравлические классы крупности и достигнуть эффективного обогащения полиминерального сырья, предварительно рассеянного на достаточно узкие классы.

В настоящее время титаномagnetиты перерабатываются в основном для извлечения ванадия. Основная область применения ванадия - производство стали и чугуна. Ванадий придает стали и чугуну прочность, вязкость, ковкость и устойчивость к толчкам и ударам. Особое значение это имеет в производстве авиационных и автомобильных моторов. Для достижения указанных свойств достаточна примесь 0.1-0.2% ванадия. Эти свойства обусловлены, как и в случае титана, раскисляющей способностью ванадия и, кроме того, его специфическим влиянием на структуру сплава. Для специальных целей имеют значение сплавы ванадия с другими металлами - медью, никелем, алюминием. Соединения ванадия применяют также в качестве переносчика кислорода.

Существуют два основных направления переработки титаномagnetитов: гидро- и пирометаллургический [128]. Гидрометаллургический способ эффективен при переработке руд и концентратов, содержащих более 1.5% V_2O_5 , при этом достигается высокое (до 85%) извлечение ванадия, однако в этом случае приходится перерабатывать огромные массы рудного сырья, что приводит к большим расходам щелочных соединений и серной кислоты.

Наиболее широкое распространение получило пирометаллургическое направление, предусматривающее переработку титаномagnetита в сталь с попутным извлечением ванадия и титана на одной из стадий пирометаллургического передела.

Выделяют четыре варианта пирометаллургической переработки титаномagnetитовых концентратов:

1. *Доменный передел* - отработан для качканарских концентратов, содержащих, не более 3-4% TiO_2 . При плавке получают шлаки с содержанием около 10% TiO_2 , при этом более 80% ванадия переходит в чугун. При конвертерной плавке ванадий выдувается кислородом в шлак, который используют для производства феррованадия. Показана

принципиальная возможность плавки более высокотитанистых шихт в доменном процессе, однако данный процесс требует дополнительных исследований и проверки;

2. *Одностадийная электроплавка* - позволяет достигнуть наиболее полного комплексного извлечения компонентов из руд. Чем более высокотитанисты концентраты, тем выше содержание титана в шлаках и тем экономически выгоднее извлечение из них титана в шлак. Однако метод прямой электроплавки является довольно дорогостоящим и энергоемким, поэтому его целесообразно использовать при переработке только ильменитовых концентратов с получением высокотитанистого шлака ($> 80\% \text{TiO}_2$);

3. *Плавка двухстадийным методом по схеме «трубчатая печь-электропечь»* – представляет собой более дешевый способ. Концентрат в смеси с восстановителем сначала нагревается и частично восстанавливается в наклонной вращающейся печи (или же в шахтной печи), на второй стадии смесь проплавляется в электропечи. Этот способ применяется в ряде стран. Данные финской фирмы «Оутокумпу» по переработке хибинского титаномагнетита двухстадийным методом приведены в работе [128]. Схема включает получение окатышей из концентрата, восстановителя и топлива (печорский коксик марки КМ-3-15-20) с использованием в качестве упрочняющей добавки сульфитного щелока.

4. *Метод прямого восстановления железа* - Крупп-Ренн-процесс. Суть его заключается в восстановлении руды в горизонтальной цилиндрической обжиговой печи, где получают окатыши с частично восстановленным железом. Затем в процессе дробления и магнитной сепарации из этих окатышей выделяется железо, а в хвостах сепарации остается высокотитанистый продукт. К недостаткам данного способа относится недостаточно высокая степень извлечения железа и ванадия в магнитный продукт, значительные потери титана с магнитным продуктом и высокая энергоемкость способа. В способе используются серосодержащие реагенты, что ведет к неизбежному загрязнению серой магнитного продукта, используемого для легирования чугунов и других сплавов, понижая его качество. Способ реализуется с привлечением разнопрофильных процессов и сложного оборудования, что снижает его технологичность.

Несмотря на наибольшую распространенность пирометаллургических методов переработки титаномагнетитов, они не обеспечивают концентрирования ценных сопутствующих титану компонентов в одном из продуктов переработки. В связи с этим все большее значение приобретают способы, основанные на разложении ТМ МК. Кислотные способы переработки ТМ основаны на растворении железа (II, III), ванадия и частично титана(IV) с переводом их в жидкую фазу с последующими операциями разделения (осаждение, экстракция). Однако вследствие присутствия в титаномагнетите трудно растворимых минеральных форм типа шпинелей и ульвошпинелей разложение титаномагнетита кислотами с переводом в раствор железа, ванадия и титана эффективно протекает только при повышенных температурах в автоклавах. Разложение титаномагнетита при повышенном давлении позволяет увеличить температуру процесса, интенсифицировать его и снизить содержание примесей в обогащенном титановом продукте. В конечном продукте была достигнута концентрация 90.5% TiO_2 . Дальнейшее увеличение содержания TiO_2 ограничивается наличием примесей, не разлагаемыми соляной кислотой, главным образом SiO_2 [129]. Подобные обогащенные титановые продукты удается получить при солянокислотном разложении ТМ. При этом в раствор переходят железо, ванадий, марганец, а титан и кремний остаются в осадке. На степень разложения концентрата существенное влияние оказывают концентрация и расход соляной кислоты, температурный режим и продолжительность процесса. При расходе соляной кислоты на вскрытие титаномагнетита из расчета на связывание в комплексы FeCl_3 и FeCl_2 (0.98 т 100%-ой HCl на 1 т титаномагнетита) в растворах образуются высокие концентрации хлоридов железа, приводящие к их выпадению при охлаждении растворов. Поскольку кристаллизуется $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, то возможно отделение значительной части железа(III) от железа(II). Однако достижение чистоты каждого из компонентов по кристаллизационной схеме длительный и многопередельный процесс. При повышении расхода кислоты выпадение осадка хлорида железа не происходит, но увеличивается переход титана в раствор. Потери титана с раствором составляют 0.7-4.4%. Получаемые хлоридные растворы могут перерабатываться аналогично травильным растворам металлургических производств с получением технических или чистых оксидов железа [130].

Последние получают с использованием экстракционного метода, позволяющего эффективно отделить железо от ванадия, марганца и других примесей. Комплексная солянокислотная переработка титаномагнетита с извлечением соединений титана, ванадия, марганца и получением очищенных порошков оксида железа по экономической эффективности вполне может конкурировать с пирометаллургическими методами. Однако масштабы солянокислотной переработки будут определяться, прежде всего потребностью в чистом оксиде железа, который по стоимости находится на уровне или дороже пигментного диоксида титана.

Возможен вариант селективного выделения ванадия из титаномагнетита путем перевода его в водорастворимую форму с последующим выщелачиванием водой. Так, известен гидрометаллургический способ выделения ванадия непосредственно из ТМ, т.е. без его металлургической переработки на ванадиевый шлак. В основе способа лежит окислительно - натрирующий обжиг смеси ТМ с содой, в результате чего содержащийся в нем ванадий переходит в водорастворимую форму – ванадат натрия. Гидрометаллургический способ успешно используется на заводах фирмы АО «Раутаруукки» (Финляндия), которая исследовала также возможность извлечения ванадия этим способом и из хибинского титаномагнетита. Брикетты из концентрата с содой обжигались в электропечи, размалывались и выделялся ванадат натрия путем водной экстракции. Было показано, что в оптимальных условиях (содержание соды в исходной шихте 2% и температуре обжига 1200°C) извлечение ванадия может достигать 95-98%. [128].

В ОАО «Кольская ГМК» при проведении укрупненных лабораторных исследований была показана высокая технологичность переработки высокотитанистого хибинского ТМ и получены следующие результаты:

На стадии восстановительного обжига титаномагнетита была достигнута степень восстановления железа в огарке 94-95% при температуре обжига 1150°C и продолжительности обжига 6.5 ч. Установлено, что в результате восстановительного обжига титаномагнетит преобразуется в смесь обособленных фаз. По данным количественного рентгенофазового анализа, содержание указанных фаз в огарке составляет: $Fe_{мет.}$ - 66%; рутильно-анатазной модификации - 15%; ильменита - 13%; ульвошпинели -

6%. Авторы показали, что одним из вариантов переработки хибинского титаномагнетита может быть электроплавка огарка восстановительного обжига. Однако извлечение железа в сплав составило только 81%. Магнитная сепарация измельченного титанового шлака электроплавки способствует обогащению продукта по содержанию диоксида титана с 45.9 до 60.1% и снижению содержания примесей железа в шлаке с 27.1 до 12.1%.

Было опробовано выщелачивание восстановленного титаномагнетитового концентрата серноокислотным способом. Выявлена высокая эффективность данной технологии, обеспечивающей получение продукта с содержанием TiO_2 до 98-99%, по гранулометрическому составу и содержанию примесей соответствующего маркам А-1 и Р-1. Электроэкстракцией из серноокислых растворов от выщелачивания огарка хибинского ТМ выделено катодное железо высокой чистоты с легирующими компонентами. Содержание ванадия в катодном железе составляло 0.02%, титана – 0.008%, марганца – 0.001%. Доля остальных примесей очень мала и составляла: углерода – 0.02%; серы – 0.008%; фосфора – 0.005% [131].

В ИХТРЭМС КНЦ РАН проработаны кислотные методы разложения титаномагнетита, основанные на селективном отделении железа на начальной стадии с получением титанового концентрата либо по серноокислотной технологии ильменита с переводом в жидкую фазу и железа, и титана. Значительный интерес представляет пирометаллургическая переработка титаномагнетита, позволяющая получать легко перерабатываемые титановые шлаки (около 70% TiO_2). Показано, что использование минеральных кислот (H_2SO_4 и HCl) для обработки титанового шлака при повышенном давлении позволяет увеличить содержание TiO_2 до 85-95%. Одна из предлагаемых схем пиро-гидрометаллургической переработки титаномагнетита приведена на рисунке 1.

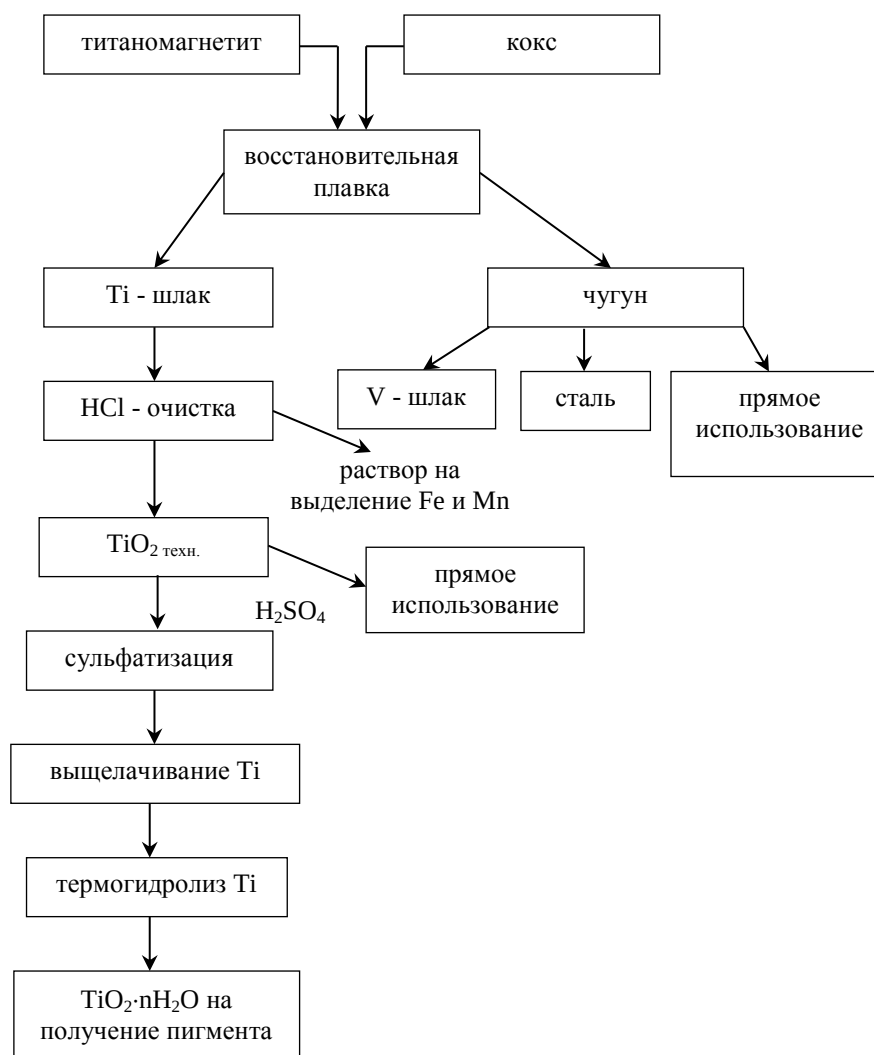


Рисунок 1 - Схема комплексной переработки ТМ

Авторами работы [126] обобщены результаты комплексных исследований в области химии и технологии титаноредкометалльного сырья (лопаритового, перовскитового, сфенового, титаномагнетитового, концентратов), которые в мировой практике в настоящее время практически не перерабатываются. Разработаны теоретические основы комплексной переработки нетрадиционного сырья, которые включают анализ состояния сырьевой базы, производства в целом и направлений его развития, возможные варианты технологических схем, вытекающие из теоретических основ, результаты опытно-промышленных испытаний и внедрения, а также перспективы создания промышленного комплекса. Представленные оптимальные схемы переработки комплексного титано-редкометалльного сырья базируются на совместном использовании нескольких кислот с привлечением комплекса традиционных и новых методов, включающих гидрометаллургические процессы кислотного разложения различными

кислотами, выщелачивания, высаливания, экстракции, осаждения в сочетании с пирометаллургическими процессами - обжигом, прокаливанием, сжиганием твердых и жидких полупродуктов и отходов. Все предлагаемые схемы имеют физико-химическое обоснование и разработаны с учетом принципов современного производства.

1.5 Сольвометаллургические методы переработки минерального и техногенного сырья

В течение последних десятилетий активно проводятся исследования по разработке и практическому использованию выделения металлов непосредственно из твердого минерального рудного или вторичного техногенного сырья неводными органическими растворителями, содержащими минеральные кислоты. Эта область исследований выделена в отдельное направление, называемое сольвометаллургией. В ее основе лежат процессы избирательного растворения компонентов сырья без использования воды как самостоятельной макрофазы. Применение органического растворителя позволяет осуществлять процесс, сочетающий в одной операции разрушение кристаллической решетки твердого тела и комплексообразование его составляющих в органической фазе, т.е. экстракционное выщелачивание. При этом отличные от воды свойства органического растворителя оказывают влияние на скорость и на механизм химических реакций: от его вязкости зависит скорость диффузии частиц, а процессы сольватации реагирующих частиц существенно влияют на скорость, полноту и селективность реакции.

В условиях отсутствия воды как макрофазы системы снижается вероятность образования устойчивых эмульсий и упрощается переработка высококремнистого сырья, а также сырья, содержащего элементы, склонные к гидролизу и полимеризации, сокращается объем водных кислотных стоков и сбросных вод, а технологический процесс может быть организован по замкнутому циклу с оборотом растворителя. Возврат растворителя в рабочий цикл (рекуперацию) часто осуществляют с помощью отгонки. В этом отношении отгонка органического растворителя намного эффективнее и экономичнее отгонки воды, так как они имеют более низкие температуры кипения и теплоту испарения. Органические растворители способны перегоняться без разложения, что позволяет легко осуществлять регенерацию

реагента иногда с одновременным выделением ценного компонента, а высокая температура кипения (порядка 200°C) позволяет проводить выщелачивание в открытом сосуде без использования автоклавов.

Известно, что вода, как универсальный растворитель является уникальным веществом. Высокий дипольный момент (1.86 D), амфотерный характер, большая диэлектрическая проницаемость ($\epsilon=87.8$), электрическая проводимость ($4 \cdot 10^{-6}$ См/м), доступность, легкость очистки ставят ее как растворитель в особое положение. Однако вода и водные растворы МК не являются избирательными растворителями. К достоинству же органических растворителей, имеющих отличные от воды физико-химические свойства (меньшие значения плотности, дипольного момента, диэлектрической проницаемости, большие значения вязкости), относится именно избирательность выщелачивания, позволяющая переводить в фазу растворителя только целевой компонент.

Авторами [132] изучена принципиальная возможность растворения высших оксидов тантала, ниобия и титана в растворах экстрагентов различных классов (амины, спирты, ТБФ, Д2ЭГФК), насыщенных МК (HF и H₂SO₄). Установлено, что путем подбора соответствующих растворителей можно найти условия избирательного извлечения этих металлов из рудного сырья. На примере лопарита и танталониобиевого концентрата показана принципиальная возможность селективного извлечения ценных компонентов методом выщелачивания растворами МК в различных экстрагентах.

В работе [133] были рассмотрены отличия в механизме взаимодействия хлора с механическими смесями W-Re и сплавами W-Re-Mo в среде органического растворителя (N,N-диметилформамид (ДМФА) и ДМФА + H₂O) и в его отсутствии. Показаны преимущества проведения процесса в органической среде.

Авторами [134, 135] предложен процесс низкотемпературного хлорирования металлического циркония в ДМФА с последующим осаждением сольватированного тетрахлорида циркония газообразным аммиаком. Установлено, что на скорость растворения циркония в смеси ДМФА-Cl₂ большое влияние оказывает наличие воды в растворителе. Аналогичная зависимость была получена в работе [136] при исследовании

окислительного растворения урана в системе ТБФ (30 об.%) - тетрагидрофуран (ТГФ) (30 об.%) - NO_2 .

При изучении совмещенного процесса экстракционного выщелачивания урана и молибдена из руд в среде перхлорэтилена (ПХЭ) исследовано влияние количества введенной в систему воды на эффективность выщелачивания урана. Показано, что увеличение содержания воды в системе приводит к возрастанию степени извлечения урана и молибдена. Определены допустимые границы присутствия воды в системе как микрофазы, обеспечивающей транспорт ионов металлов к экстрагенту и способствующей эффекту глобуляции дисперсных частиц в фазе ПХЭ [137].

В патенте [138] разработан способ извлечения цинка из вторичного сырья, включающий в себя процесс прямого взаимодействия цинка с катионообменными экстрагентами (карбоновые кислоты или алкилфосфорные кислоты), при котором образующиеся металлоорганические комплексы растворяются в органической фазе, примеси удаляются при промывке экстракта водой или раствором щелочи, реэкстракцию проводят растворами МК с получением соответствующих солей.

Для увеличения скорости растворения урансодержащих материалов и упрощения процесса был предложен способ извлечения урана из отработанного ядерного топлива путем растворения металлического урана или его сплава в неводном растворителе в присутствии окислителя и осаждением непосредственно из неводного раствора. Растворение проводят в системе ТБФ - ТГФ - Cl_2 . Осаждение проводят фторидом щелочного металла, аммония или раствором плавиковой кислоты [139].

Накопленный теоретический и практический материал, показывающий возможность осуществления взаимодействия металлов или их оксидов, содержащихся в рудных концентратах, с органическим растворителем и описание процессов, связанных с выделением металлов из природного и техногенного сырья с использованием реакций, протекающих в органических средах, обобщен и систематизирован А.М. Чекмаревым в монографии [140].

При всех преимуществах сольвопроцесса и отсутствии видимых трудностей его технического осуществления, масштабное его внедрение в технологии и производство сдерживается проблемой потерь неводного растворителя с твердой фазой. Основной из причин потерь является

образование устойчивых водно-органических эмульсий, стабилизированных мелкими (шламовыми) частицами руды. Было показано, что величина потерь существенно зависит от содержания твердого в системе. Так, при содержании твердого в пульпе до 30% они составляли порядка 30-50 г/т руды, затем резко возрастают при содержании 40-80% твердого и затем снижались до минимальных значений при содержании твердого более 85% [141]. Как показали результаты испытания разработанной в 1950-годы процесса экстракции урана из разбавленных рудных пульп, удовлетворительные результаты получали при экстракции из плотных пульп, содержащих не более 30% твердого вещества. Поэтому одним из направлений поиска снижения потерь неводного растворителя является проведение процесса из плотных пульп с максимальной величиной отношения Т:Ж, а в идеале при отсутствии водной фазы. Однако это может вызывать затруднения в диффузии неводного растворителя к рудным минералам и переносе продуктов реакции из твердой в жидкую фазу.

Другим направлением может быть поиск систем, в которых образование устойчивых эмульсий будет минимизировано. Авторы работы [142] показали, что это достигается при проведении процесса в системах с ПХЭ. Было показано, что оптимальными условиями для извлечения урана и молибдена из руды является 9-12%-ное содержание воды в системе. Эта масса воды заполняет поры и капилляры твердых частиц, выщелачивающий реагент из органического растворителя переходит в водную фазу и взаимодействует с извлекаемым минералом. Образовавшееся соединение диффундирует через водную фазу к поверхности раздела водной и органической фаз и затем экстрагируется. Эксперименты по выщелачиванию проводились путем введения выщелачивающих реагентов в пульпу на основе руды и раствора экстрагента в ПХЭ. Использование ПХЭ в качестве среды протекания процесса экстракционного выщелачивания рудных пульп с высоким содержанием твердого (оптимум достигался при Т:Ж = 1:5, 12%-ный по отношению к сухой массе руды расход воды и кислот- смеси серной и азотной) приводит к ликвидации межфазных взвесей и многократному ускорению разделения фаз.

Было отмечено, что в процессе перемешивания пульпы руда флокулируется с образованием глобул диаметром 1-2 мм. Особенно

отчетливо это проявляется при введении в систему ПАВ. В результате резко улучшаются показатели фильтруемости и сгущения таких суспензий, скорость которых возрастала в 20-30 раз по сравнению с водным выщелачиванием. Полученное преимущество обусловлено эффектом образования глобул мелкими и крупными частицами в фазе ПХЭ и использованием сухого измельчения. В результате противоточной промывки хвостовых кеков (класса +0.315 мм - 95%) на фильтре перхлорэтиленом (Т:Ж=1:0.6-0.8) степень извлечения неводного растворителя составила 98%, а потери экстрагента с рудой не превышали 50-120 г/т руды. Путем термической дистилляции была проведена глубокая регенерация ПХЭ из хвостовых кеков после неводного выщелачивания и промывки твердой фазы чистым ПХЭ. Независимо от типа руды и ее крупности было достигнуто количественное выделение ПХЭ в газовую фазу с остаточным его содержание в руде 10-50 г/т руды, что отвечает требованиям по предельно допустимым концентрациям ПХЭ в сбрасываемых в хвостохранилище продуктах [143].

Анализ литературных данных показывает ряд преимуществ сольвометаллургии по сравнению с традиционным гидрометаллургическим методом переработки сырья. Замена природы растворителя существенно увеличивает эффективность и селективность разделительных процессов с возможностью получения качественных химических концентратов. Технологический процесс может быть организован по замкнутому циклу с оборотом растворителя, причем отгонка органического растворителя часто намного эффективнее и экономичнее отгонки воды. Минимизируется объем кислотных стоков и сбросных вод. Поэтому, можно предположить, что изучение теоретических и практических основ процессов разложения исходного сырья с участием неводного растворителя приведет к интересным и полезным результатам и послужит основой создания принципиально новых способов переработки первичного и вторичного сырья.

2 Основные вещества и методики проведения экспериментов

Объектами исследования в настоящей работе являлись:

- ТМ Хибинского месторождения (Мурманская область). Концентрат получен в результате обогащения апатито-нефелиновых руд. В соответствие с технологической схемой, реализующейся на АНОФ-2 комбината «Апатит», из хвостов апатитовой флотации получают пенный продукт, содержащий эгирин, сфен и титаномагнетит, из которого после магнитной сепарации в слабом магнитном поле селективно выделяют титаномагнетитовый концентрат [126];

- экстракционная фосфорная кислота ОАО «Воскресенский НИУиФ», получаемая при сернокислотном разложении хибинского апатитового концентрата.

Исходные растворы МК различных концентраций готовили, используя хлороводородную кислоту (HCl), серную кислоту (H₂SO₄), ортофосфорную кислоту (H₃PO₄) марок ХЧ и дистиллированную воду. В качестве окислителя был использован раствор перекиси водорода, марки «А», 37%, ГОСТ 177-88.

В качестве экстрагентов использовали органические растворители:

- алифатические спирты отечественного производства: 1-пентанол, 3-метилбутанол-1, 1-гексанол, 1-гептанол, 1-октанол, 2-этилгексанол, 1-нонанол, 1-деканол квалификации «ч»,

- три-н-бутилфосфат импортного производства марки «Acros» с содержанием основного вещества 99+%, три-изо-бутилфосфат, ТУ 6-09-1443-76 отечественного производства,

- технический триалкиламин производства ЛПО «Алмаз» по ТУ 9886-81, содержащий не менее 87% третичных аминов.

В качестве разбавителя использовали жидкость «Escaid 100» - алифатический разбавитель, содержащий 20% ароматических соединений.

Основные физико-химические свойства использованных органических веществ представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Некоторые физико-химические органических реагентов

Экстрагент	Мол. масса	Плотность d, г/см ³	Динамич. вязкость η , 10 ⁻³ ·Па·с	Диэлект. проницаемость ϵ_{20}	Растворимость в воде, % мас.	Температура, °C	
						Твсп.	Ткип.
C _{n-5}	88.15	0.818 (20°C)	4.650 (15°C) 3.347 (25°C)	13.90	2.19 (25°C)	137.8	138.06
C _{i-5}	88.15	0.8105 – 0.809	3.692	14.7	2.67 (20°C)	52.0	132.0 – 128.5
C _{n-6}	102.1	0.8155	6.42 (20°C)	12.5 – 13.3	0.706(20°C)	69.0	157.47
C _{n-7}	116.20	0.8260(15°C)	-	12.10	0.09 (18°) 2.28 (100°)	81.0	176.30
C _{n-8}	130.23	0.826 (20°C) 0.822 (25°C)	10.64 (15°C) 6.125 (30°C)	10.34	0.0538 (25°C)	178.0	195.28
C _{i-8}	130.23	0.834 (20°C) 0.819 (25°C)	9.8 (15°C)	8.20	0.07	83.0	179.15
C _{n-9}	144.3	0.827	11.6	-	-	103.0	213.0
C _{n-10}	158.3	0.829	13.8	-	-	114.0	231.0
ТБФ	266.32	0.979	3.39	8.05	0.6 (20°C)	146.0	289.0
ТизоБФ	266.32	0.970	-	-	0.27 (25°C)	133.0	272.0
ТАА	354.2	0.805-0.826	-	-	0.8 (20°C)	>100	365.0

Для решения поставленных задач были использованы методы спектроскопии (инфракрасных спектров поглощения), рентгенофазового, микрографического, гранулометрического, минералогического, микронзондового анализов, а также методы атомно-адсорбционного и химического анализа. Для измерения удельной электропроводности растворов использован кондуктометр SevenEasyCond (Mettler Toledo Instruments (Shanghai) Co.Ltd.(China)) с пределом измерений от 0.01 мкОм⁻¹·см⁻¹ до 100 мОм⁻¹·см⁻¹ (погрешность измерений ± 0.01 мкОм⁻¹·см⁻¹), содержание воды в органической фазе определялось расчетным путем по уравнению материального баланса, содержание алифатического спирта в равновесной водной фазе – методом хромато-масс-спектрометрии с применением хромато-масс-спектрометра марки «SHIMADZU GCMS-QP 2010».

Лабораторные эксперименты по экстракционному извлечению МК проводили в делительных воронках при механическом встряхивании и комнатной температуре ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) в течение определенного времени. При изучении процессов взаимного растворения фаз в исследуемых системах спирт - МК - вода варьировали следующие параметры: температуру, время контакта фаз, состав водной и органической фаз, их соотношение. В качестве реэкстрагента использовали раствор 0.1-0.3 моль/л МК в деминерализованной воде, продолжительность контакта фаз при реэкстракции составляла 3-5 мин. Для определения растворимости экстрагента в равновесной водной фазе ее дополнительно фильтровали через плотный бумажный фильтр “зеленая лента” с целью удаления следов органической фазы, захваченной в результате механического уноса. При измерении физико-химических свойств экстрактов МК время расслаивания органической и водной смеси после смешения составляло 24 часа.

Анализ на содержание МК в растворе проводили как титриметрическим методом с помощью 0.1 н раствора NaOH, используя в качестве индикатора фенолфталеин/метиленовый оранжевый, так и измерением плотности раствора.

Концентрацию элементов в органической фазе рассчитывали по разности между их содержанием в водной фазе до и после экстракции.

Кинематическую вязкость органических растворов определяли с помощью капиллярного стеклянного вискозиметра марки ВПЖ-2 с внутренним диаметром капилляра 0.99-1.12 мм. Плотность водных и органических растворов измеряли с помощью набора ареометров АОИ-1 ГОСТ 18481-81 и методом гидростатического взвешивания.

Инфракрасные спектры поглощения (ИК) органических растворов записывали на спектрометре Specord M 80 в тонких пленках между стеклами KBr или CaF_2 в интервале $400\text{-}3800\text{ см}^{-1}$.

Разложение исходного сырья осуществляли в термостате в трехгорлой колбе с обратным холодильником и механическим перемешивании. Окислитель в реакционную смесь подавали капельно в непрерывном режиме с помощью микродозировющего перистальтического насоса Masterflex C/L HV-77120-62.

Лабораторные испытания в непрерывном режиме по очистке фосфорной кислоты из технологических растворов проводили на пилотной установке, представляющей собой лабораторный экстракционный каскад производства ИХТРЭМС КНЦ РАН (рисунок 2), включающий необходимое число экстракторов ящичного типа (“смесителей-отстойников”), микродозировочных насосов Masterflex Pump Controller и вспомогательного оборудования (приемные и расходные емкости, отстойник экстракта).



Рисунок 2 - Внешний вид установки для испытаний в непрерывном режиме - лабораторный каскад экстракторов смесительно-отстойного типа

Экстракторы лабораторного каскада имеют камеры смешения и отстоя объемом ~60 мл и ~400 мл соответственно, и выполнены из оргстекла и полиэтилена. Принцип работы аппарата следующий: экстрагент подается микродозировочным насосом через дозирующее устройство в предкамеру, где смешивается с водным раствором. Смесь перекачивается турбинной мешалкой-насосом в смесительную камеру, откуда образуемая эмульсия со средним размером капель 0.25-0.35 мм выливается в отстойную камеру. Все внутреннее пространство “ящика”, за исключением камеры смешения, образует отстойную камеру. Эмульсия, расслаиваясь, движется обратно в сторону смесительной камеры. Разделенные водная и органическая фазы самотеком покидают экстрактор: водная фаза - через гидрозатвор, органическая - через свободный перелив. Граница раздела фаз контролируется через смотровое окно. Органическая фаза из экстракторов сливается в отстойник, который предназначен для удаления взвешенных

капель водной фазы. Из отстойника насыщенная органика (экстракт) подается насосом на промывку от примесей и далее на реэкстракцию.

3 Экстракция минеральных кислот из водных растворов одноатомными алифатическими спиртами

Данная глава посвящена:

- изучению основных физико-химических свойств (плотности, вязкости, удельной электропроводности) спиртовых экстрактов, содержащих МК;
- определению коэффициентов экстракции и степени перехода МК в неводный растворитель в зависимости от структуры неводного растворителя и природы МК;
- изучению взаимной растворимости компонентов в системе $\text{RON} - \text{МК} - \text{H}_2\text{O}$;
- изучению сольватных экстрагируемых комплексов разноосновных МК с неводными растворителями различной природы методами ИК-спектроскопии и определению механизма экстракции кислот;
- систематизации полученных данных и определению оптимальных условий выделения кислот для практического применения данного класса экстрагентов в гидро- и сольвометаллургических процессах.

3.1 Плотность, вязкость и удельная электропроводность спиртовых экстрактов, содержащих минеральную кислоту (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4)

Важнейшими физическими характеристиками органического вещества, обуславливающими его свойства и характер поведения в различных экстракционных процессах, являются плотность, вязкость и электропроводность. Изучение этих физических свойств алифатических спиртов необходимо для объяснения химизма процессов взаимодействия, протекающих в органическом растворителе в присутствии неорганической фазы, а также для расчетов аппаратуры и технологических режимов химических производств. Данные по физико-химическим свойствам спиртов и экстрактов с различной концентрацией МК представляют интерес в случае использования алифатических спиртов в качестве неводных растворителей для разложения твердых продуктов различного происхождения в сольвометаллургических процессах [140]. В этих условиях, когда

алифатические спирты становятся средой протекания химических реакций, совмещающих в одной стадии разрушение кристаллической решетки твердого тела, образование экстрагируемого комплекса металла и диффузию его в фазу неводного растворителя, особое значение приобретают такие физико-химические свойства растворителя, как плотность, вязкость и электропроводность, поскольку именно они наиболее сильно влияют на селективность сольвопроцесса, скорость диффузии образующихся комплексов и конечную степень извлечения целевого компонента. Однако данных по физико-химическим свойствам спиртов и экстрактов с различной концентрацией электролита в литературе недостаточно. Поэтому изучение основных свойств экстрактов алифатических спиртов являлось целью представленных исследований.

По своим физико-химическим свойствам алифатические спирты как органические растворители относятся к органическим веществам с высоким молекулярным весом, высокой температурой кипения, низкой плотностью и температурой вспышки, незначительной растворимостью в воде, уменьшающейся в водно-солевых растворах, а также средними значениями диэлектрической проницаемости и вязкости [144-146].

По классификации Бренстеда [146], основанной на величине значений диэлектрической проницаемости и кислотно-основной силе растворителя, высшие спирты относятся к амфипротонным растворителям, проявляющим как свойства кислот, так и свойства оснований. Они являются ионизирующими растворителями, способными растворять ионные и ковалентные соединения, при этом молекулы и ионы растворенного вещества в их растворе сильно сольватированы. По классификации Пирсона «жестких-мягких кислот и оснований» [145] спирты относятся к протонным «жестким» растворителям, сольватирующим мягкие ионы с образованием простых водородных связей; сами же они склонны к сильной ассоциации. По кислотно-основной классификации Льюиса [145], высшие спирты обладают смешанными донорно-акцепторными свойствами, донорная функция которых обеспечивается электронной парой атома кислорода ОН-группы, а акцепторная — водородным атомом этой группы. Вследствие сильной сольватирующей способности и способности спиртов к образованию водородных связей их относят к нивелирующим растворителям [147]. По

этой же причине спирты относятся к группе координирующих высокополярных растворителей, вступающих в сильное взаимодействие с растворенным веществом и проявляющих способность сольватировать не только катионы, но и анионы растворенных солей [145].

Кроме того, алифатические спирты, имеющие в своем строении одну ОН-группу, относятся по классификации растворителей в соответствии с их способностью к образованию водородных связей, ко второму классу. Сюда входят органические растворители, образующие двухмерную сетку Н-связей [145]. С этим связана склонность алифатических спиртов к самоассоциации с образованием устойчивых пространственных структур с ближней и дальней упорядоченностью [148, 149].

Таким образом, анализ литературных данных свидетельствует о таких особенностях алифатических спиртов, как высокая сольватирующая способность, проявление донорно-акцепторных свойств и способность образовывать водородные связи, склонность к ассоциации и самоассоциации.

Были измерены плотность, кинематическая вязкость и удельная электропроводность в экстрактах в системах алифатический спирт (C₅-C₁₀) – МК (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) – H₂O. Из перечисленных физических свойств электропроводность наиболее сильно зависит от изменений, протекающих в растворителе. Она тесно связана как с физическими свойствами растворителя (плотность, вязкость), так и с реакциями взаимодействия растворенного вещества и растворителя (электролитическая диссоциация, либо ассоциация).

Уравнение Стокса (6), связывающее электропроводность органического растворителя с его вязкостью, зарядом и размером сольватированных ионов, показывает, что с изменением вязкости растворителя, а также заряда и радиуса сольватированного иона, электропроводность растворителя также должна существенно изменяться, что может свидетельствовать об образовании в органической фазе различных сольватов и ассоциатов [148, 149]:

$$\lambda_1^0 = \frac{Z_i \cdot F^2}{6 \cdot \pi \cdot \mu_0 \cdot r_s}, \quad (1)$$

где λ_1^0 – эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного раствора;

Z_i и r_s – соответственно, заряд и радиус сольватированного иона;

F – число Фарадея;

μ_0 – вязкость растворителя.

Связь электропроводности раствора с концентрацией в нем электролита, показывает (уравнение 2), что рост значений удельной электропроводности может свидетельствовать о диссоциации экстрагируемого комплекса, приводящей к увеличению подвижности и проводимости ионов. Напротив, ассоциация экстрагируемых комплексов и растворителя будет приводить к уменьшению подвижности, проводимости ионов и падению значений удельной электропроводимости органического раствора [142, 143]:

$$\chi = \alpha \cdot c \cdot (\lambda_0^+ + \lambda_0^-), \quad (2)$$

где χ – удельная электропроводность;

α – степень диссоциации электролита;

c – концентрация электролита;

λ_0^+ и λ_0^- – подвижности или электрическая проводимость ионов.

Приготовление экстрактов МК состояло в механическом встряхивании определенных объемов водных растворов, содержащих различные количества МК, с индивидуальными спиртами без разбавителя в течение 3-5 мин. Температура экстракции и реэкстракции составляла $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Концентрация МК в экстрактах изменялась от 0.1 моль/л до предела насыщения каждого спирта, характеризующего емкость экстрагента, определенную экспериментальным путем (таблица 3).

Таблица 3 – Емкость одноатомных высокомолекулярных алифатических спиртов по отношению к минеральным кислотам

Спирт $C_{\text{МК}}, \text{ моль/л}$	$C_{\text{п-5}}$	$C_{\text{i-5}}$	$C_{\text{п-6}}$	$C_{\text{п-7}}$	$C_{\text{п-8}}$	$C_{\text{i-8}}$	$C_{\text{п-9}}$	$C_{\text{п-10}}$
C_{HCl}	5.05	4.66	7.20	5.63	4.93	4.13	4.49	3.66
$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	4.33	4.46	4.55	5.95	6.54	6.60	6.12	3.03
$C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$	5.74	6.37	6.92	6.80	4.67	7.45	3.94	3.39

Математическая обработка результатов исследования плотности спиртовых экстрактов позволила установить общее эмпирическое уравнение, отражающее зависимость плотности экстракта от содержания МК:

$$\rho_{\text{экстракта}} = \rho_{\text{спирта}} + a \cdot C_{\text{МК}}, \quad (3)$$

где $\rho_{\text{экстракта}}$ – плотность экстракта, г/см³;

$C_{\text{МК}}$ – концентрация минеральной кислоты в органической фазе, моль/л;

$\rho_{\text{спирта}}$ – плотность спирта;

a – коэффициент пропорциональности.

В таблице 4 указаны значения $\rho_{\text{спирта}}$ и коэффициента пропорциональности (a) уравнения (3) для каждого спиртового экстракта. Отмечается сходный характер зависимости плотности от содержания минеральной кислоты для этих систем. Коэффициент достоверности аппроксимации для всех уравнений составляет 99.0-99.9%.

Таблица 4 – Значения коэффициентов уравнения (3)

Спирт	$\rho_{\text{спирта}}$, г/см ³	Коэффициент пропорциональности, a		
		HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
C _{n-5}	0.826	0.030	0.071	0.063
C _{i-5}	0.811	0.032	0.083	0.065
C _{n-6}	0.822	0.026	0.071	0.061
C _{n-7}	0.826	0.026	0.066	0.064
C _{n-8}	0.826	0.026	0.066	0.061
C _{i-8}	0.834	0.028	0.059	0.055
C _{n-9}	0.827	0.027	0.066	0.066
C _{n-10}	0.829	0.024	0.071	0.060

Используя равновесные данные по межфазному распределению МК в процессах экстракции были получены зависимости вязкости и удельной электропроводности спиртовых экстрактов, в зависимости от содержания МК (рисунки 3-8, приложение II).

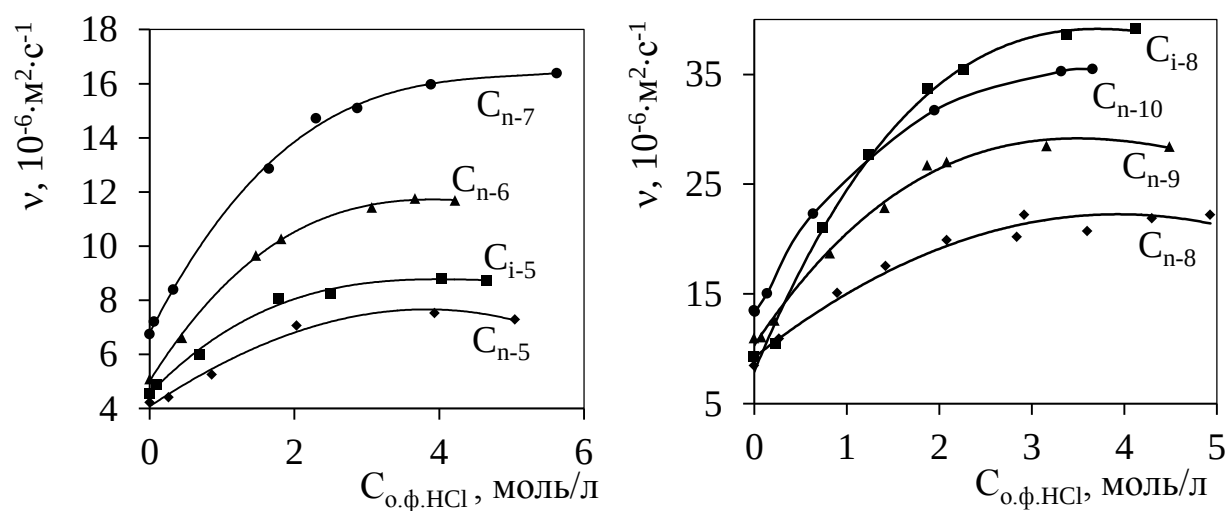


Рисунок 3 – Вязкость спиртовых экстрактов, содержащих HCl при $20\pm 1^\circ\text{C}$

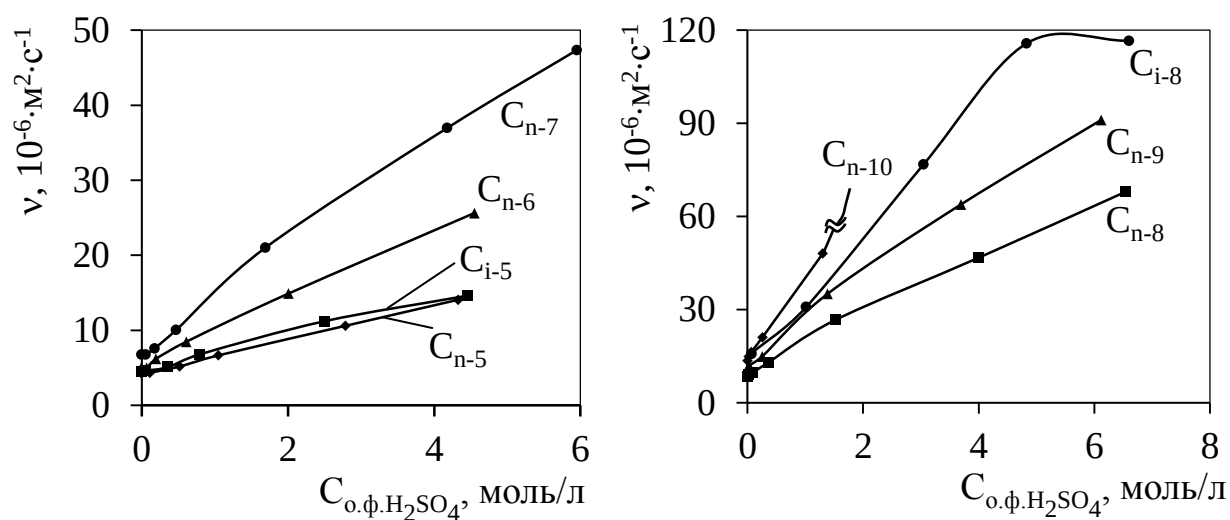


Рисунок 4 – Вязкость спиртовых экстрактов, содержащих H_2SO_4 при $20\pm 1^\circ\text{C}$

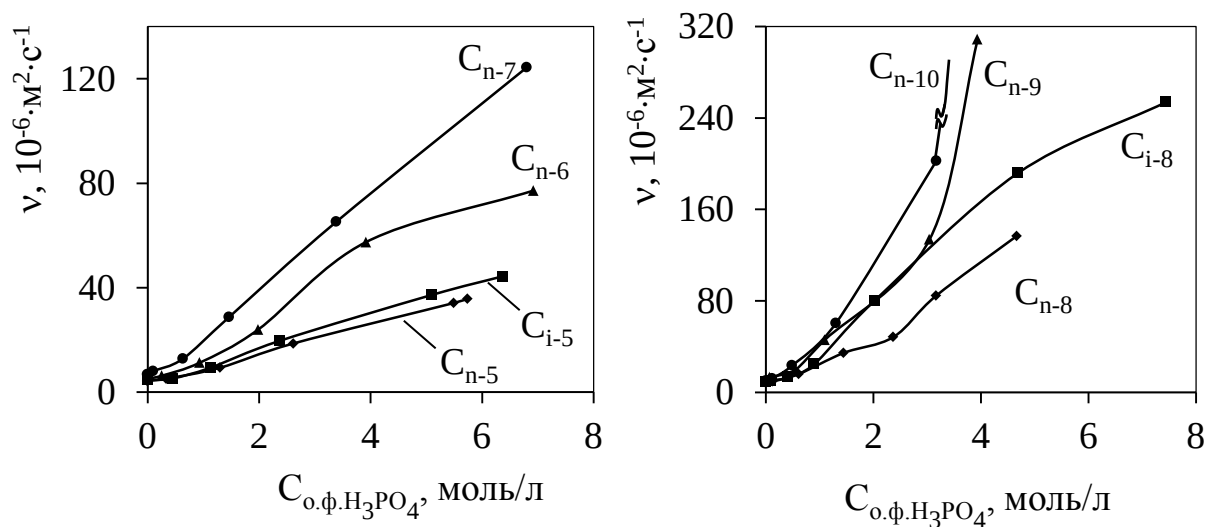


Рисунок 5 – Вязкость спиртовых экстрактов, содержащих H_3PO_4 при $20\pm 1^\circ\text{C}$

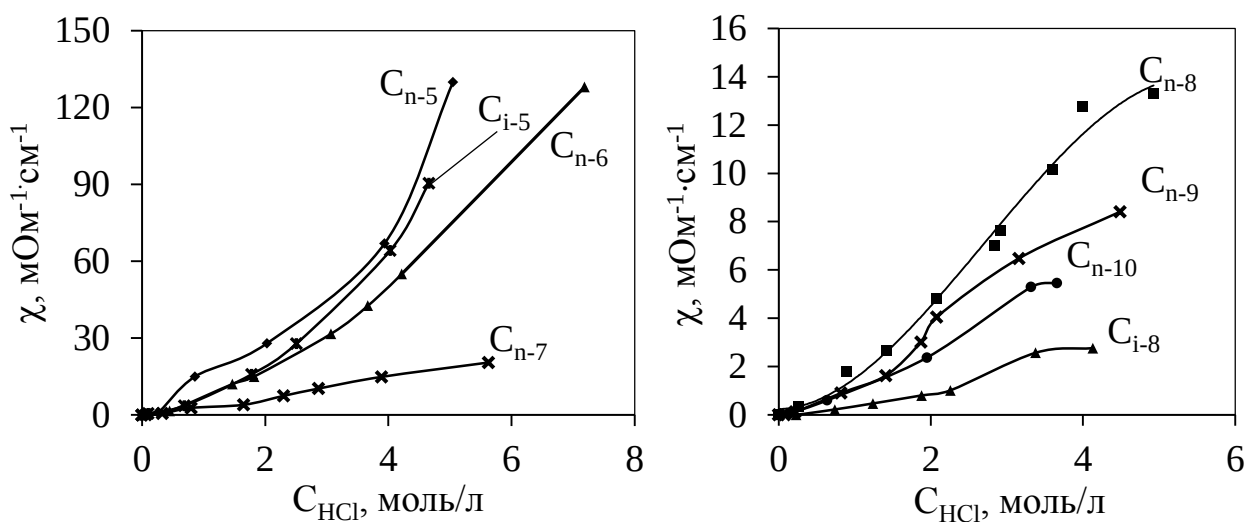


Рисунок 6 – Удельная электропроводность хлороводородных экстрактов

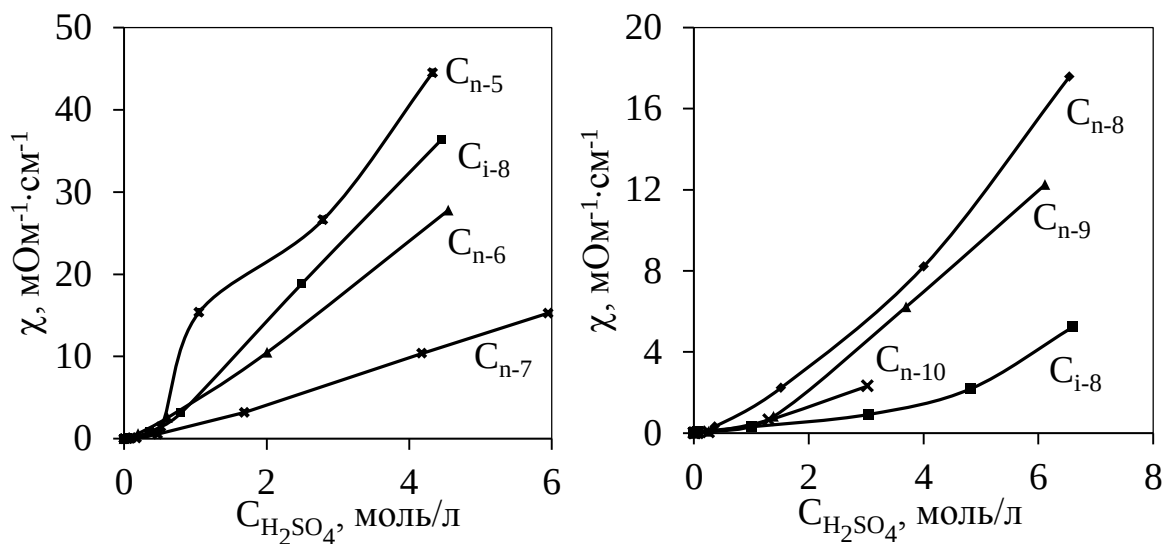


Рисунок 7 – Удельная электропроводность сернокислых экстрактов

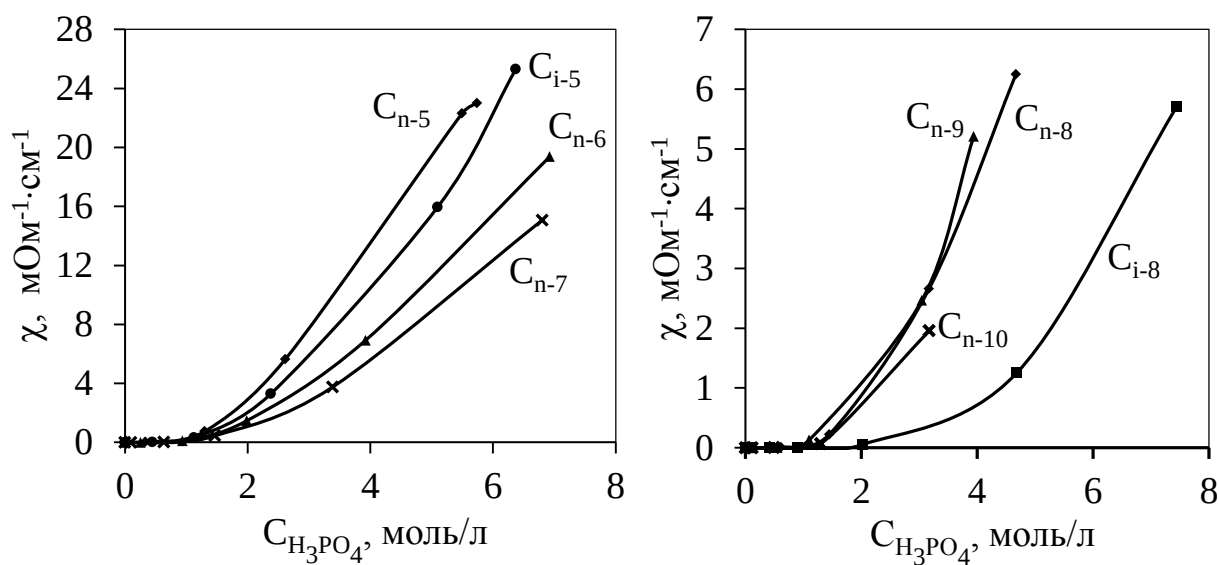


Рисунок 8 – Удельная электропроводность фосфорнокислых экстрактов

Полученные результаты изученных величин (ρ , η и χ) спиртовых растворов, содержащих различное количество МК, можно интерпретировать следующим образом.

Из представленных на рисунках 3-5 данных видно, что вязкость экстрактов алифатических спиртов с линейной структурой углеводородного радикала, содержащих МК, уменьшается в следующей последовательности: $C_{n-10} > C_{n-9} > C_{n-8} > C_{n-7} > C_{n-6} > C_{n-5}$ (рисунки 3-5). При одинаковом химическом составе и молекулярном весе вязкость спиртов с разветвленной структурой выше вязкости спиртов с линейной структурой радикала ($\eta(C_{i-5}) > \eta(C_{n-5})$, $\eta(C_{i-8}) > \eta(C_{n-8})$). Это объясняется тем, что линейные макромолекулы высших спиртов могут достигать высокой степени ориентации относительно друг друга и иметь большую плотность упаковки, что приводит к возникновению многочисленных межмолекулярных связей с высокой суммарной энергией. В ряду кислот $HCl - H_2SO_4 - H_3PO_4$, т.е. с увеличением основности кислоты наблюдается рост показателей, как плотности, так и вязкости для одного класса экстрагента, что связано с ростом степени структурированности раствора.

Вид изотерм удельной электропроводности экстрактов рассмотренных систем определяется, прежде всего, изменением вязкости растворов, концентрацией электролита (или ионной силой растворов), степенью диссоциации кислоты при сольватации молекулами спирта и диэлектрической проницаемостью растворителя, уменьшение значений которой приводит к снижению поляризуемости молекул экстрагента.

Из представленных в приложении I и на рисунках 6-8 данных следует, что удельная электропроводность зависит от степени диссоциации МК и в системе $RON - H_3PO_4 - H_2O$ существенно ниже, чем в системах $RON - HCl - H_2O$ и $RON - H_2SO_4 - H_2O$. Это означает, что фосфорная кислота находится в недиссоциированном или слабо диссоциированном виде.

Резкий рост удельной электропроводности на всем интервале концентраций рассмотренных МК особенно ярко выражен для спиртов с низкой молекулярной массой. Для спиртов RON с длиной углеводородного радикала $R > C_8$ зависимость имеет монотонно выпуклый характер в случае хлороводородной кислоты и монотонно вогнутый в случае серной и фосфорной кислот. Анализ полученных экспериментальных данных

показывает, что рост удельной электропроводности спиртовых экстрактов в области малых содержаний МК, характеризующейся высокой концентрацией свободных молекул, связан с протекающими процессами диссоциации растворенного вещества за счет сольватации молекулами спирта катионов и анионов электролита из-за выраженной донорно-акцепторной способности спиртов [146]. Это приводит к росту доли заряженных частиц в органическом растворе. Поскольку плотность и вязкость в этом концентрационном интервале еще не достаточно высоки, ионы обладают достаточно высокой подвижностью, что определяет рост удельной электропроводности раствора для выбранного ряда спиртов.

При более высоких концентрациях МК в спиртах ROH ($R > 8$) при $C_{\text{МК}} = 3\text{-}5$ моль/л доля свободных молекул растворителя уменьшается, процесс диссоциации затрудняется, и начинают преобладать процессы агрегации и ассоциации молекул растворителя и растворенного соединения. Это приводит к снижению доли заряженных частиц в объеме органического растворителя, а увеличение плотности и вязкости экстрактов в этом интервале концентрации МК вызывает снижение их подвижности и миграции, что вызывает замедление роста удельной электропроводности. С увеличением содержания МК в спиртовых экстрактах $C_{\text{п-5}}$ - $C_{\text{п-7}}$ рост вязкости и плотности насыщенных спиртовых экстрактов незначителен, при этом усиливаются процессы диссоциации и скорости миграции ионов и наблюдается дальнейший рост удельной электропроводности.

Изучение плотности, вязкости и удельной электропроводности экстрактов МК одноатомных алифатических спиртов показало, что установленные зависимости этих свойств от строения и структуры алифатического спирта и от концентрации в экстрактах электролита совпадают с основными закономерностями теории неводных растворителей, описанными в литературе [150, 151] и свидетельствуют о том, что с ростом содержания МК в экстрактах, в силу преобладающих процессов агрегации компонентов неводного раствора, преобладают реакции образования слабодиссоциированных ассоциатов [152, 153].

3.2 Экстракция минеральных кислот алифатическими спиртами

В данной части приведены результаты изучения экстракции хлороводородной, серной и фосфорной кислот высокомолекулярными

одноатомными алифатическими спиртами гомологического ряда ROH ($R=C_5-C_{10}$), включая стерические изомеры по структуре углеводородного радикала и положению функциональной группы в широком диапазоне концентраций кислоты. Полученные на модельных растворах данные по равновесному распределению МК в экстракционной системе МК-ROH- H_2O ($R=C_5-C_{10}$) и основные экстракционные характеристики ($D_{МК}$ и $E_{МК}$) представлены на рисунках 9-11 и в приложениях II-IV.

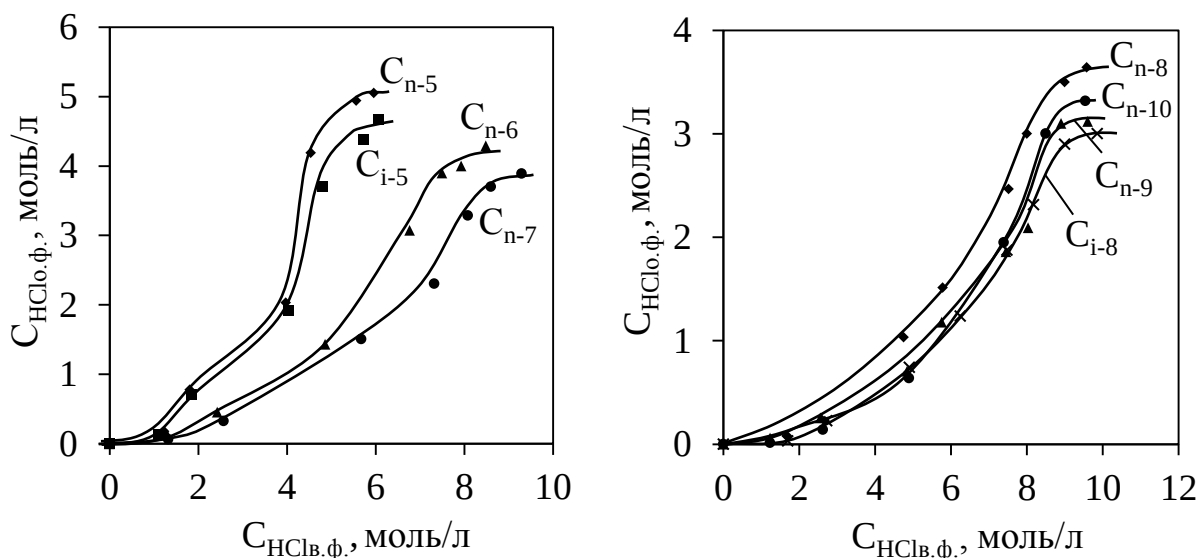


Рисунок 9 – Изотерма экстракции HCl алифатическими спиртами

Как видно из рисунка 9, изотерма экстракции хлороводородной кислоты для алифатических спиртов имеет вогнутую форму и характеризуется наличием нескольких концентрационных областей: для 1-пентанола и 3-метилбутанол-1 - области незначительной экстракции хлороводородной кислоты ($C_{HCl}=1.7-3.8$ моль/л), переходной области ($C_{HCl}=3.8-4.6$ моль/л) и области максимальной ее экстракции ($C_{HCl}=4.6-10.0$ моль/л). Для спиртов с длиной углеводородного радикала > 6 изотерма также характеризуется наличием двух концентрационных областей: области незначительной концентрации ($C_{HCl}=1.7-5.0$ моль/л) и области максимальной ее экстракции ($C_{HCl}=5.0-8.6$ моль/л). Результаты анализа зависимости коэффициента распределения от концентрации хлороводородной кислоты показывает, что до содержания хлороводородной кислоты менее 2 моль/л экстракция ее незначительна и значения коэффициентов распределения не превышают 0.1. С ростом концентрации HCl свыше 4-5 моль/л

эффективность экстракции кислоты повышается, значения D_{HCl} увеличиваются и составляют: для C_{n-5} и C_{i-5} $D_{HCl} = 0.5-1.0$, для C_{n-6} и C_{n-7} $D_{HCl} = 0.3-0.5$, для остальных спиртов $D_{HCl} = 0.15-0.3$ (приложение II).

Областью эффективной экстракции серной кислоты спиртами ряда C_5 - C_7 можно считать концентрацию кислоты свыше 4 моль/л, для спиртов C_8 - C_{10} – свыше 6 моль/л (рисунок 10). С увеличением равновесной концентрации серной кислоты в водной фазе коэффициенты распределения возрастают от 0.01 до 0.65 в зависимости от структуры и строения алифатического спирта (приложение III).

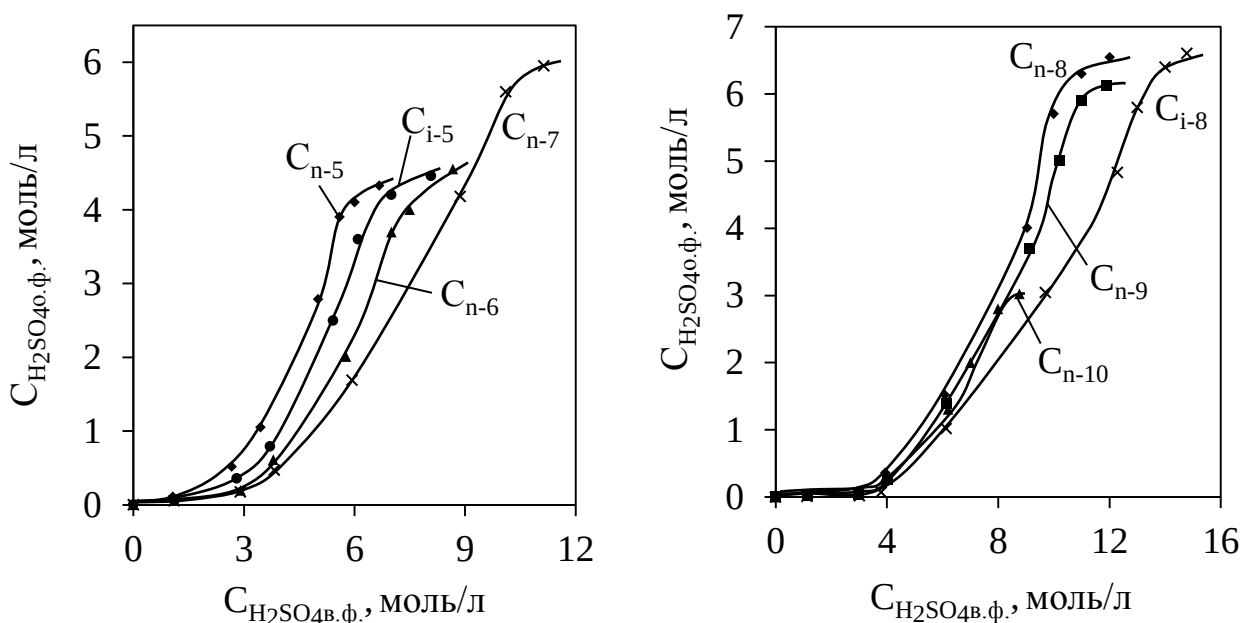


Рисунок 10 – Изотермы экстракции H_2SO_4 алифатическими спиртами

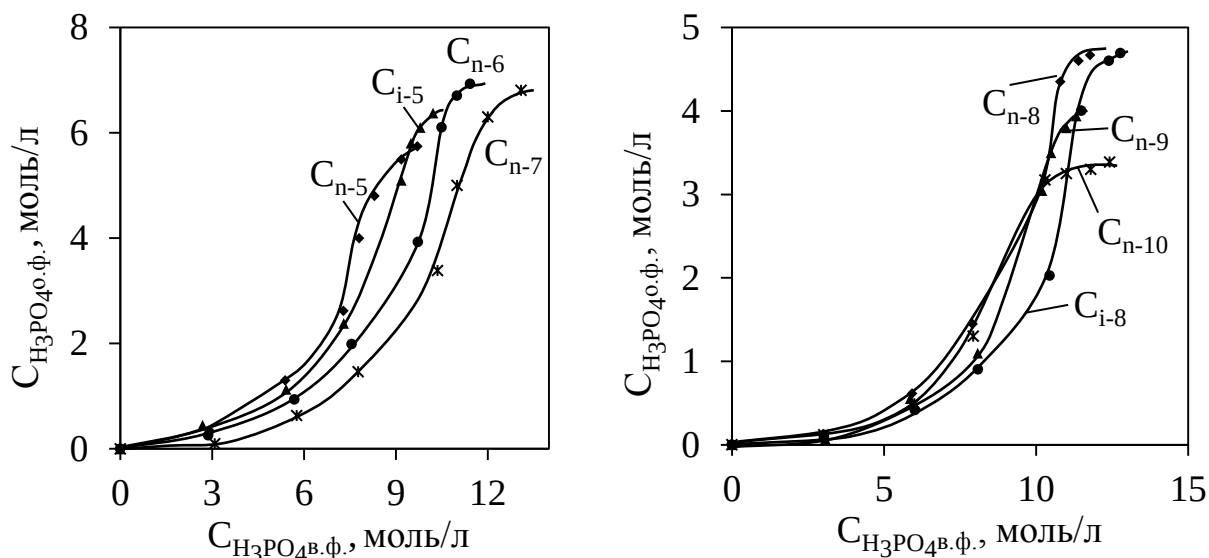
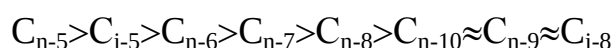


Рисунок 11 – Изотермы экстракции H_3PO_4 алифатическими спиртами

Экспериментальные данные по исследованию экстракции фосфорной кислоты алифатическими спиртами показывают, что с увеличением равновесной концентрации фосфорной кислоты в водной фазе, концентрация в органической фазе непрерывно возрастает (рисунк11). Для спиртов с длиной углеводородного радикала $R=C_5-C_7$ коэффициент распределения с увеличением концентрации H_3PO_4 изменялся в пределах 0.03-0.62, а извлечение, соответственно, от 8 до 43%. Максимальные значения D и E наблюдались вблизи границ полного смешения фаз (приложение IV). Для всех спиртов с ростом длины и разветвлении углеводородного радикала значения $D_{H_3PO_4}$ и $E_{H_3PO_4}$ уменьшались.

Сопоставление полученных данных по экстракции МК спиртами показывает, что влияние длины и пространственной изомерии углеводородного радикала спирта значительно: уменьшение его длины повышает экстракционную активность спиртов, а разветвление вследствие стерических затруднений – понижает. Это коррелирует со значениями диэлектрической проницаемостью спиртов, характеризующими степень их полярности, и совпадает с общими положениями теории экстракции о взаимосвязи длины углеводородного радикала, доступности функциональной группы из-за стерических эффектов и экстракционной способности экстрагента [154]. Ряд экстракционной способности спиртов по отношению к МК можно представить следующей убывающей последовательностью:



Необходимо отметить, что характерной особенностью полученных изотерм экстракции МК - отсутствие участков “плато”, которые обычно характеризуют область насыщения экстрагента (рисунок 9-11). При экстракции МК спиртами с ростом содержания кислоты наблюдается значительное увеличение равновесного объема органической фазы ($\Delta V_{o.f.}$), что приводит при высоких концентрациях кислоты к полному смешению фаз (приложение II-IV). Это явление может быть связано с возрастающей экстракцией МК, переходящей в органическую фазу в виде гидратосольвата, с повышенной растворимостью как спирта в воде, так и воды в спирте, а также может свидетельствовать об образовании в области высоких концентраций кислот молекул соответствующих сложных эфиров по реакции этерификации [148]. Установлены концентрационные границы для

изученных систем, результаты которых представлены в таблице 5. Для 2-этилгексанола-1 подобных превращений не наблюдалось, т.к. известно, что этерификационная способность спиртов сильно зависит не только от природы МК, но и от состава и строения углеводородного радикала спирта. Разветвленная углеводородная цепь заметно понижает предел превращения и начальную скорость реакции этерификации спирта.

Таблица 5 – Граничные концентрации МК, при которых происходит полное смешение фаз

Спирт C _{МК} , моль/л	C _{п-5}	C _{и-5}	C _{п-6}	C _{п-7}	C _{п-8}	C _{п-9}	C _{п-10}
C _{HCl}	10.14	9.43	-	-	-	-	-
C _{H2SO4}	8.29	8.54	9.93	12.47	13.71	13.64	9.81
C _{H3PO4}	11.82	12.29	13.94	14.63	13.31	12.54	12.85

С целью установления эффективности выбранных нейтральных экстрагентов по отношению к МК была изучена также реэкстракция кислот из насыщенных экстрактов. Методом насыщения получали экстракты с предельным содержанием МК. Из насыщенных по кислоте экстрактов была проведена последовательная ступенчатая реэкстракция водой и определена эффективность реэкстракции на каждой ступени. Полученные результаты представлены в таблицах 6-8. Остаточная концентрация минеральной кислоты в экстрактах составляла 0.1-0.2 моль/л.

Таблица 6 – Реэкстракция хлороводородной кислоты из хлороводородных экстрактов алифатических спиртов (V_О:V_В = 10:1, H₂O, t = 20±1°C)

C _{НClO.ф.} , моль/л Извлечение, %	№ ступени реэкстракции							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1-пентанол [HCl]_{исх.о.ф.} = 5.1 моль/л								
[HCl], моль/л	7.42	6.92	6.45	3.74	2.72	1.98	1.39	0.94
E _{HCl} , %	40.22	22.36	16.38	7.76	4.77	2.83	1.92	1.22
3-метилбутанол-1 [HCl]_{исх.о.ф.} = 4.7 моль/л								
[HCl], моль/л	6.76	6.38	5.66	5.63	3.47	2.72	1.98	1.39
E _{HCl} , %	39.78	22.35	15.51	7.81	5.18	3.07	2.08	1.32
1-гексанол [HCl]_{исх.о.ф.} = 7.2 моль/л								
[HCl], моль/л	9.41	8.28	6.89	5.70	4.63	3.72	2.76	2.15
E _{HCl} , %	35.79	28.15	13.19	8.47	5.45	3.59	2.48	1.51

1-гептанол $[HCl]_{исх.о.ф.} = 6.1$ моль/л								
$[HCl]$, моль/л	9.75	8.21	6.61	5.27	4.05	2.83	1.76	0.83
E_{HCl} , %	30.49	23.64	16.44	11.28	7.19	5.18	2.88	1.20
1-октанол $[HCl]_{исх.о.ф.} = 5.1$ моль/л								
$[HCl]$, моль/л	9.64	7.82	6.09	4.41	2.16	1.61	1.17	0.36
E_{HCl} , %	30.76	25.18	18.95	12.70	5.57	3.67	2.60	0.72
2-этилгексанол-1 $[HCl]_{исх.о.ф.} = 4.3$ моль/л								
$[HCl]$, моль/л	8.77	7.19	5.75	4.13	2.48	0.83	0.08	0.02
E_{HCl} , %	35.89	26.49	16.66	10.01	5.35	1.61	0.15	0.03
1-нонанол $[HCl]_{исх.о.ф.} = 4.5$ моль/л								
$[HCl]$, моль/л	9.58	8.10	5.70	4.13	2.68	1.65	0.40	0.03
E_{HCl} , %	32.25	27.92	16.49	10.23	5.97	3.03	0.67	0.04
1-деканол $[HCl]_{исх.о.ф.} = 3.7$ моль/л								
$[HCl]$, моль/л	7.48	6.89	5.64	2.41	1.12	0.27	0.14	0.01
E_{HCl} , %	35.79	28.29	19.78	6.81	2.88	0.57	0.29	0.03

Таблица 7 – Реэкстракция серной кислоты из сернокислых экстрактов алифатических спиртов ($V_O:V_B = 1:1$, H_2O , $t = 20 \pm 1^\circ C$)

$C_{H_2SO_4.о.ф.}$, моль/л Извлечение, %	№ ступени реэкстракции					
	1	2	3	4	5	6
1-пентанол $[H_2SO_4]_{исх.о.ф.} = 4.33$ моль/л						
$[H_2SO_4]$, моль/л	2.91	0.25	0.085	0.057	0.038	0.019
$E_{H_2SO_4}$, %	93.11	4.07	1.15	0.71	0.45	0.21
3-метилбутанол-1 $[H_2SO_4]_{исх.о.ф.} = 4.15$ моль/л						
$[H_2SO_4]$, моль/л	2.61	0.18	0.065	0.032	0.023	0.009
$E_{H_2SO_4}$, %	93.69	3.86	1.14	0.52	0.35	0.13
1-гексанол $[H_2SO_4]_{исх.о.ф.} = 4.55$ моль/л						
$[H_2SO_4]$, моль/л	3.15	0.22	0.08	0.062	0.037	0.019
$E_{H_2SO_4}$, %	93.75	3.15	1.15	0.81	0.46	0.23
1-гептанол $[H_2SO_4]_{исх.о.ф.} = 5.95$ моль/л						
$[H_2SO_4]$, моль/л	4.11	0.32	0.10	0.062	0.037	0.019
$E_{H_2SO_4}$, %	93.51	3.58	1.10	0.62	0.35	0.18
1-октанол $[H_2SO_4]_{исх.о.ф.} = 6.54$ моль/л						
$[H_2SO_4]$, моль/л	4.59	0.26	0.10	0.072	0.027	0.012
$E_{H_2SO_4}$, %	94.99	2.64	1.02	0.71	0.23	0.11
2-этилгексанол-1 $[H_2SO_4]_{исх.о.ф.} = 6.60$ моль/л						
$[H_2SO_4]$, моль/л	4.47	0.36	0.26	0.10	0.057	0.033
$E_{H_2SO_4}$, %	91.62	3.64	2.53	1.00	0.50	0.28
1-нонанол $[H_2SO_4]_{исх.о.ф.} = 6.12$ моль/л						
$[H_2SO_4]$, моль/л	4.24	0.36	0.10	0.067	0.029	0.015
$E_{H_2SO_4}$, %	93.62	3.93	1.09	0.70	0.25	0.12
1-деканол $[H_2SO_4]_{исх.о.ф.} = 3.03$ моль/л						
$[H_2SO_4]$, моль/л	2.07	0.16	0.091	0.057	0.018	0.01
$E_{H_2SO_4}$, %	92.49	3.48	1.94	1.21	0.35	0.17

Таблица 8 – Реэкстракция фосфорной кислоты из экстрактов алифатических спиртов ($V_O:V_B=1:1$, H_2O , $t=20 \pm 1^\circ C$)

C _{H3PO4} , о.ф. Извлечение, %	№ ступени рекстракции				
	1	2	3	4	5
1-пентанол [H₃PO₄]_{исх.о.ф.} = 5.74 моль/л					
[H ₃ PO ₄], моль/л	3.73	0.27	0.02	0.02	0.01
E _{H3PO4} , %	97.47	2.31	0.07	0.04	0.01
3-метилбутанол-1 [H₃PO₄]_{исх.о.ф.} = 6.37 моль/л					
[H ₃ PO ₄], моль/л	4.12	0.28	0.02	0.02	0.01
E _{H3PO4} , %	97.18	2.17	0.15	0.12	0.09
1-гексанол [H₃PO₄]_{исх.о.ф.} = 6.92 моль/л					
[H ₃ PO ₄], моль/л	4.56	0.30	0.02	0.02	-
E _{H3PO4} , %	97.38	2.4	0.14	0.07	-
1-гептанол [H₃PO₄]_{исх.о.ф.} = 6.8 моль/л					
[H ₃ PO ₄], моль/л	4.55	0.24	0.02	0.01	0.01
E _{H3PO4} , %	97.36	1.90	0.09	0.08	0.08
1-октанол [H₃PO₄]_{исх.о.ф.} = 4.7 моль/л					
[H ₃ PO ₄], моль/л	4.22	0.08	0.01	0.01	0.01
E _{H3PO4} , %	97.34	1.97	0.85	0.25	0.20
2-этилгексанол-1 [H₃PO₄]_{исх.о.ф.} = 7.45 моль/л					
[H ₃ PO ₄], моль/л	4.85	0.28	0.03	0.02	0.01
E _{H3PO4} , %	97.64	1.75	0.20	0.10	0.05
1-нонанол [H₃PO₄]_{исх.о.ф.} = 3.43 моль/л					
[H ₃ PO ₄], моль/л	3.11	0.10	0.02	0.01	0.01
E _{H3PO4} , %	97.56	2.05	0.24	0.10	0.05
1-деканол [H₃PO₄]_{исх.о.ф.} = 3.39 моль/л					
[H ₃ PO ₄], моль/л	2.81	0.20	0.02	0.01	0.01
E _{H3PO4} , %	96.64	2.92	0.28	0.15	0.12

Из представленных данных следует, что за 4-5 ступеней рекстракции при соотношении V_О:V_В = 1:1 серная и фосфорная кислоты практически полностью извлекается из экстрактов водой, причем в большей степени на первой ступени рекстракции, эффективность которой составляет более 90% с получением концентрированных по кислоте растворов, содержащих в зависимости от природы спирта 2.07 - 4.59 моль/л H₂SO₄ и 2.81-4.85 моль/л H₃PO₄ (таблица 7, 8). С целью возможности получения более концентрированных рекстрактов из насыщенных по HCl спиртовых экстрактов была проведена последовательная ступенчатая рекстракция водой при О:В = 10:1. Результаты, представленные в таблице 6 показали, что хлороводородная кислота легко рекстрагируется небольшим количеством рекстрагента с получением концентрированных по кислоте растворов (6.8 – 9.8 моль/л HCl).

В целом на стадии рекстракции процессы десольватации и гидратации кислоты имеют аналогичный характер для всех рассмотренных спиртов. МК

экстрагируется спиртами C_5 - C_7 с большими гидратными числами, вследствие этого при реэкстракции из данных экстрактов происходит разбавление реэкстрактов [155].

Проведенные эксперименты показали, что 4-х кратная промывка экстрактов водой при соотношения $V_O:V_B = 1:3$ приводит к полной реэкстракции кислоты из органической фазы и регенерации алифатических спиртов с возможностью их повторного использования (рисунок 12).

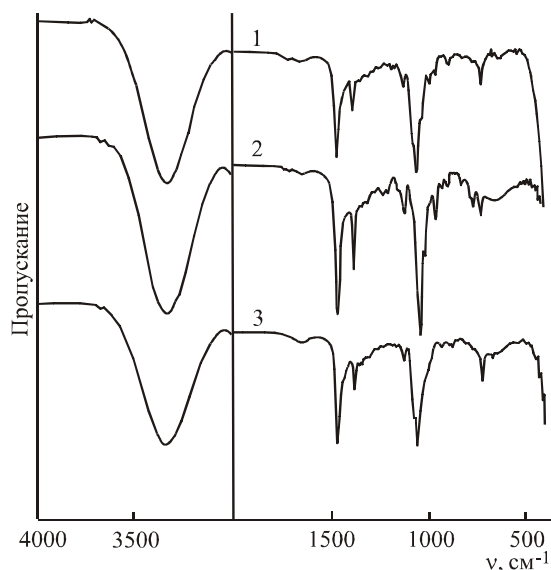


Рисунок 12 – ИК-спектры отмытых спиртов:

1 – 1-октанол; 2 – 2-этилгексанол-1; 3 – 1-деканол

Таким образом, проведенный анализ результатов межфазного распределения МК с алифатическими спиртами показал существенные отличия экстракционных зависимостей для сильных кислот (хлороводородная, серная) и слабой кислоты (фосфорной) [153, 156-158]. В ряду $HCl > H_2SO_4 > H_3PO_4$ эффективность экстракции кислот спиртами падает с увеличением константы кислотности кислоты. Это может иметь практическое значение при разделении кислот разной природы из отработанных растворов.

3.3 Влияние основных технологических параметров на показатели экстракции минеральных кислот алифатическими спиртами

В данной части на примере экстракции МК 1-октанолом было изучено влияние основных параметров процесса экстракции (температуры, соотношения объемов водной и органической фаз и продолжительности их контакта) на коэффициент распределения минеральных кислот (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4) и степень извлечения их в экстракт.

Результаты показали, что увеличение времени контакта взаимодействующих фаз от 2 до 10 минут вызывает незначительный (1.1-1.5%) рост величины коэффициента распределения (D) и степени извлечения (E , %) фосфорной кислоты в 1-октанольный экстракт. Это может свидетельствовать о достаточно быстрой кинетике экстракции H_3PO_4 1-октанолом, определяющейся как реакцией образования экстрагируемых комплексов, так и их диффузией в органическую фазу [154]. Поэтому для установления равновесия достаточно 2-3 минутной продолжительности контакта фаз (таблица 9).

Таблица 9 – Кинетика экстракции фосфорной кислоты 1-октанолом ($V_o:V_B=1:1$, $t=20\pm 1^\circ\text{C}$)

τ , мин.	$C_{\text{H}_3\text{PO}_4\text{ИСХ.}}$, моль/л	$C_{\text{H}_3\text{PO}_4\text{в.ф.}}$, моль/л	$C_{\text{H}_3\text{PO}_4\text{о.ф.}}$, моль/л	$D_{\text{H}_3\text{PO}_4}$	E , %
2	10.44	9.50	2.36	0.248	19.90
5	10.10	9.05	2.25	0.248	19.91
7	10.44	9.46	2.36	0.249	19.98
10	10.44	9.28	2.34	0.252	20.12

Аналогичные результаты были получены и при исследовании кинетики процесса экстракции серной кислоты 1-октанолом. При увеличении времени контакта фаз от 2 до 5 минут степень извлечения серной кислоты возрастала всего лишь от 20.1 до 20.5%.

Изучение влияния температуры на показатели экстракции хлороводородной, серной и фосфорной кислот (коэффициента распределения и степени извлечения) 1-октанолом проводили при экстракции $V_o:V_B=1:1$ (в случае серной кислоты соотношение объемов фаз составляло $V_o:V_B=1:2$). Предварительно растворы кислоты и экстрагент нагревали и

термостатировали при температуре $t = 20, 30, 50$ и 70°C . Результаты представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Зависимость коэффициента распределения ($D_{\text{МК}}$) и степени извлечения ($E_{\text{МК}}$) при экстракции МК 1-октанолом от температуры

Температура, $^{\circ}\text{C}$	$\text{C}_{\text{HCl}_{\text{исх}}}=7.77\text{моль/л}$		$\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{исх}}}=6.18\text{моль/л}$		$\text{C}_{\text{H}_3\text{PO}_4_{\text{исх}}}=10.44\text{моль/л}$	
	D	E, %	D	E, %	D	E, %
20	0.279	21.81	0.202	16.82	0.239	19.27
30	0.288	22.33	0.272	21.39	0.255	20.31
50	0.246	19.73	0.171	14.55	0.225	18.36
70	0.209	17.26	0.132	11.66	0.205	17.03

Как следует из полученных данных, зависимость $D_{\text{МК}}$ от температуры при экстракции 1-октанолом в интервале $20-70^{\circ}\text{C}$ носит экстремальный характер. С ростом температуры от 20 до 30°C происходит незначительное увеличение значений D и E кислоты, что можно связать с ростом скорости образования экстрагируемых комплексов МК. В дальнейшем, уменьшение этих значений, при температурах $30-70^{\circ}\text{C}$, связано с преобладанием процессов диссоциации экстрагируемых комплексов в органической фазе, которые усиливаются, как известно, при повышении температуры [159]. В качестве оптимальной для проведения процесса можно рекомендовать температуру $20-30^{\circ}\text{C}$, при которой коэффициент распределения и степень извлечения кислоты имеют максимальные значения.

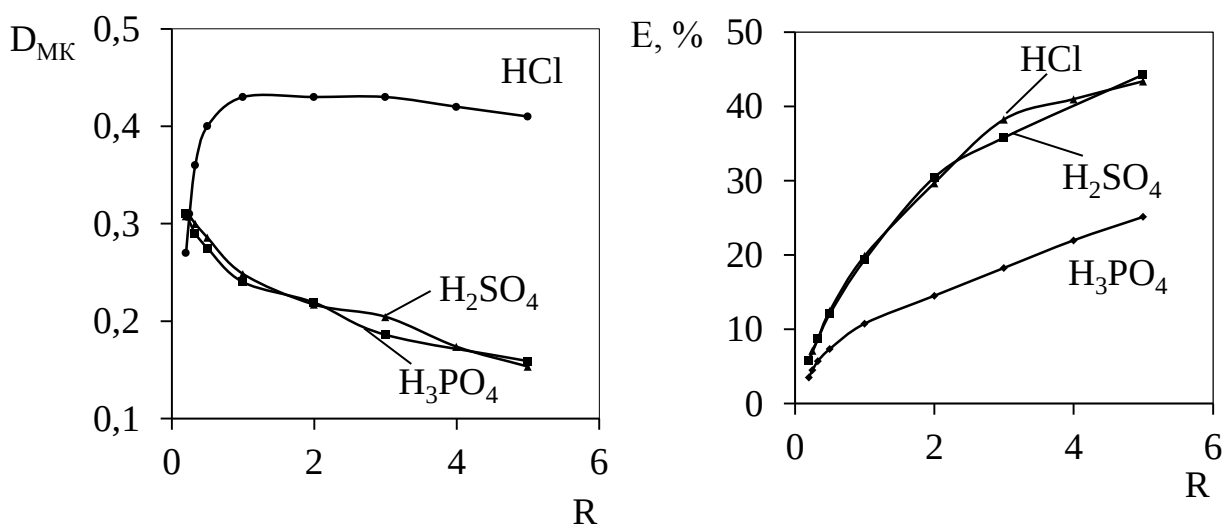


Рисунок 13 – Зависимость D_{MK} и E_{MK} от отношения объемов фаз при экстракции 1-октанолом

($C_{HCl_{исх}} = 9.75$ моль/л, $C_{H_2SO_4_{исх}} = 6.18$ моль/л, $C_{H_3PO_4_{исх}} = 9.9$ моль/л)

Изучение влияния отношения объемов водной и органической фаз $V_o:V_v = R$ на коэффициент распределения МК показывает, что увеличение соотношения объемов фаз R до 1 приводит к росту коэффициентов распределения HCl, при $R > 1$ изменение значений D_{HCl} незначительно, кривая зависимости выходит на пологий участок. Значения D_{MK} для серной и фосфорной кислот во всем интервале изменения R убывают. Степень извлечения для всех кислот с увеличением R возрастает, более существенно до 45% для HCl и H_2SO_4 (рисунок 13). Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что на практике наиболее рационально использовать соотношение органической и водной фаз в интервале $V_o:V_v = 3-4:1$, так как более высокие значения R будут приводить к необоснованно повышенным затратам экстрагента и увеличению размеров экстракционного оборудования при незначительном росте степени извлечения кислоты.

3.4 Изучение взаимной растворимости фаз в экстракционных системах RON ($R = C_5-C_{10}$) – МК (HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4) – H_2O

В данной части работы представлены результаты исследования растворимости одноатомных алифатических спиртов гомологического ряда RON ($R = C_5-C_{10}$) в водных растворах МК в области концентраций от 0.1 моль/л до граничных концентраций МК (таблица 6), сведения о которых в литературе малочисленны [160]. Приведены данные по количеству воды,

перешедшей в экстракт, с учетом как ее физической растворимости в спирте, так и в составе экстрагируемых комплексов. Равновесие в системе $\text{RON-HCl-H}_2\text{O}$ изучалось в температурном интервале $(20-90)\pm 1^\circ\text{C}$, рассматривалось влияние соотношения объемов фаз при экстракции и влияние солей металлов (NaCl , CaCl_2 , CuCl_2 , FeCl_3) на показатели экстракции и взаимную растворимость фаз. Системы $\text{RON-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{RON-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ изучались только при температуре $20\pm 1^\circ\text{C}$ и при $V_0:V_B = 1:1$.

Как было отмечено в литературном обзоре, взаимная растворимость органических соединений и воды определяется взаимосвязью основных факторов, отражающих свойства молекул органического растворителя, таких, как молекулярный вес и геометрия молекул органического вещества. Порядок влияния этих факторов по вкладу, вносимому в растворимость, для каждой группы экстрагентов различен.

Экспериментальные данные о взаимной растворимости изученных спиртов и воды, представленные в таблице 11, показывают, что растворимость спиртов зависит от длины углеводородного радикала и с ростом последней взаимная растворимость фаз закономерно уменьшается. В ряду изомеров по структуре углеводородного радикала (1-пентанол и 3-метилбутанол-1, 1-октанол и 2-этилгексанол-1) проявляется влияние геометрии молекулы спирта на взаимную растворимость. При одинаковом молекулярном весе изомеров растворимость их в воде уменьшается с увеличением длины основного углеводородного радикала, но при этом содержание воды в спирте увеличивается, что коррелирует с экстракционной способностью изомеров спиртов по отношению к МК, экстрагирующихся по гидратно-сольватному механизму с переменными гидратными числами.

Таблица 11 – Взаимная растворимость фаз в системе вода – алифатический спирт ($V_0:V_B = 1:1$, $t = 20\pm 1^\circ\text{C}$)

Спирт	Растворимость при $20\pm 1^\circ\text{C}$, мас. %	
	спирта в воде	воды в спирте
1-пентанол	2.17	2.80
3-метилбутанол-1	2.83	2.67
1-гексанол	0.61	1.45
1-гептанол	0.14	0.60

1-октанол	0.045	0.54
2-этилгексанол-1	0.102	0.40
1-нонанол	0.011	0.24
1-деканол	0.0038	0.20

Согласно полученным данным, влияние длины углеводородного радикала спирта на его растворимость в водной фазе может быть выражено следующей убывающей последовательностью: $C_{i-5} > C_{n-5} > C_{n-6} > C_{n-7} > C_{i-8} > C_{n-8} > C_{n-9} > C_{n-10}$. Растворимость воды в спиртах совпадает с рядом экстракционной способности данного класса экстрагентов по его отношению к МК.

Для изучения количественного описания веществ в рассматриваемых системах необходимо знание состояния МК их в водных растворах. Состояние сильных (хлороводородной и серной) и слабой (фосфорной) МК в водных растворах существенно отличается. Так, сильные кислоты в водных растворах характеризуются процессом полной диссоциации на протон и анионы с большими значениями энергии гидратации. Имеющаяся в растворе неидеальность учитывается изменением значений коэффициентов активности (таблица 12). При этом последние зависят, как от природы сильных кислот, так и от их концентрации в водных растворах вследствие увеличения электростатических взаимодействий ионов и уменьшения активности воды с ростом концентрации кислоты. Для слабых же кислот помимо процесса диссоциации в водных растворах характерна возможность самоассоциации с образованием димеров.

Таблица 12 - Коэффициенты активности растворов хлороводородной и серной кислот

С, моль/л H ₂ O	0.1	0.5	1.0	2.0	2.5	3.0	6.0	12.0	16
HCl	0.796	0.757	0.809	1.009	1.147	1.316	3.220	17.25	42.40
H ₂ SO ₄	0.266	0.156	0.132	0.128	0.133	0.142	0.257	0.770	1.30
H ₃ PO ₄	0.352	0.381	0.420	0.499	0.543	0.592	1.032	2.930	5.13

Экспериментальные данные по изучению растворимости спиртов в водных растворах МК при 20±1°C в зависимости от концентрации кислоты приведены на рисунках 14-16.

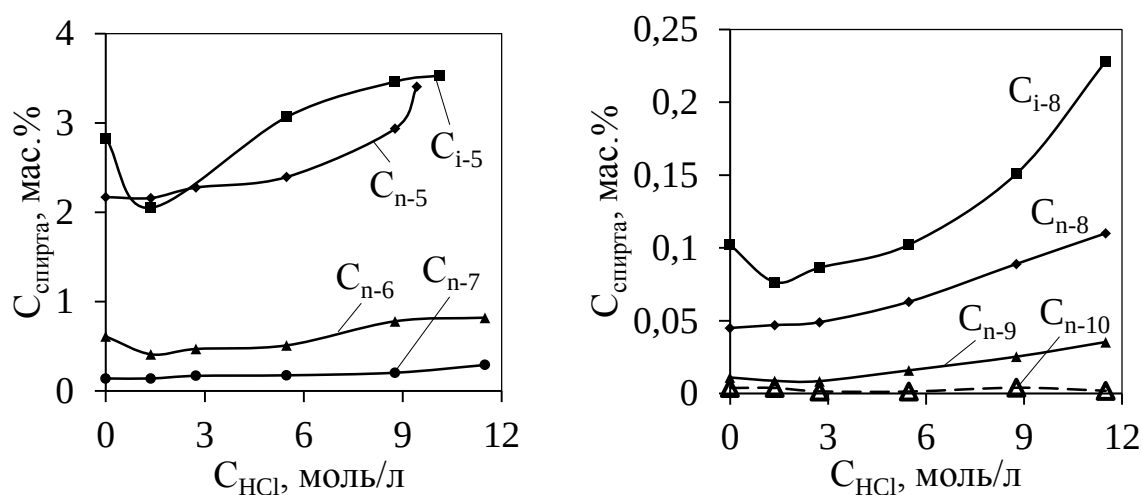


Рисунок 14 – Растворимость алифатических спиртов в водных растворах хлороводородной кислоты ($V_O:V_B = 1:1$, $t = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)

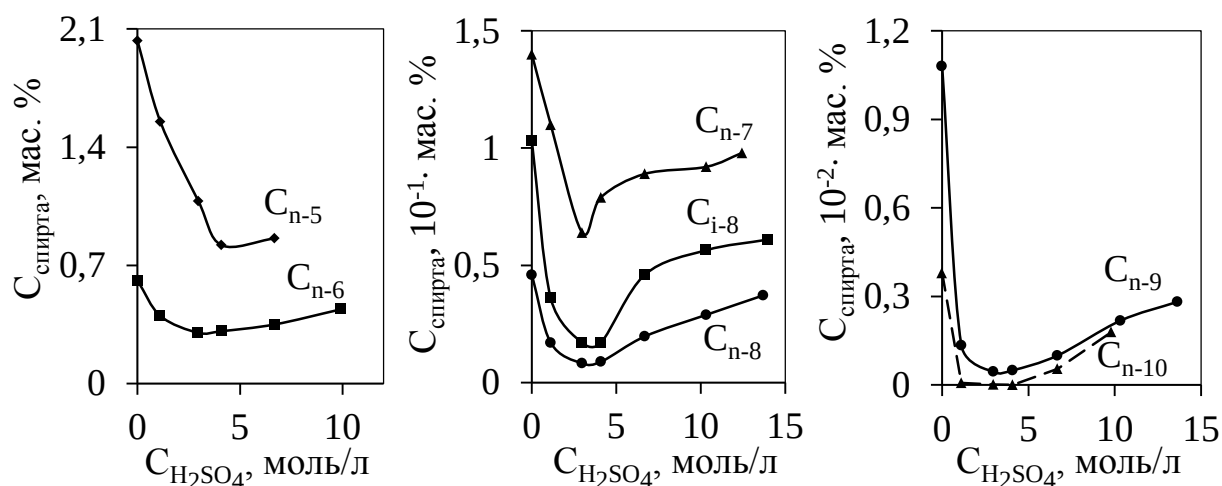


Рисунок 15 – Растворимость алифатических спиртов в водных растворах серной кислоты ($V_O:V_B = 1:1$, $t = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)

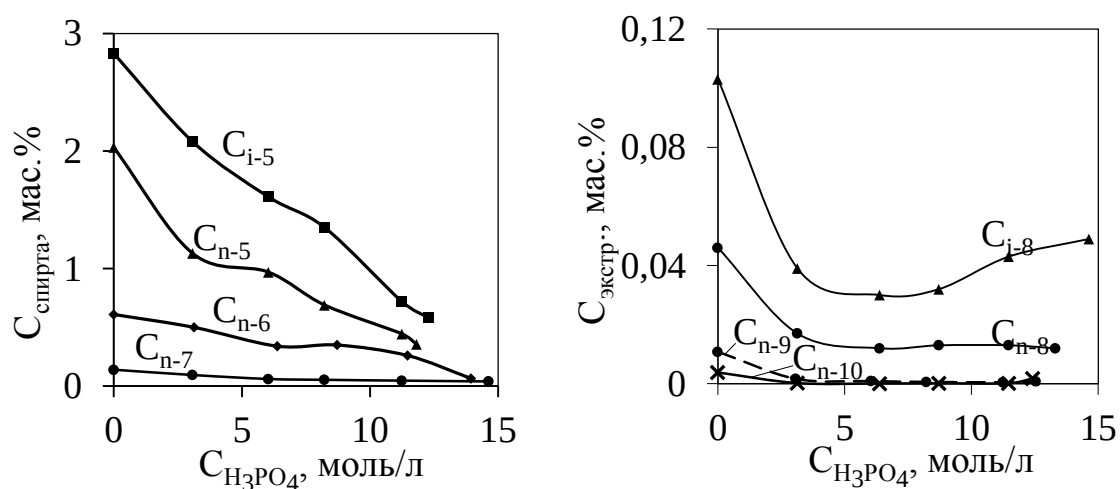


Рисунок 16 – Растворимость одноатомных алифатических спиртов в растворах фосфорной кислоты ($V_O:V_B = 1:1$, $t = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)

Как видно из представленных на рисунках 14-16 данных, интенсивность взаимодействия между спиртами и МК усиливается с ростом константы диссоциации кислоты. Растворимость спиртов в водных растворах сильных МК (HCl и H_2SO_4) монотонно возрастает с ростом содержания кислоты и на кривых растворимости спиртов проявляются минимумы в области концентрации HCl около 1.0 моль/л и $\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 2.0$ моль/л. Полученные данные коррелируют со справочными данными коэффициентов активности хлороводородной и серной кислот в водных растворах, значения которых в указанных интервалах снижаются, а при дальнейшем увеличении концентрации кислот в растворе, начинают возрастать. Анализ полученных данных растворимости спиртов в растворах фосфорной кислоты (рисунок 15) показал, что растворимость всех изученных спиртов, кроме 2-этилгексанола-1, монотонно убывает с ростом содержания кислоты. Это связано с тем, что в концентрированных растворах H_3PO_4 склонна к полимеризации с образованием крупных молекул. 2-этилгексанол-1 высаливается растворами ФК до ее концентрации 6.4 моль/л.

Необходимо отметить, что в ряду изомеров по структуре углеводородного радикала (1-пентанол – 3-метилбутанол-1, 1-октанол – 2-этилгексанол-1) проявляется влияние геометрии молекулы спирта на растворимость в системе спирт-МК-вода. При одинаковом молекулярном весе изомеров растворимость их в воде и водных растворах МК уменьшается с увеличением длины основного углеводородного радикала. Спирты с длиной углеводородного радикала более 9 практически не растворимы в водных растворах МК (растворимость составляет менее 10^{-3} мас.%). Кислоты по величине растворимости в их водных растворах МК можно расположить в ряд: $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$.

Интересные закономерности прослеживаются при анализе экспериментальных данных по количеству воды, перешедшей в экстракт при различных концентрациях хлороводородной (таблица 13), серной (таблица 14) и фосфорной кислот (таблица 15) для разных спиртов и корреляцией этих данных с их экстракционной способностью.

Согласно литературным данным, содержание воды в большинстве органических растворителей меняется линейно с изменением содержания экстрагируемого вещества. Подобные растворители называют «линейными»,

к числу которых относят ряд простых и сложных эфиров, кетонов. В случае спиртов, особенностью которых является наличие в структуре ОН-групп и склонных поэтому к сильной самоассоциации и ассоциации с молекулами воды посредством образования водородных связей с установлением водородной сетки с ближней и дальней упорядоченностью, зависимость концентрация воды и экстрагируемого вещества в органическом растворителе носит более сложный характер [146, 148, 149].

Определить степень гидратации экстрагируемого соединения по суммарному количеству воды, извлеченной в органическую фазу, нельзя из-за того, что экстрагент содержит не только гидратированную, но и растворенную воду [161].

Таблица 13 – Зависимость содержания воды и хлороводородной кислоты в органическом растворителе от концентрации кислоты в исходном растворе ($V_O:V_B=1:1$)

$C_{HCl_{исх}}$, моль/л	Органическая фаза							
	C_{n-5}	C_{i-5}	C_{n-6}	C_{n-7}	C_{n-8}	C_{i-8}	C_{n-9}	C_{n-10}
	$C_{HCl_{o.ф.}}$, моль/л							
1.37	0.26	0.10	0.13	0.06	0.08	0.03	0.06	0.01
2.74	0.86	0.78	0.45	0.33	0.22	0.23	0.25	0.14
5.48	2.03	1.92	1.43	2.30	1.51	1.24	0.70	0.64
8.77	4.94	4.15	3.07	2.87	2.08	1.88	1.86	1.95
11.5	Полное смешение		4.29	3.89	3.64	3.13	3.12	3.32
насыщ.	5.05	4.66	7.20	5.63	4.93	4.13	4.49	3.66
	$C_{H_2O_{o.ф.}}$, моль/л							
	C_{n-5}	C_{i-5}	C_{n-6}	C_{n-7}	C_{n-8}	C_{i-8}	C_{n-9}	C_{n-10}
	$C_{H_2O_{o.ф.}}$, моль/л							
0	0.62	0.56	0.44	0.39	0.37	0.28	0.11	0.09
1.37	1.68	1.60	0.80	0.72	0.50	0.31	0.18	0.17
2.74	3.32	2.35	0.90	0.87	0.68	0.74	0.73	0.22
5.48	5.15	5.15	3.76	2.72	2.16	1.38	1.84	1.58
8.77	15.30	13.96	9.56	5.86	5.29	3.17	5.62	4.28
11.5	Полное смешение		11.51	8.40	7.24	5.63	6.32	5.00
насыщ.	21.96	20.28	12.93	8.22	7.81	6.71	6.63	5.71

В соответствие со степенью экстракции хлороводородной кислоты, заметный переход гидратированных комплексов, а значит и увеличение

содержания в органической фазе хлороводородной кислоты и воды, наблюдался с ростом концентрации HCl (таблица 13).

Таблица 14 – Зависимость содержания воды и серной кислоты в органическом растворителе от концентрации кислоты в исходном растворе ($V_O:V_B=1:1$)

$C_{H_2SO_4 \text{исх.}}$ моль/л	Органическая фаза							
	C_{n-5}	C_{i-5}	C_{n-6}	C_{n-7}	C_{n-8}	C_{i-8}	C_{n-9}	C_{n-10}
	$C_{H_2SO_4 \text{о.ф.}}$, моль/л							
1.12	0.11	0.06	0.07	0.05	0.03	0.01	0.01	0.02
2.97	0.52	0.36	0.20	0.18	0.08	0.02	0.03	0.07
4.09	1.05	0.79	0.61	0.47	0.36	0.07	0.26	0.26
6.69	2.79	2.50	2.01	1.69	1.52	1.02	1.39	1.30
10.32	*	*	*	4.18	4.01	3.04	3.70	*
13.98	*	*	*	*	*	4.83	*	*
16.87	*	*	*	*	*	6.60	*	*
насыщ.	4.33	4.46	4.55	5.95	6.54	7.29	6.12	3.03
0	$C_{H_2O \text{о.ф.}}$, моль/л							
	0.62	0.56	0.44	0.39	0.37	0.28	0.11	0.09
1.12	2.68	2.56	2.39	1.66	1.98	0.76	2.13	2.34
2.97	3.09	3.35	2.07	1.54	1.10	0.99	1.40	1.67
4.09	4.89	5.18	3.56	2.25	2.43	0.30	2.32	1.34
6.69	10.90	10.51	7.49	5.52	5.58	2.18	5.38	4.27
10.32	*	*	*	8.25	9.24	3.94	7.68	*
13.98	*	*	*	*	*	4.37	*	*
16.87	*	*	*	*	*	5.20	*	*
насыщ.	16.48	19.41	11.61	11.24	8.74	6.70	8.64	7.22

* - при более высоких концентрациях происходит гомогенизация фаз

Как видно из представленных в таблице 14 данных с ростом концентрации кислоты в сернокислых экстрактах содержание воды возрастает, при этом соотношение $H_2SO_4:H_2O$ в органической фазе уменьшается с ростом длины и при разветвлении углеводородного радикала. Незначительный переход воды в фазу неводного растворителя в случае серной кислоты наблюдается при $C_{H_2SO_4} > 4$ моль/л. С ростом концентрации кислоты уменьшается содержание растворенной воды, обусловленной

взаимодействием экстрагента с водой, но эта потеря компенсируется гидратной водой, обусловленной взаимодействием кислоты с водой [154], что подтверждается данными ИК-спектроскопии (раздел 3.1.5).

Таблица 15 – Зависимость содержания воды и фосфорной кислоты в органическом растворителе от концентрации кислоты в исходном растворе ($V_O:V_B=1:1$)

C _{H3PO4исх} , МОЛЬ/Л	Органическая фаза							
	C _{n-5}	C _{i-5}	C _{n-6}	C _{n-7}	C _{n-8}	C _{i-8}	C _{n-9}	C _{n-10}
	C _{H3PO4о.ф.} , МОЛЬ/Л							
3.13	0.34	0.45	0.26	0.10	0.13	0.10	0.07	0.12
6.39	1.30	1.13	0.94	0.63	0.62	0.42	0.55	0.49
8.71	2.62	2.38	1.99	1.47	1.45	0.90	1.10	1.30
11.47	5.49	5.10	3.92	3.39	3.17	2.03	3.05	3.17
14.64	*	*	*	*	*	4.69	*	*
насыщ.	5.74	6.37	6.92	6.80	4.67	7.45	3.94	3.39
	C _{H2Oо.ф.} , МОЛЬ/Л							
0	0.62	0.56	0.44	0.39	0.37	0.28	0.11	0.09
3.13	3.83	2.12	1.80	0.68	0.47	0.34	0.70	0.41
6.39	4.06	3.92	2.59	2.03	1.30	1.20	1.05	0.64
8.71	8.27	7.57	4.70	4.25	2.69	2.13	2.04	1.34
11.47	10.95	10.24	8.07	5.12	3.38	2.67	2.85	2.83
14.64	*	*	*	*	*	2.72	*	*
насыщ.	11.69	11.85	11.29	5.44	3.76	2.92	3.23	3.45

* - при более высоких концентрациях происходит гомогенизация фаз

Из результатов, представленных в таблице 15, видно, что, как и в случае серной кислоты, с увеличением концентрации фосфорной кислоты наблюдается увеличение перехода воды в органическую фазу. При относительно низких исходных концентрациях вследствие более высокой степени диссоциации кислоты по сравнению с более концентрированными растворами, вода переходит в органическую фазу, по-видимому, в основном по гидратно-сольватному механизму в виде гидратно-сольватных комплексов. При более высокой концентрации H_3PO_4 (8-14 моль/л), когда содержание недиссоциированной кислоты становится ощутимым, увеличивается доля воды, образовавшейся в органической фазе по второму

механизму – реакции этерификации, и общее содержание воды в экстрактах увеличивается для всех спиртов по сравнению с менее концентрированными растворами H_3PO_4 (раздел 3.1.5).

В целом, по данным $C_{\text{H}_2\text{O.o.ф.}}$ в экстрактах МК прослеживается влияние длины цепи и строения углеводородного радикала спирта на экстракцию кислот. Для 1-пентанола и 1-октанола значения $C_{\text{H}_2\text{O.o.ф.}}$ выше, чем для 3-метилбутанола-1 и 2-этилгексанола-1, что объясняется стерическими затруднениями при подходе иона H^+ к ОН-группам в разветвленных радикалах. Сравнение $C_{\text{H}_2\text{O.o.ф.}}$ для 1-пентанола и 1-деканала также свидетельствует о влиянии длины цепи углеводородного радикала на экстракцию кислот: чем больше длина цепи, тем хуже идет процесс экстракции [153, 158, 162, 163].

На примере 1-октанола было рассмотрено влияние соотношения объемов фаз $V_{\text{O}}:V_{\text{B}}$ на взаимную растворимость. Данные о составе фаз приведены в таблице 16. Очевидно, что при экстракции в условиях преобладания водной фазы при соотношениях объемов фаз $V_{\text{O}}:V_{\text{B}} < 1$ наблюдается значительное увеличение взаимного растворения фаз, причем с повышением содержания HCl и воды в экстракте увеличивается и переход органического растворителя в водную фазу. Напротив, при экстракции в условиях преобладания органической фазы, т.е. при увеличении соотношения объемов фаз $V_{\text{O}}:V_{\text{B}} > 1$, растворимость 1-октанола в водной фазе уменьшается более, чем в 20 раз.

Таблица 16 – Влияние соотношения объемов фаз на взаимную растворимость в экстракционной системе 1-октанол – H_2O – HCl ($C_{\text{HCl}} = 28$ мас.%, $t = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)

$V_{\text{O}}:V_{\text{B}}$	1-октанол, мас.%		H_2O , мас.%		HCl , мас.%	
	в.ф.	о.ф.	в.ф.	о.ф.	в.ф.	о.ф.
3:1	0.016	86.36	80.99	7.68	18.99	5.96
1:1	0.089	80.74	75.49	8.54	24.42	10.72
1:3	0.339	78.58	73.54	9.88	26.13	11.54

На рисунке 17 приведена зависимость растворимости 1-октанола в 32%-ном растворе хлороводородной кислоты в интервале температур 20-

90°C. Установлено, что при увеличении температуры проведения процесса экстракции на каждые 10°C потери экстрагента с водной фазой возрастают на 6-7%.

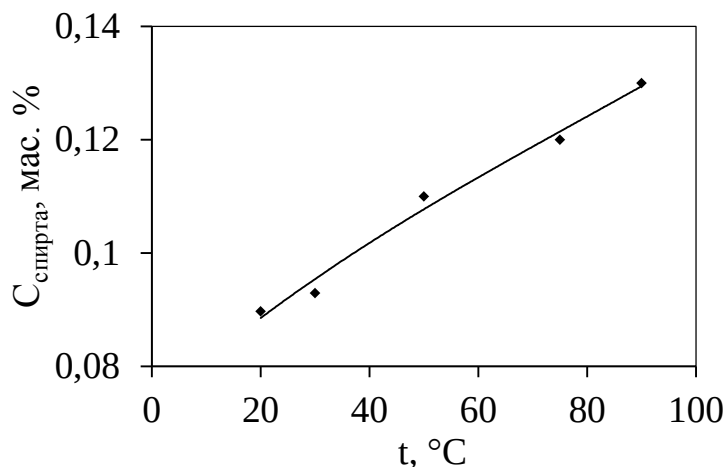


Рисунок 17 – Влияние температуры проведения процесса экстракции на растворимость 1-октанола в 32 %-ном растворе хлороводородной кислоты

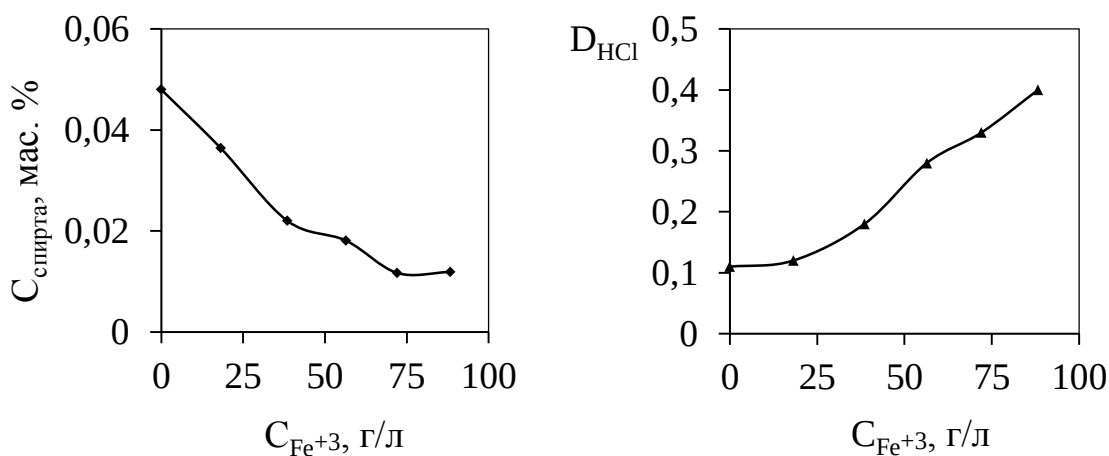


Рисунок 18 – Влияние высаливателя (FeCl_3) на растворимость 1-октанола в хлороводородной кислоте и D_{HCl}

Было подтверждено влияние солей металлов (высаливателей) на растворимость одноатомных алифатических спиртов на примере введения в 10%-ный раствор хлороводородной кислоты электролита FeCl_3 . Так, после экстракции HCl из 10%-ного раствора кислоты без высаливателя содержание 1-октанола в водной фазе составляло 0.049 мас.%, тогда как при добавлении в водный раствор FeCl_3 растворимость его уменьшалась в 4.1 раза и

составляла 0.012 мас.% при концентрации $C_{\text{Fe}^{+3}} = 88.24$ г/л. При этом коэффициент распределения HCl увеличивается с 0.11 до 0.40 (рисунок 18).

В таблице 17 представлены данные по растворимости 1-октанола в водных растворах солей. Было определено, что растворимость 1-октанола в воде при 20°C составляет 0.045 мас.%. При дополнительном введении в раствор электролитов в виде солей (FeCl_3 , CaCl_2 , NaCl) в количестве 10% по массе растворимость 1-октанола уменьшалась примерно в 1.5 раза по мере увеличения заряда и уменьшения радиуса катиона: $\text{H}_2\text{O} > \text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{FeCl}_3$.

Таблица 17 – Растворимость 1-октанола в водных растворах солей и кислот ($V_{\text{O}}:V_{\text{B}} = 1:1$, $t = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)

Высаливатель	Концентрация 1-октанола в в.ф., мас.%
FeCl_3	0.029
CaCl_2	0.031
NaCl	0.043
H_2O	0.045
HCl	0.049

Полученные данные согласуются с общими положениями теории высаливания [148], согласно которым эффективность высаливателя тем больше, чем выше его собственная гидратация, а эффект высаливания, увеличиваясь с ростом концентрации высаливателя, растет по мере увеличения заряда катиона - высаливателя и уменьшения его радиуса.

Таким образом, в результате изучения растворимости алифатических спиртов в воде и водных растворах МК установлена взаимосвязь между растворимостью спиртов и состоянием МК в водных растворах. Показано, что основными факторами, влияющими на взаимную растворимость фаз являются: структура и строение спирта, природа и концентрация МК, температура проведения процесса и соотношение объемов фаз при экстракции. На примере экстракции HCl 1-октанолом установлено, что введение в экстракционную систему высаливателей (солей металлов), уменьшение соотношения $V_{\text{O}}:V_{\text{B}}$ и проведение процесса при температуре не более 20°C позволяет не только повысить эффективность извлечения МК алифатическими спиртами, но и сократить потери экстрагента за счет

растворимости [157, 162]. Полученные данные по взаимной растворимости в системе МК - ROH - вода позволяют оценить потери экстрагента в процессе экстракции, а также прогнозировать протекание процесса неводного разложения твердого сырья.

3.5 ИК-спектроскопическое исследование экстрактов в системе ROH($R = C_5 - C_{10}$) – МК (H_2SO_4, H_3PO_4) – H_2O

Данный раздел посвящен изучению механизмов экстракции серной и фосфорной кислот одноатомными алифатическими спиртами на примере 1-пентанола, 1-октанола, 2-этилгексанол-1 и 1-деканола методом ИК-спектроскопии. Для изучения механизма экстракции минеральных кислот спиртами были записаны ИК-спектры чистых спиртов, спиртов после контакта с водой и экстрактов с различной концентрацией минеральной кислоты. Концентрация минеральной кислоты в экстракте варьировалась от 1.0 до 4.8 моль/л для системы с серной кислотой и от 0.9 до 7.3 моль/л для системы с фосфорной кислотой. Экстракты минеральных кислот получали путем контакта 1-пентанола, 1-октанола, 2-этилгексанол-1 и 1-деканола встряхиванием с растворами H_2SO_4 и H_3PO_4 определенной концентрации при соотношении объемов фаз $V_o:V_v=1:1$, температуре $t=20\pm 1^\circ C$ и времени контакта фаз 10 мин. Экстрагенты использовали без разбавителя. Полученные спектры приведены на рисунках 19-22 (для серной кислоты) и рисунках 23-26 (для фосфорной кислоты).

Помимо полос валентных и деформационных колебаний метильных и метиленовых групп ($2950-2855, 1460, 1380, 700\text{ см}^{-1}$) [164] наиболее характерными для алифатических спиртов являются полосы поглощения групп С-ОН, находящиеся у первичных спиртов при $1050-1060\text{ см}^{-1}$ (рисунки 19-26, кривые 1) и полосы валентных колебаний ОН-группы в области $3400-3300\text{ см}^{-1}$, появляющиеся вследствие образования полиассоциатов спирта за счет водородных связей [164, 165]. После контакта с водой в спектрах всех спиртов появляется слабоинтенсивная симметричная полоса деформационных колебаний воды с ν_{max} при 1640 см^{-1} (рисунки 19-26, кривые 2).

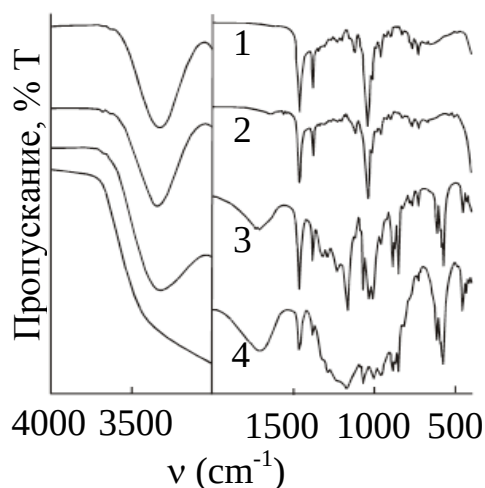


Рисунок 19 – ИК-спектры C_{n-5}
экстрактов: 1 – чистый C_{n-5} ;
2 – $C_{n-5} + H_2O$; $C_{n-5} + H_2SO_4$, моль/л:
3 – 1.1; 4 – 4.3

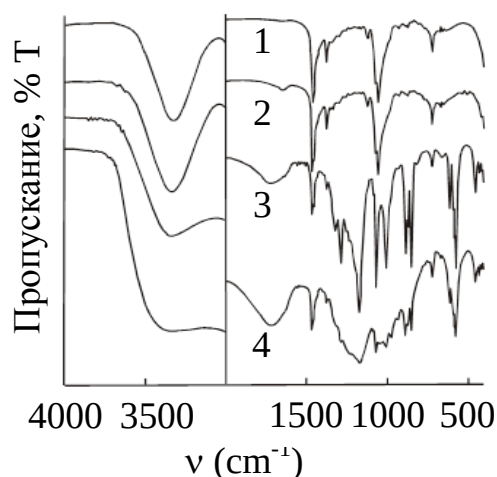


Рисунок 20 – ИК-спектры C_{n-10}
экстрактов: 1 – чистый C_{n-10} ;
2 – $C_{n-10} + H_2O$; $C_{n-10} + H_2SO_4$, моль/л:
3 – 1.8; 4 – 3.0

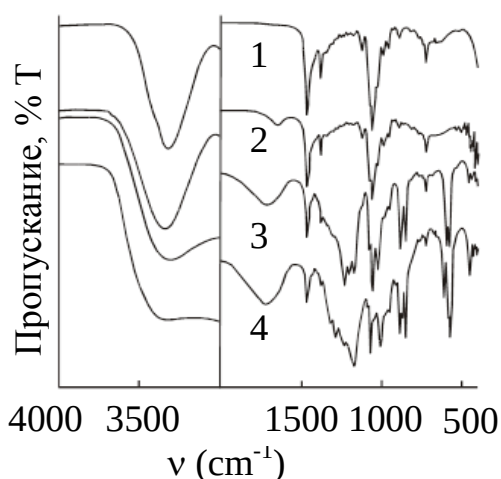


Рисунок 21 – ИК-спектры C_{n-8}
экстрактов: 1 – чистый C_{n-8} ; 2 – $C_{n-8} +$
 H_2O ; $C_{n-8} + H_2SO_4$, моль/л:
3 – 1.5; 4 – 4.0

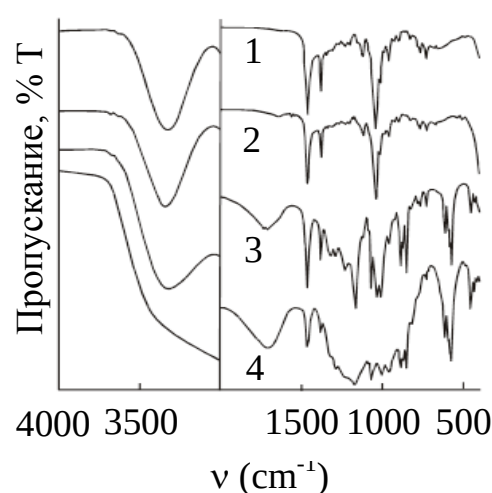


Рисунок 22 – ИК-спектры C_{i-8}
экстрактов: 1 – чистый C_{i-8} ; 2 – C_{i-8}
 $+ H_2O$; $C_{i-8} + H_2SO_4$, моль/л: 3 – 1.0;
4 – 4.8

В спектре сернокислых экстрактов в области деформационных колебаний воды проявляется более интенсивная полоса поглощения с максимумом при $1710-1720\text{ см}^{-1}$, принадлежащая иону гидроксония H_3O^+ [166]. Причем, если в спектре экстракта 1-пентанола с $C_{H_2SO_4}=1.1$ моль/л максимум $\delta_{H_3O^+}$ выражен слабо, а поглощение в области δ_{H_2O} значительно, то для других спиртов полоса иона H_3O^+ имеет четко выраженный максимум, а

ее интенсивность с ростом концентрации кислоты до 3.0-4.8 моль/л увеличивается (рисунки 19-22, кривые 3, 4).

Кроме того, в экстракте с $C_{H_2SO_4} = 3.0-4.8$ моль/л в области валентных колебаний воды значительно увеличивается поглощение в более длинноволновой области – $3300-3100\text{ см}^{-1}$, свидетельствующее о появлении сильно связанной воды, переходящей из водной в органическую фазу в виде гидратно-сольватных комплексов (таблица 15) [155].

Таким образом, на основании анализа спектров можно сделать следующие выводы о механизме экстракции серной кислоты алифатическими спиртами:

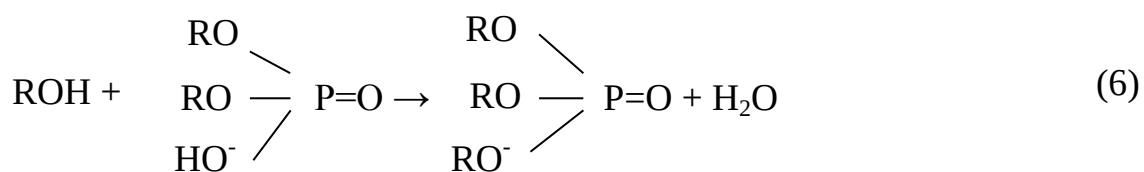
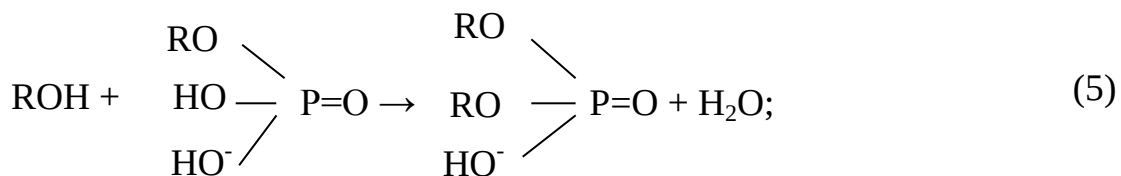
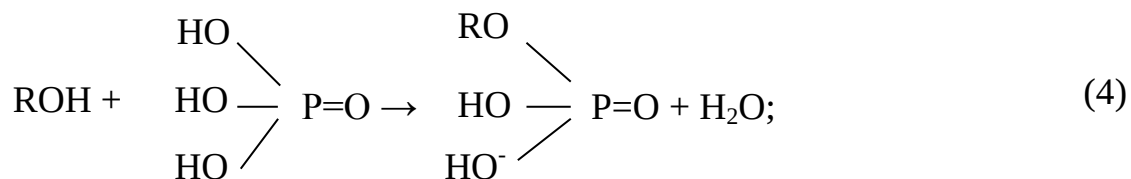
1. Появление в ИК-спектрах экстрактов иона гидроксония и слабо связанной воды свидетельствует о том, что процесс экстракции серной кислоты алифатическими спиртами протекает по гидратно-сольватному механизму с образованием экстрагируемого комплекса состава $[H_3O(H_2O)_nS_m]^+ \cdot An^-$ (A – анион кислоты, S – молекулы экстрагента), в котором в качестве аниона в зависимости от исходной концентрации кислоты и природы спирта могут выступать как сульфат-, так и бисульфат-ион [167, 168].

2. Анализ ИК-спектров показал, что при относительно низких концентрациях серной кислоты 1.0-1.5 моль/л в области частот ν_3 наиболее интенсивными являются полосы SO_4^{2-} при 1229, 1056 и 1232, 1055 см^{-1} в экстрактах 1-пентанола и 1-октанола, соответственно (рисунки 20, 22, кривые 3). В этих условиях проявляются также полосы ν_4 ($600-580\text{ см}^{-1}$) и, по-видимому, ν_1 ($1001, 1024\text{ см}^{-1}$) SO_4^{2-} -иона, а также группа интенсивных полос в области $880-840\text{ см}^{-1}$, которые могут быть отнесены к частотам OH^- -групп HSO_4^- -иона [169]. В спектре 2-этилгексанол-1 и 1-деканол в указанных концентрационных условиях наиболее интенсивны полосы, относящиеся к частотам ν_3 HSO_4^- -иона при 1170 см^{-1} (рисунки 20, 22, кривые 3), а полосы с ν_{max} 1230 и 1288 см^{-1} SO_4^{2-} -иона менее интенсивны, чем в спектрах экстрактов 1-пентанола и 1-октанола. Это свидетельствует о доминировании в экстрактах спиртов с разветвленной структурой (2-этилгексанол-1) и большей длиной углеводородной цепи (1-деканол) бисульфат-иона уже при концентрации H_2SO_4 1.0-1.5 моль/л.

Во всех спектрах экстрактов с концентрацией H_2SO_4 4.0-4.8 моль/л преобладающей формой является HSO_4^- -ион, что подтверждается набором полос $\nu_{1,2}$, ν_3 , ν_4 , а также OH^- -групп бисульфатного иона (рисунки 19-22, кривые 4).

3. С увеличением концентрации серой кислоты в экстрактах спирты претерпевают структурные изменения, о чем свидетельствует практически отсутствие характеристической полосы группы OH -спирта в области 3320-3340 см^{-1} в наиболее концентрированных спиртовых растворах (рисунки 19-22, кривые 4).

Спектры фосфорнокислых экстрактов резко отличаются от спектров чистых спиртов (рисунки 23-26). Уже при концентрации H_3PO_4 0.9-1.3 моль/л в спектрах всех экстрактов проявляется сложная полоса с ν_{max} 1000 см^{-1} , принадлежащая деформационному колебанию группы P-O-R [164]. Появление в спектрах эфирной группировки свидетельствует об образовании в органической фазе при контакте спиртов с фосфорной кислотой сложных эфиров по реакции этерификации [170]:



где R - $\text{n-C}_5\text{H}_{11}$, $\text{n-C}_8\text{H}_{17}$, $\text{изо-C}_8\text{H}_{17}$, $\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}$.

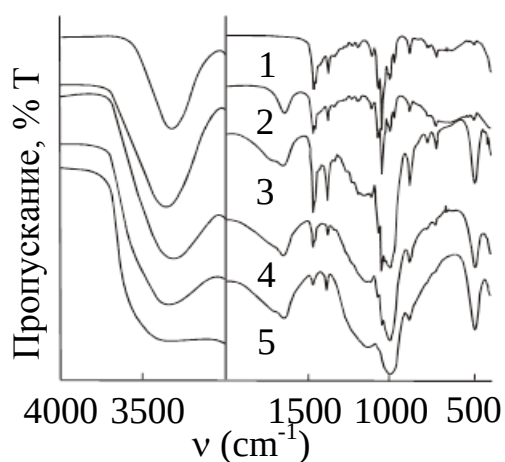


Рисунок 23 – ИК-спектры C_{n-5}

экстракта: 1 – чистый C_{n-5} ;
2 – $C_{n-5} + H_2O$; $C_{n-5} + H_3PO_4$, моль/л:
3 – 1.3; 4 – 2.6; 5 – 5.7

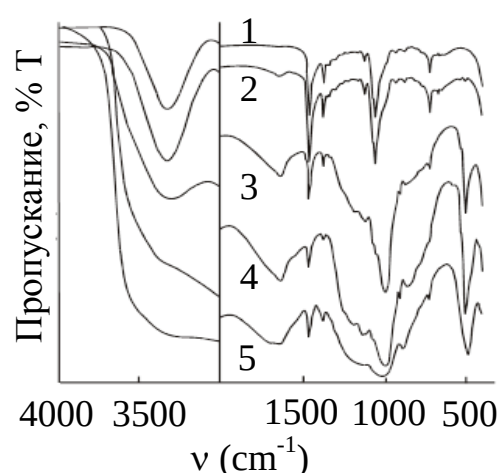


Рисунок 24 – ИК-спектры C_{n-10}

экстрактов: 1 – чистый C_{n-10} ;
2 – $C_{n-10} + H_2O$; $C_{n-10} + H_3PO_4$, моль/л:
3 – 3 – 1.3; 4 – 3.4; 5 – 5.7

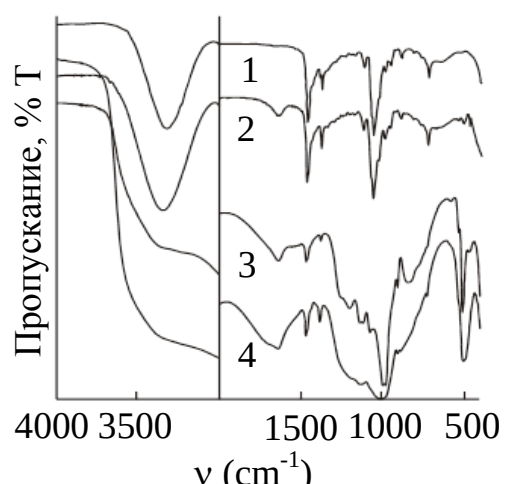


Рисунок 25 – ИК-спектры C_{n-8}

экстрактов: 1 – чистый C_{n-8} ;
2 – $C_{n-8} + H_2O$; $C_{n-8} + H_3PO_4$, моль/л:
3 – 1.4; 4 – 4.7

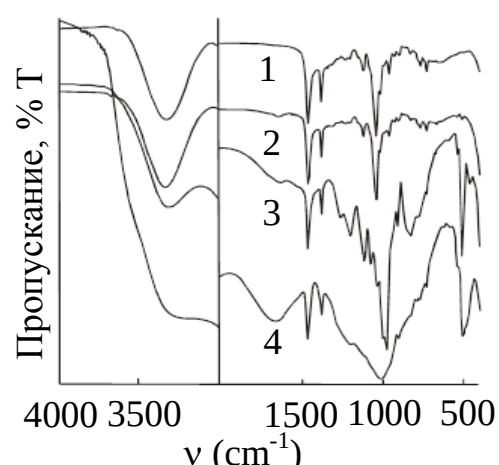


Рисунок 26 – ИК-спектры C_{i-8}

экстрактов: 1 – чистый C_{i-8} ; 2 – C_{i-8}
+ H_2O ; $C_{i-8} + H_3PO_4$, моль/л: 3 – 0.9;
4 – 4.7

С ростом концентрации кислоты в экстрактах полосы эфирных группировок уширяются и несколько размываются, однако $\nu_{\max}$ при 1000 см^{-1} сохраняется (рисунки 23-26, кривые 3, 4). Вероятно, в зависимости от концентрации H_3PO_4 в органической фазе образуется смесь моноалкил-, диалкилфосфорной кислоты и, возможно, триалкилфосфата. И если при $C_{H_3PO_4} \leq 1.3$ моль/л превалирует, по-видимому, моноалкилфосфорная кислота, то при $C_{H_3PO_4} \geq 1.3$ моль/л возможно образование смеси эфиров, содержащих

диалкилфосфорную кислоту и триалкилфосфат, что и приводит к уширению и размыванию полосы $P-O-R$.

Колебание фосфорильной группы $P=O$, имеющей $\nu_{\max}$ при 1275 см^{-1} [164, 165], не проявляется в виде индивидуальной полосы (рисунки 23-26, кривые 3, 4). Однако поглощение в этой области в экстрактах существенно больше, чем в спектрах чистых спиртов. По-видимому, полоса $P=O$ накладывается на полосы 1-, 2- и 3-х замещенных эфиров фосфорной кислоты. Отметим также, что в спектрах всех экстрактов четко фиксируется полоса группы PO_4^{3-} при 500 см^{-1} [171] (рисунки 23-26, кривые 3, 4).

Обращает на себя внимание тот факт, что в спектрах всех экстрактов присутствует полоса с $\nu_{\max}$ при 1640 см^{-1} , принадлежащая δ_{H_2O} , однако форма и интенсивность этой полосы отличается от формы и интенсивности полосы деформационных колебаний воды в спектрах чистых спиртов, содержащих воду (рисунки 23-26, кривые 2). Интенсивность этой полосы в спектрах экстрактов значительно выше, чем в спектрах спиртов, а форма асимметрична: появляется значительное поглощение в более коротковолновой области. Интенсивность и асимметрия полос усиливается с ростом концентрации кислоты во всех экстрактах (рисунки 23-26, кривые 3, 4). Вычитанием из спектра экстракта спектра спирта, содержащего воду, получена полоса с $\nu_{\max}$ при 1712 см^{-1} (рисунок 27), что свидетельствует о присутствии в спектрах экстрактов иона гидроксония H_3O^+ [168].

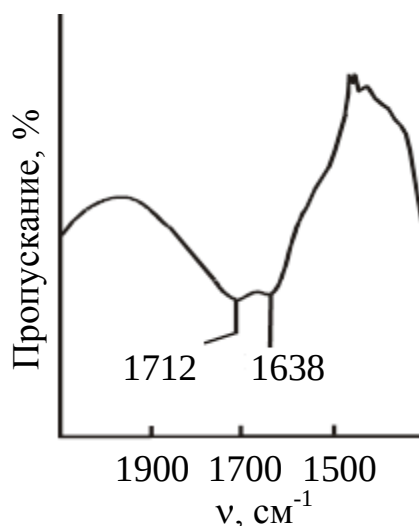


Рисунок 27 – Результат вычитания из спектра 1-пентанольного экстракта с $C_{H_3PO_4} = 5.7$ моль/л, спектра 1-пентанола, содержащего воду

Значительные изменения претерпевает и полоса валентных колебаний воды (рисунки 23-26, кривые 3-5). С ростом концентрации H_3PO_4 в экстрактах нарушается симметрия полосы: увеличивается поглощение как в коротковолновой области ($3600\text{--}3400\text{ см}^{-1}$), так и в длинноволновой ($3400\text{--}3000\text{ см}^{-1}$). Увеличение поглощения в длинноволновой области в экстрактах со значительной концентрацией кислоты объясняется появлением «связанной» воды, переходящей из водной в органическую фазу в виде гидратно-сольватных комплексов [155, 166]. Отметим, что наиболее значительны изменения интенсивности и формы полосы валентных колебаний воды при сопоставимых концентрациях фосфорной кислоты для 1-пентанола и 1-деканола, менее значительны – для 1-октанола и 2-этилгексанола-1 (таблица 15).

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы о механизме экстракции фосфорной кислоты алифатическими спиртами:

1. Экстракция фосфорной кислоты алифатическим спиртами идет по двум механизмам: гидратно-сольватному и механизму химического взаимодействия. О гидратно-сольватном механизме свидетельствует наличие в спектрах экстрактов полосы поглощения иона гидроксония H_3O^+ , что согласно [166, 172] является доказательством этого механизма. Таким образом, можно считать, что часть фосфорной кислоты переходит в органическую фазу в виде гидратно-сольватных комплексов состава, $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Sm}]^+\text{An}^-$, где А – анион кислоты, S – молекулы экстрагента;

2. О химическом взаимодействии алифатических спиртов с фосфорной кислотой свидетельствует появление интенсивных полос эфирных группировок Р - О - R в спектрах всех экстрактов, содержащих фосфорную кислоту.

Протекание процесса экстракции по двум механизмам можно объяснить следующим образом. Известно, что фосфорная кислота является слабой кислотой. Согласно [173-175] её константы диссоциации по трем ступеням составляют $8.1 \cdot 10^{-3}$, $6.0 \cdot 10^{-8}$, $1.2 \cdot 10^{-12}$, соответственно. Полагая в первом приближении, что диссоциация H_3PO_4 идет, в основном, по первой ступени, так как $K_2 < K_1$, а также принимая во внимание, что степень диссоциации по мере разбавления раствора увеличивается, можно считать,

что в растворах исследуемых концентраций часть H_3PO_4 присутствует в диссоциированном виде с выделением соответствующего количества ионов H^+ в раствор, а часть – в недиссоциированном виде. Недиссоциированная кислота вступает в реакцию этерификации со спиртами по уравнениям (4)-(6), переходя в органическую фазу за счет химического взаимодействия. Диссоциированная часть кислоты образует ионы H^+ , с помощью которых происходит экстракция H_3PO_4 по гидратно-сольватному механизму.

Исходя из предложенной модели механизма экстракции фосфорной кислоты алифатическими спиртами, можно констатировать, что в экстрактах присутствует вода трех видов. Первая – вода, перешедшая в органическую фазу за счет водородных связей спирта с водой. Вторая – вода, перешедшая в органическую фазу в составе гидратно-сольватного комплекса. Третья – вода, образующаяся в органической фазе вследствие реакции этерификации [176].

Так как используемый в сольвометаллургическом процессе неводный растворитель подвергается многократному температурному воздействию, а также воздействию концентрированных растворов МК, на примере 1-октанола была исследована устойчивость неводного растворителя во времени при различных температурных нагрузках в многократном режиме «экстракция-реэкстракция».

ИК-спектроскопические исследования свидетельствуют об отсутствии видимых изменений в структуре отмытых 1-октанольных экстрактов, содержащих первоначально хлороводородную кислоту, после 6-месячного контакта фаз в интервале температур 50-90°C в нескольких циклах, и сохранении основных физико-химических и экстракционных характеристик растворителя (показателя преломления, плотности, вязкости, емкости по металлу и минеральной кислоте). С повышением температуры процесса до 90°C наблюдалось лишь незначительное уширение полосы поглощения в области частот 3400-3600 см^{-1} , соответствующей полосе связанной воды, что может свидетельствовать об образовании при повышенных температурах полиассоциатов с участием водородных связей (рисунок 28).

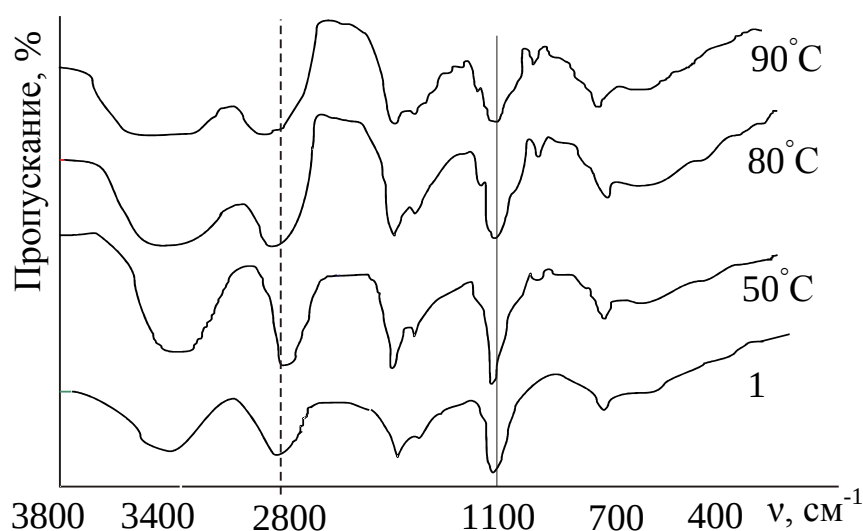


Рисунок 28 - ИК-спектры исходного 1-октанола (1) и отмытого 1-октанола после обработки концентрированными растворами МК при различных температурах (продолжительность контакта 6 мес.)

Полученные результаты по распределению хлороводородной, серной и фосфорной кислот в экстракционных системах МК (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4) - одноатомный алифатический спирт ROH ($\text{R} = \text{C}_5 - \text{C}_{10}$) - вода показывают эффективность и целесообразность применения данного класса экстрагентов в процессах выделения и очистки МК экстракционным способом. На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что для практического выделения хлороводородной кислоты из технологических растворов предпочтительно использовать алифатические спирты с неразветвленной цепью и длиной углеводородного радикала более 7, поскольку в случае использования спиртов с меньшей длиной радикала повышается взаимная растворимость водной и органической фаз вплоть до их полного смешения. Эффективными экстрагентами для выделения серной и фосфорной кислот из растворов являются спирты ряда $\text{C}_7\text{-C}_9$ при этом концентрация серной кислоты в исходном растворе не должна превышать 8 моль/л, фосфорной кислоты – 12 моль/л, так как при экстракции из более концентрированных растворов происходит значительное увеличение равновесного объема и вязкости органической фазы [152-153, 156-158, 162, 163, 176].

Исследование количественного распределения компонентов в рассмотренных системах, а также физико-химических свойств спиртовых

экстрактов с различной концентрацией электролитов представляет интерес и для возможности использования алифатических спиртов в сольвометаллургических процессах. Следует особо выделить экстракты на основе спиртов ряда C_7 - C_8 , насыщенные хлороводородной кислотой, которые, как показали исследования, обладают необходимыми для осуществления сольвопроцесса физико-химическими свойствами: низкие плотность и вязкость и высокие показатели удельной электропроводности, что будет положительно влиять на скорость диффузии образующихся комплексов в фазу неводного растворителя. Кроме того, хлороводородная кислота экстрагируется данными спиртами с высокими коэффициентами распределения, что позволяет создать высокую ее концентрацию в неводном растворителе, необходимую для выщелачивания твердого сырья, и при растворении образуются экстрагируемые хлоридные комплексы металлов [177].

3.6. Очистка фосфорной кислоты с использованием метода жидкостной экстракции на лабораторном экстракционном каскаде непрерывного действия

Данные, полученные нами при изучении процесса экстракции фосфорной кислоты алифатическими спиртами, позволяют предположить возможность эффективно использовать их как для экстракционного выделения, так и для глубокой очистки производственной фосфорной кислоты от ряда примесей. В работах [163, 178-181] нами было изучено распределение примесных элементов (железо, кальций, алюминий, титан, сера и фтор) при экстракции фосфорной кислоты 1-октанолом и 2-этилгексанол-1 из модельных растворов. Высокие значения коэффициентов разделения свидетельствуют о достаточной селективности выбранных экстрагентов по отношению к фосфорной кислоте. После серии периодических опытов в различных условиях были проведены лабораторные испытания в непрерывном режиме на каскаде экстракторов смесительно-отстойного типа.

1. В качестве исходной кислоты на экстракционную очистку подавался производственный раствор фосфорной кислоты, получаемый при сернокислотном разложении Хибинского апатитового концентрата, следующего состава, г/л: H_3PO_4 - 1223; $Fe_{общ.}$ - 5.81; Al - 2.75; Ti - 2.78; SO_4^{2-}

- 8.25; F^- - 2.3; As -0.74; Ca -3.71. В качестве экстрагента был использован 2-этилгексанол-1, в качестве реэкстрагента и промывного раствора – фосфорная кислота.

Лабораторный экстракционный каскад непрерывного действия в наших испытаниях состоял из 11 камер: 4 камер экстракции, 3 камер промывки и 4 камер реэкстракции. Объём смесительной камеры $V_{с.к.} \approx 0.06$ л, рабочий объём отстойной камеры $V_{о.к.} \approx 0.34$ л, рабочая площадь расслаивания $S_{о.к.} \approx 0.0032$ м². В виду того, что к конечному продукту предъявляются высокие требования по содержанию как катионных, так и анионных примесей перед стадией реэкстракции применялась операция промывки экстракта. Принципиальная схема экстракционного каскада изображена на рисунке 29.

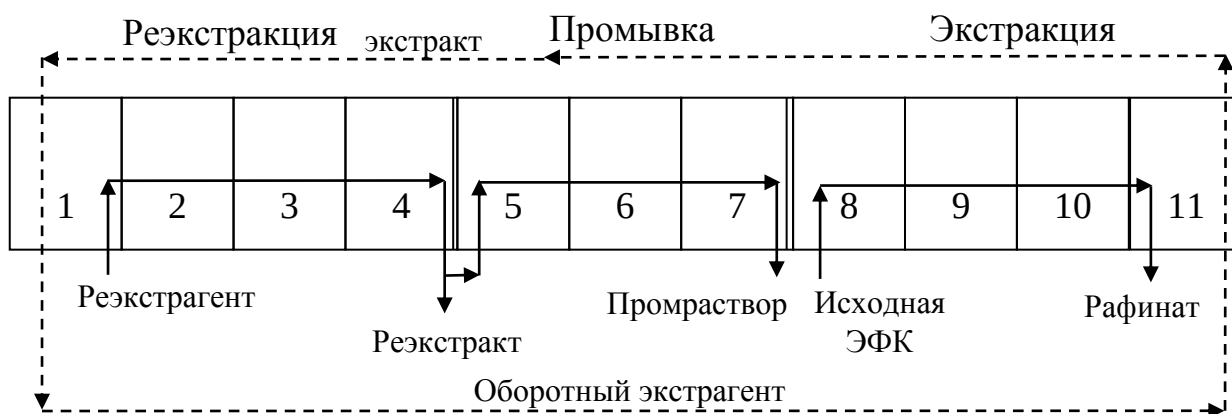


Рисунок 29 - Принципиальная схема экстракционного каскада

Перед запуском, для ускорения выхода каскада на режим, камеры экстракции заполняли предварительно насыщенной органической фазой и раствором исходной ЭФК равновесной степени разбавления, а камеры реэкстракции растворами фосфорной кислоты и экстрактом также равновесной степени разбавления. Исходный раствор ЭФК поступал в 8 камеру экстрактора. Образующийся в процессе экстракции кислоты рафинат, сливался из камеры 11 в приёмную ёмкость. Обратный экстрагент подавали на экстракцию в камеру 11 противотоком исходному раствору. Насыщенный кислотой экстракт из камеры 8 поступал на операцию промывки. Промывной раствор (часть реэкстракта с концентрацией 8 моль/л H_3PO_4) подавался в камеру 5. Реэкстрагент (разбавленный реэкстракт $C_{H_3PO_4} = 0.2$ моль/л) подавался противотоком экстракту в камеру 1, а конечный продукт – реэкстракт фосфорной кислоты сливался из камеры 4 в приёмную ёмкость.

Все рабочие жидкости дозировались автоматически питателями при $t=25\pm1^{\circ}\text{C}$. Соотношение органической и водной фаз на экстракции поддерживалось на уровне $V_{\text{O}}:V_{\text{B}}\sim 4$, на стадии промывки - $V_{\text{O}}:V_{\text{B}}\sim 10$, реэкстракции - $V_{\text{O}}:V_{\text{B}}\sim 5$. Общая производительность по сумме фаз составляла 0.8-1.0 л/час. Выход каскада в равновесный режим работы контролировали измерением плотности контрольных проб рабочих жидкостей, которые отбирались через определенные промежутки времени. После достижения равновесия (плотность растворов не изменялась в течение 2 часов работы), каскад останавливали, отбирали пробы рафината на выходе из камеры 11, промраствора на выходе из камеры 7, реэкстракта на выходе из камеры 4 и экстракта из камеры 5. Всего за время работы через каскад было пропущено ~ 10 л исходного раствора. Состав исходной фосфорной кислоты и растворов, полученных на экстракционном каскаде в процессе непрерывной работы, приведены в таблице 18.

Таблица 18 - Состав растворов лабораторного экстракционного каскада непрерывного действия (г/л) и коэффициент концентрирования $S_{\text{к}}$

Раствор	H_3PO_4	Ca	Fe	Al	As	Ti	F^-	SO_4^{2-}	$S_{\text{к}}$
исходная ЭФК	1222.70	3.71	5.81	2.75	1.74	2.78	2.30	8.25	46.4
рафинат	453.48	7.42	11.62	5.50	0.74	3.87	2.80	10.25	10.8
промраствор	1018.10	2.01	3.35	1.27	0.66	2.72	3.10	11.94	39.1
реэкстракт	785.36	0.047	0.16	0.13	0.50	0.46	0.39	0.29	344.5

Судя по значению коэффициента концентрирования, можно сделать вывод, что в результате непрерывного процесса экстракции кислоты на лабораторном каскаде содержание примесей в ней снизилось почти в 7 раз. При использовании дополнительной операции отстаивания экстракта и реэкстракта это значение может быть увеличено. В рафинате, за счет уменьшения объёма и концентрирования примесей, произошло увеличение их содержания по отношению к кислоте в ~ 2.5 раза.

2. Вторым объектом нашего исследования являлась техническая фосфорная кислота производства ОАО «Воскресенские минеральные удобрения». В качестве экстрагента был использован 1-октанол.

Экстракционную очистку технической фосфорной кислоты проводили в противоточном режиме на 5 ступенях экстракционного каскада при $V_O:V_B = 4:1$. Насыщенный экстракт подавали на 2 ступени водной промывки при $V_O:V_B = 10:1$, после чего проводили реэкстракцию деминерализованной водой на 3-х ступенях каскада в первом варианте при $V_O:V_B = 3:1$, а во втором - при $V_O:V_B = 4.8:1$. Промывную воду возвращали во вторую камеру экстракции.

Состав исходной фосфорной кислоты и растворов, полученных на экстракционном каскаде в процессе непрерывной работы (10 ч), приведены в таблице 19.

Таблица 19 - Состав растворов лабораторного экстракционного каскада непрерывного действия (г/л)

Раствор	H_3PO_4	Ca	Fe	Al	Mg	Mn	Pb	Zn
исходная ФК	1153.36	0.41	0.37	0.09	0.072	0.011	0.001	0.002
рафинат	423.59	1.0	0.71	0.16	0.22	0.027	0.001	0.006
промраствор	963.74	0.18	0.27	0.05	0.029	0.005	0.001	0.004
реэкстракт I O:B = 3:1	681.0	$0.3 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$0.1 \cdot 10^{-3}$	$0.1 \cdot 10^{-3}$	$>10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$0.1 \cdot 10^{-3}$
реэкстракт II O:B = 4.8:1	777.09	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$0.4 \cdot 10^{-3}$	$0.2 \cdot 10^{-3}$	$>10^{-4}$	$0.1 \cdot 10^{-3}$	$0.2 \cdot 10^{-3}$

Результаты испытаний в непрерывном режиме на экстракционном каскаде показали принципиальную возможность экстракционной очистки технической фосфорной кислоты с применением 1-октанола, что может быть использовано в технологии получения фосфорной кислоты высокой степени чистоты с содержанием основных примесей на уровне $1 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-3}$ мас. %.

Таким образом, в результате испытаний в непрерывном режиме на экстракционном каскаде установлена принципиальная возможность очистки фосфорной кислоты с применением октанола и его изомеров, что может быть использовано в технологии получения фосфорной кислоты различной степени очистки. Предлагаемый способ очистки фосфорной кислоты с использованием метода жидкостной экстракции включает в себя следующие операции:

- 1) экстракция кислоты с использованием алифатического спирта RON ($\text{R} = \text{C}_7\text{-C}_9$ или их смесей),
- 2) промывка экстракта частью реэкстракта ($\text{C}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 8$ моль/л),
- 3) реэкстракция разбавленным реэкстрактом ($\text{C}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0.2$ моль/л),
- 4) очистка реэкстракта от органических примесей на активных углях (БАУ),
- 5) упаривание.

На основании полученных результатов принято решение о создании опытно-промышленной установки получения очищенной фосфорной кислоты с использованием экстракторов ЭСОТ производства ОАО «Российские редкие металлы» г. Санкт-Петербург производительностью 1 м³/час по сумме фаз на предприятии «СигмаТек» в Московской области. В качестве исходного раствора используется экстракционная фосфорная кислота, в качестве экстрагента - 2-этилгексанол-1.

4. Разложение титаномагнетитового концентрата

В данной главе представлены результаты

- изучения распределения компонентов ТМ в процессе его разложения водными и неводными растворами хлороводородной кислоты в различных температурных и концентрационных режимах;
- изучения химизма процесса неводного разложения твердого продукта;
- кинетических закономерностей процесса разложения ТМ в водной и неводной среде;
- проведения оценки потерь неводного растворителя с водной фазой и возможные пути их сокращения.

4.1 Характеристика исходного титаномагнетитового концентрата

Хибинский ТМ, являющийся предметом наших исследований, полученный в результате флотационного обогащения хибинских апатито-нефелиновых руд, имеет следующий состав, мас. %: 14.5-16.6 TiO_2 , 4.0-11.3 SiO_2 , 32-37 Fe_2O_3 , 29-45 FeO , 1.4-2.0 CaO , 1.7 MnO_2 , 0.68 Al_2O_3 , 0.31 MgO , 0.33-0.58 V_2O_5 .

Титаномагнетит является акцессорным минералом большинства хибинских пород. В рудах титаномагнетит наиболее часто присутствует в виде зерен размером от 0.2 до 30 мм. Он встречается вместе с апатитом и

нефелином, эгирином и сфеном. Среднее содержание титана в нем колеблется от 13 до 20%, кроме этого в минерале присутствует значительное количество железа и примесь ванадия [122]. По данным РФА основными минеральными составляющими фазами исходного ТМ являются магнетит Fe_3O_4 , ильменит FeTiO_3 , альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, антигорит $\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$, минералы группы амфиболов со структурой $\text{NaCa}_2\text{Fe}_4\text{AlSi}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ и ферроактинолит $\text{Ca}_2\text{Fe}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. Выделенная немагнитная фракция ТМ представлена в основном ильменитом FeTiO_3 и силикатной минеральной составляющей. Магнитная фракция включает в основном магнетит Fe_3O_4 с небольшим количеством ильменита.

Состав и свойства основных минералов, входящих в ТМ, представлены в таблице 20 [122, 123].

Таблица 20 - Свойства минералов, входящих в состав Хибинского ТМ

Минерал	Плотность, г/см ³	Твердость по шкале Мооса, хрупкость	Магнитная восприимчивость, м ³ /кг	Температура плавления, °С	Сингония	Излом
магнетит Fe_3O_4	4.9-5.2	5.5-6.0 хрупок	$(18-128) \cdot 10^{10}$	1591-1597	кубическая	раковистый
ильменит FeTiO_3	4.5-5.0	5.0-6.0	$(15-960) \cdot 10^{-3}$	1365	тригональная	раковистый до полураковистого
сфен CaTiSiO_5	3.3-3.9	5.0-6.0	$(4.4-4.7) \cdot 10^{-3}$	1127	моноклинная	неровный, раковистый
пирит FeS_2	4.9-5.2	6.0-6.5	$(0.2-0.7) \cdot 10^7$	1177-1188	кубическая	-
нефелин (Na,K)AlSiO ₄	2.55-2.66	5.5-6.0 хрупок	-	плавится легко	гексагональная	раковистый
эгирин $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$	3.5-3.54	6.0-6.5	$(48-54) \cdot 10^{-3}$	-	моноклинная	раковистый
апатит $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$	3.2-3.4	5.0 хрупок	$(1-5) \cdot 10^{-3}$	-	гексагональная	раковистый
альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	2.61-2.63	6.0-7.0 хрупок	-	1100	триклинная	неровный, раковистый
антигорит $\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$	2.5-2.7	2.5-3.5	-	-	моноклинная	раковистый, занозистый

По результатам микронзондового анализа были определены соотношения между основными минеральными составляющими ТМ и их химический состав (таблица 21).

Таблица 21 - Химический состав основных минеральных фаз ТМ по данным электронно-зондового анализа (фракция -125+63мкм)

Компоненты	Содержание, мас.%				
	гематит	титаномагнетит	сфен	нефелин	ильменит
TiO ₂	2.7-3.1	16.23-20.5	31.5-40.6	-	20.3-26.1
Fe ₂ O ₃	91.5-92.0	65.1	-	-	40.0-45.0
FeO	-	27.1	-	-	31.1-34.0
SiO ₂	2.5-2.7	-	29.2-31.9	43.6-45.1	-
Al ₂ O ₃	2.1-2.6	-	-	33.0-35.6	-
MgO	-	0.9-2.4	-	-	1.0-2.5
CaO	0.6	-	25.0-28.9	0.5-1.6	-
NaO	-	-	-	12.9-15.0	-
V ₂ O ₅	-	0.3-0.9	0.3-0.5	-	-

Распределение минеральных фаз по фракциям представлено в таблице 22, из данных которой следует, что более мелкая фракция концентрата +63 мкм обогащена титаномагнетитом, содержание которого достигает 70-80 % . Нерудная, в основном силикатная часть, концентрируется в более крупных фракциях +125, -125+100.

Таблица 22 - Минеральный состав ТМ по фракциям

Минералы	Массовая доля свободных зерен от крупности измельчения, %		
	+125	-125+100	+63
титаномагнетит	27	50	70-80
железо металл.	1	1	1
гематит	3	10	1
сфен	2	5	1
нерудные	68	35	20-30

Результаты изучения гранулометрического и химического состава исходного ТМ представлены в таблице 23.

Таблица 23 - Гранулометрический и химический состав исходного ТМ

Класс крупности, мкм	Выход, %	Содержание, мас. %									Извлечение, %								
		Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	V ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	V ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SO ₂
+160	0.6	13.37	18.5	8.81	0.27	21.65	0.73	0.19	0.92	0.198	0.23	0.39	0.37	0.40	1.18	1.41	0.76	1.17	0.52
+125	2.0	17.66	19.4	8.14	0.29	21.22	0.68	0.20	0.82	0.194	1.01	1.38	1.15	1.41	3.85	4.39	2.67	3.49	1.69
+100	11.0	19.34	19.0	8.86	0.30	19.40	0.64	0.20	0.76	0.186	6.06	7.43	6.86	8.05	19.35	22.71	14.30	17.79	8.90
+80	11.4	31.14	20.6	11.71	0.45	10.78	0.36	0.15	0.54	0.22	10.11	8.35	9.40	12.51	11.14	13.24	11.40	13.10	10.90
+40	42.0	36.53	24.57	14.90	0.39	10.70	0.28	0.15	0.44	0.20	43.67	36.70	44.07	39.95	40.74	37.94	42.00	39.32	36.52
+25	13.0	37.01	29.13	15.30	0.41	9.61	0.18	0.12	0.39	0.26	13.70	13.47	14.01	13.00	11.33	7.55	10.40	10.79	14.70
-25	20.0	44.06	39.09	16.30	0.43	7.28	0.14	0.11	0.29	0.30	25.08	27.80	22.96	20.98	13.20	9.03	14.67	12.34	26.09
исходный	100	35.13	28.12	14.20	0.41	11.03	0.31	0.15	0.47	0.23	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Как видно из результатов анализа, представленных в таблицах 21-23 исходный концентрат почти на 75% состоит из мелкозернистого материала крупностью -80 мкм и содержит 14.7% TiO_2 , 63.2% Fe_3O_4 и около 23% шлакообразующих оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO). Приведенные данные химического анализа свидетельствуют о загрязненности ТМ силикатами. Микрографический анализ исходного ТМ по фракциям показал, что поверхности всех зерен в разной степени покрывает пылевая фракция (рисунок 30).

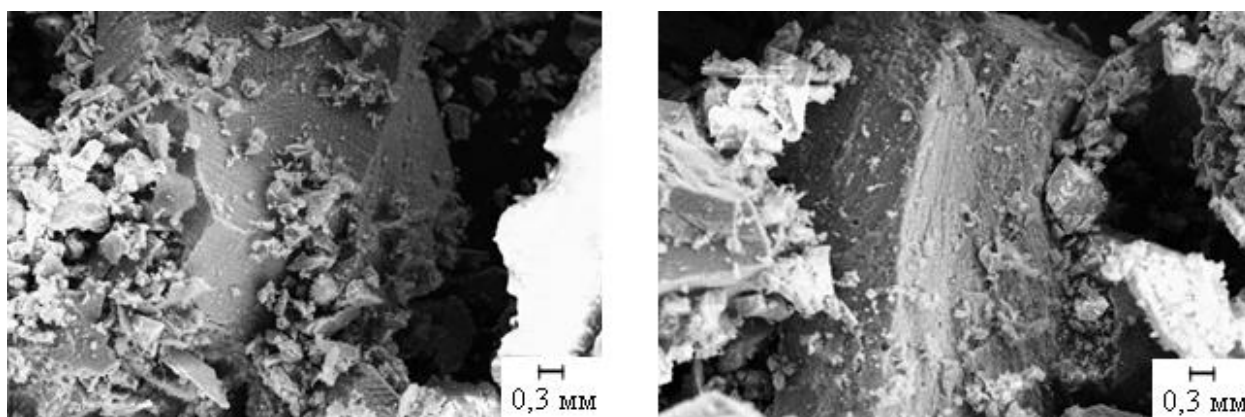


Рисунок 30 - Пылевая фракция на зернах титаномagnetита

Минералогические и электрозондовые исследования самих зерен титаномagnetита показали, что они не являются мономинеральными зернами, а представляют собой сложные полиминеральные образования. Крупные зерна титаномagnetита (80 мкм и более) имеют сложное строение и состоят из магнетитовой матрицы с включениями ильменита, шпинели, ульвёшпинели и других минералов. Крупность включений этих минералов в матрицу титаномagnetита составляет доли миллиметра. Особенно мелкими являются шпинель и удлиненные зерна ильменита, расположенные по ромбоэдрическим трещинам спайности и представляющие собой тонкую структуру распада твердого раствора (рисунок 31). Поэтому, несмотря на предварительную многократную мокрую магнитную сепарацию тонких фракций титаномagnetита, сростки титаномagnetита с силикатами полностью удалить не удастся. Также было отмечено, что в ТМ крупностью более 125 мкм около 50% рудных минералов находятся в комках такого же размера, как и мономинеральные зерна, но частицы в составе агломератов значительно

более мелкие (рисунок 32). Агрегаты представляют собой слипшиеся магнитные частицы титаномагнетита.

Содержание магнетитового минерала в ТМ по данным химического анализа колеблется от 47 до 65 мол.%. Часть Al_2O_3 , входит в кристаллическую решетку фаз кубической сингонии, но видимая шпинель в хибинском титаномагнетите не обнаружена. Магний и ванадий в значительной мере являются составной частью магнетита, хотя не исключен изоморфизм в сторону пикроильменита.

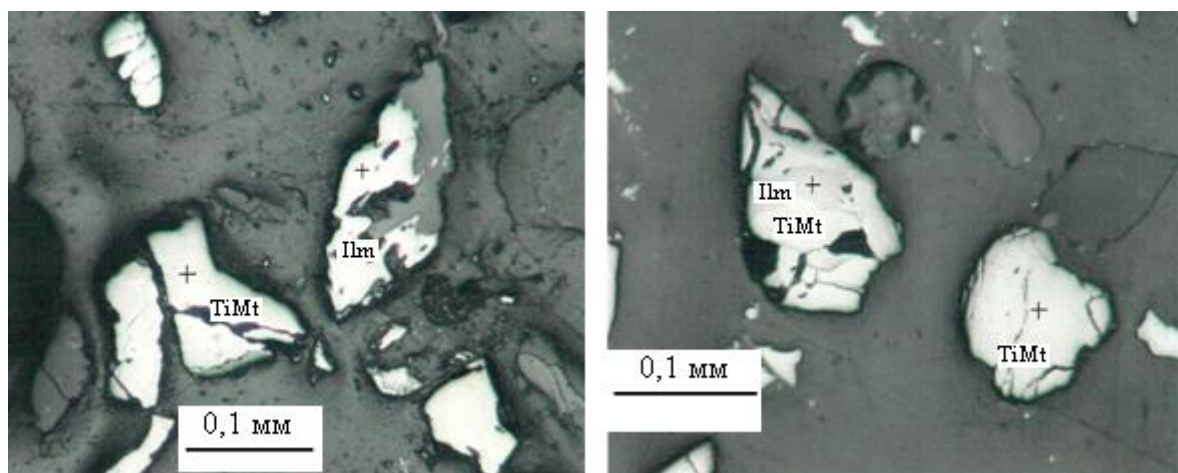


Рисунок 31 - Основные минеральные фазы, обнаруженные в Хибинском ТМ (TiMt - титаномагнетит, Ilm -ильменит)

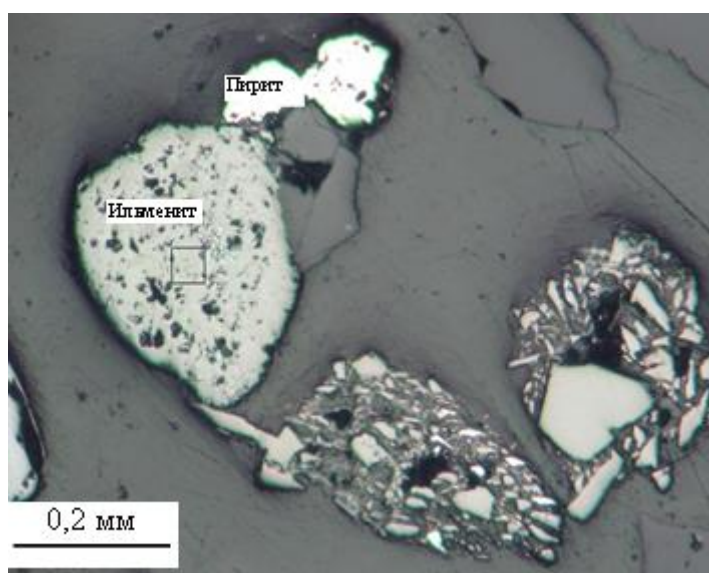


Рисунок 32 - Пример агрегатов титаномагнетита в концентрате крупностью +125мкм

Из результатов проведенных исследований следует, что титаномагнетит Хибинского месторождения представляет собой полидисперсную систему частиц сложного минерального состава: нефелина, эгирина, полевого шпата, апатита, сфена и титаномагнетита с измененной структурой приповерхностного слоя и с определенными механическими и физическими свойствами. Причем в ходе изучения минерального состава ТМ по фракциям было установлено, что содержание зерен собственно титаномагнетита с уменьшением крупности концентрата растет.

Предварительное фракционирование ТМ по крупности позволило нам выделить часть материала (+125 мкм), загрязненного пылевой силикатной составляющей. В работе для разложения была использована фракция ТМ с крупностью частиц 10 - 100 мкм, содержащая, мас. %: 16.7 TiO₂, 35.23 Fe₂O₃, 29.12 FeO; 0.41 V₂O₅; 11.03 SiO₂, 0.34 Al₂O₃, 0.52 CaO, 0.13 MgO.

4.2. Гидрохлоридная экстракционная переработка титаномагнетитового концентрата

В данном разделе рассмотрена возможность гидрометаллургической переработки ТМ с использованием для разложения растворов хлороводородной кислоты и метода жидкостной экстракции органическими реагентами для разделения и концентрирования основных компонентов ТМ - железа, ванадия и титана по отдельным продуктам.

При обработке ТМ хлороводородной кислотой титан переходит в солянокислый раствор в виде термодинамически неустойчивого в слабокислом растворе оксохлорида, гидролизующегося при высокой температуре (105°C) в кислой среде с образованием диоксида титана по реакциям (7-9).



Можно было бы предположить, что хорошо растворимое в хлороводородной кислоте железо переходит в раствор по реакциям (10-11):



Магнетит Fe₃O₄, входящий в состав ТМ представляет собой смешанный оксид FeO и Fe₂O₃, в кристаллической решетке которого присутствуют оба

типа ионов железа с таким же кубическим расположением, как в шпинелях, с которыми он изоморфен. Поэтому суммарный процесс разложения можно описать уравнением (12):



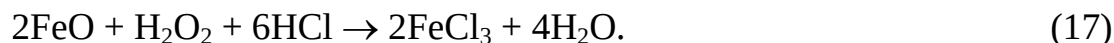
За исключением SiO_2 , растворимого только во фтористоводородной кислоте и остающегося в нерастворимом остатке, при обработке ТМ хлороводородной кислотой в раствор могут также выщелачиваться оксиды кальция, марганца, магния, алюминия и ванадия (18-21):



Поэтому в результате обработки ТМ количеством кислоты, близким к стехиометрически необходимому для растворения оксидов железа и оксидов растворимых элементов, твёрдый остаток должен представлять собой смесь диоксида титана, кремнезема, а также не до конца разложившийся ТМ, и не вскрытые примесные минералы.

В экспериментах расход HCl на 40% превышал количество, стехиометрически необходимого для выщелачивания железа по уравнениям (15-16), что было достаточно также для перевода в раствор и сопутствующих водорастворимых элементов, содержание которых в концентрате не превышало 1.5 мас. %.

С целью получения монораствора хлорида Fe^{3+} исследовали разложение ТМ в окислительной среде, для чего в реакционную смесь добавляли окислитель в виде перекиси водорода (H_2O_2) в количестве 150% к стехиометрии по реакции (17):



Изучение кинетики разложения ТМ растворами HCl , содержащими 200 - 420 г/л, при температуре $90 \pm 1^\circ\text{C}$ свидетельствуют о высокой скорости реакции разложения, возрастающей с увеличением концентрации кислоты, с достижением максимальных концентраций железа и ванадия в растворе через 2-4 часа (Таблица 24). Повышение концентрации титана в растворе от 1.2 до 8.1 г/л Ti связано с соответствующим повышением остаточной кислотности водной фазы при использовании все более концентрированной кислоты и

увеличением при этом растворимости гидролизированных форм титана. Ванадий эффективнее извлекается концентрированными (300-400 г/л) растворами HCl и его содержание в фильтратах через 2-3 часа достигает 0.45-0.50 г/л при степени извлечения 93-98%. Извлечение железа в раствор стабильно высокое ($E = 75-98\%$) и концентрация его в фильтратах находилась на уровне 30-40 г/л (Таблицы 24- 26). В остатке после разложения ТМ оставались преимущественно оксиды кремния и титана.

Таблица 24 - Кинетика разложения ТМ в растворах хлороводородной кислоты ($t = 90 \pm 1^\circ\text{C}$, $T:Ж = 1:10$)

С _{НСЬ} , г/л	τ, час	Содержание в фильтрате, г/л				
		Fe ³⁺	Fe ²⁺	Ti	V	Fe _{общ}
200	1	27.5	3.5	0.9	0.38	31.0
	2	30.5	4.0	1.2	0.40	34.5
	3	30.5	4.0	1.5	0.41	34.5
	4	30.5	5.0	1.2	0.42	35.5
	5	34.0	4.0	0.9	0.44	38.0
300	1	33.5	4.0	2.7	0.44	37.5
	2	33.5	5.0	3.3	0.43	38.5
	3	32.5	7.5	4.5	0.43	40.0
	4	34.5	7.5	4.2	0.42	42.0
	5	36.5	7.5	4.2	0.43	44.0
420	1	32.0	8.0	6.6	0.45	40.0
	2	37.5	5.0	8.4	0.46	42.5
	3	39.5	4.5	9.6	0.46	44.0
	4	40.0	4.0	9.0	0.46	44.0
	5	40.0	4.0	8.1	0.46	44.0

Таблица 25 - Влияние концентрации HCl на растворение основных компонентов ТМ (Т:Ж = 1:10, t = 90±1°C, τ = 5 час)

№ п/п	C _{HCl} , г/л	Извлечение в фильтрат, %				Содержание в остатке, мас.%				
		Fe ³⁺	Fe ²⁺	Ti	V	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	V ₂ O ₅	SiO ₂
1	200	92.9	72.4	8.2	95.7	4.70	14.41	41.61	0.14	27.54
2	300	96.9	94.9	38.0	95.7	3.31	4.31	16.75	0.11	46.59
3	420	94.5	98.0	73.3	99.4	6.87	1.93	4.31	0.04	43.30

Оптимальным расходом хлороводородной кислоты следует считать соотношение Т:Ж = 1:6-7, при котором достигается 93%-ное извлечение в раствор железа и 98%-ное извлечение ванадия при незначительном переходе титана (Таблица 26). При более низком расходе кислоты возможно значительное концентрирование железа и ванадия в фильтратах, однако полученные растворы нестабильны и при охлаждении наблюдались процессы кристаллизации хлорида железа.

Таблица 26 - Влияние расхода хлороводородной кислоты (Т:Ж) на разложение ТМ (t = 90±1°C, t = 5 час, C_{HCl} = 300 г/л)

№ п/п	Т:Ж	Фильтрат, г/л / Извлечение*, %				Содержание в остатке, мас.%				
		Fe ³⁺	Fe ²⁺	Ti	V	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	V ₂ O ₅	SiO ₂
1	1:10	36.5 96.9	7.5 94.9	4.2 38.0	0.43 5.7	3.31	4.31	16.75	0.07	46.59
2	1:8	43.5 93.2	9.0 94.5	5.0 36.2	0.44 98.0	7.40	4.80	28.2	0.07	39.50
3	1:5	60.0 84.2	10.0 75.2	5.4 24.5	0.83 94.7	11.31	14.09	39.0	0.13	28.30

* - расчет произведен по содержанию в остатке

Изучение влияния температуры на извлечение основных компонентов из ТМ в раствор показало, что при использовании для выщелачивания HCl концентрацией 300 г/л оптимальным является температура выше 90°C, при которой обеспечивается высокое извлечение железа и ванадия в раствор при

низком извлечении титана. При повышении температуры выше 75°C усиливается гидролиз растворенного оксохлорида титана и содержание Ti в водной фазе сокращается (таблица 27, рисунок 33).

Таблица 27 - Влияние температуры процесса на извлечение компонентов из ТМ раствором хлороводородной кислоты ($t = 5$ час, $C_{\text{HCl}} = 300$ г/л, Т:Ж = 1:10)

№ п/п	t, °C	Фильтрат, г/л				Содержание в остатке, мас.%				
		Fe ³⁺	Fe ²⁺	Ti	V	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	V ₂ O ₅	SiO ₂
1	40	27.0	8.0	1.1	0.42	9.11	24.29	31.20	0.11	26.40
2	60	31.5	5.5	2.5	0.43	10.71	21.29	30.94	0.09	34.80
3	75	34.5	7.5	8.2	0.43	13.99	14.51	20.80	0.06	44.70
4	90	36.5	10.5	7.5	0.43	3.31	4.31	24.71	0.04	46.60
5	96	37.1	14.1	6.1	0.43	2.01	1.05	31.22	0.03	47.15

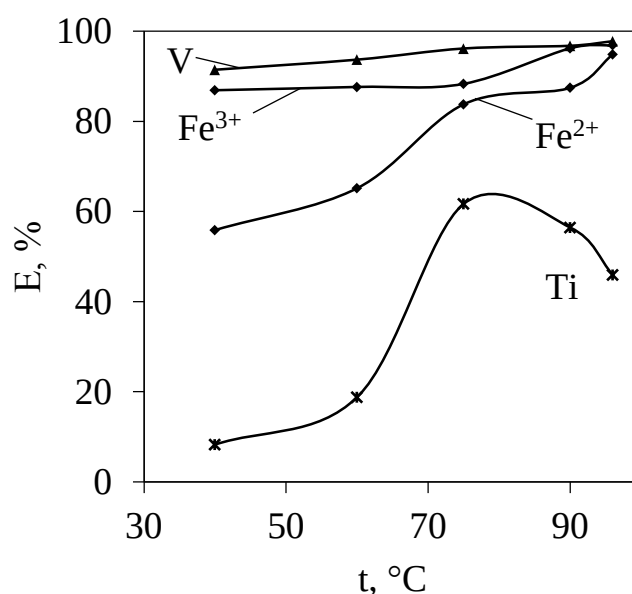


Рисунок 33 - Влияние температуры процесса на извлечение компонентов из ТМ раствором хлороводородной кислоты (Т:Ж=1:10, $C_{\text{HCl}} = 300$ г/л)

Исследования показали, что способ загрузки исходного ТМ не оказывает существенного влияния на степень перехода металлов в раствор, однако, фильтруемость растворов при порционной загрузке ТМ заметно улучшалась, что, как известно, связано с уменьшением образования растворимых полимеризованных форм кремниевой кислоты (Таблица 28).

Таблица 28 - Влияние способа загрузки на разложение ТМ хлороводородной кислотой ($\tau = 5$ час, $C_{\text{HCl}} = 300$ г/л, Т:Ж = 1:10, $t = 96 \pm 1^\circ\text{C}$.)

№	Загрузка	Фильтрат, г/л				Содержание в остатке, мас. %				
		Fe^{3+}	Fe^{2+}	Ti	V	Fe_2O_3	FeO	TiO_2	V_2O_5	SiO_2
1	порцион ная	33.5	10.0	6.0	0.48	4.85	12.77	26.16	0.075	27.8
2	единовр емная	34.0	12.0	10.7	0.49	3.31	9.80	18.65	0.037	37.32

В таблице 29 представлены результаты разложения ТМ в течение 4 ч растворами 300 г/л HCl и 300 г/л HCl + H_2O_2 при температуре $96 \pm 1^\circ\text{C}$, Т:Ж = 1:6. Очевидно, что введение окислителя в реакционную смесь при разложении ТМ усиливает эффективность разложения ТМ хлороводородной кислотой. Понижение концентрации титана в растворе с 11.98 до 7.54 г/л может быть связано с соответствующим понижением остаточной кислотности водной фазы от содержания 136.9 до 71.5 г/л HCl и, как следствие, усилением гидролиза оксохлорида титана в слабокислых средах.

Таблица 29 - Состав продуктов от солянокислотного разложения ТМ без и в присутствии окислителя

Реагенты	Продукты	Масса, г, Объем, л	Содержание, мас. %, или г/л				
			Извлечение, %				
			TiO ₂	SiO ₂	Fe ₃ O ₄	FeO	V ₂ O ₅
Содержание в ТМ, %		70	16.7	11.03	64.35	29.12	0.41
HCl	Осадок 1	20.5	32.1	36.5	16.7	5.92	0.07
	Фильтрат	0.42	11.98 36.39	0.25 0.97	97.9 91.82	42.33 87.32	0.65 95.12
HCl + H ₂ O ₂	Осадок 2	17.5	49.1	43.57	3.95	1.85	0.05
	Фильтрат	0.4	7.54 25.8	0.03 0.16	110.26 97.91	0.25 98.41	0.70 96.55

Таким образом, после разложения концентрата в растворах хлороводородной кислоты в оптимальных условиях нами были получены

фильтраты различных составов. В присутствии окислителя получали фильтраты, содержащие только окисленное железо в виде FeCl_3 , следующего состава, г/л: Fe_3O_4 – 110.26, FeO – 0.25, TiO_2 – 7.54, V_2O_5 – 0.69, HCl – 71.50 г/л. В случае разложения ТМ без окислителя фильтраты содержали железо в двух степенях окисления Fe^{+2} и Fe^{+3} и содержали, г/л: Fe_3O_4 – 97.90, FeO – 42.33, TiO_2 – 11.98, V_2O_5 – 0.65, HCl – 136.9 г/л. Рентгенограммы остатков после разложения ТМ фиксировали присутствие в них: рентгеноаморфного SiO_2 , TiO_2 в форме анатаза, а также трудно растворимых минеральных форм в основном в виде ильменита FeTiO_3 , силикатной составляющей в виде альбита, антигорита, ферроактинолита и минералов группы амфиболов [182].

Изучена возможность экстракционной переработки полученных фильтратов с применением органических соединений нескольких классов: нейтральных фосфор – и кислородсодержащих экстрагентов (ТБФ, ТиБФ, 1-октанол, 2-этилгексанол-1, 1-деканол и техническая смесь спиртов $\text{C}_8\text{-C}_{10}$) и органической смеси на основе третичного амина (30% ТАА в о-ксилоле). Спирты, ТБФ и ТиБФ использовали без разбавителей.

Известно, что эффективность экстракции железа, титана и ванадия из хлоридных сред определяется формой нахождения их в растворах хлороводородной кислоты и устойчивостью экстрагируемых комплексов [144, 154, 183]. Fe^{3+} из хлоридных растворов хорошо экстрагируется нейтральными кислородсодержащими и фосфорсодержащими экстрагентами по гидратно-сольватному механизму в виде комплексной металлгалогенидной кислоты HFeCl_4 . Fe^{2+} из хлоридных сред практически не экстрагируется из-за низкой устойчивости металлгалогенидных комплексов. Ванадий и титан после разложения ТМ находятся в растворе в наиболее устойчивых формах в виде хлорида ванадила VOCl_2 и оксихлорида титана TiOCl_2 . В обзорах [184, 185] приведены литературные данные по экстракции Ti из хлоридных сред нейтральными (кислород- и фосфорсодержащими), катионообменными и анионообменными экстрагентами в широком диапазоне концентраций хлороводородной кислоты. Показано, что областью эффективной экстракции тетраоксида титана анионообменными экстрагентами является содержание HCl в интервале 6-8 моль/л, нейтральными и катионообменными – 8-10 моль/л. Причем практическое применение катионообменных экстрагентов затруднено из-за низкой скорости кинетики экстракции хлорида титана. В обзор также включены

результаты исследований применения жидкостной экстракции селективного выделения железа, титана и ванадия из растворов переработки титансодержащего сырья хлороводородной кислотой. Сделан вывод о том, что регулируя содержание хлороводородной кислоты в растворе можно селективно выделять целевые компоненты с получением обособленных растворов.

Для определения условий экстракционного концентрирования ванадия на модельных растворах была изучена экстракция V^{5+} из растворов HCl wybranymi экстрагентами.

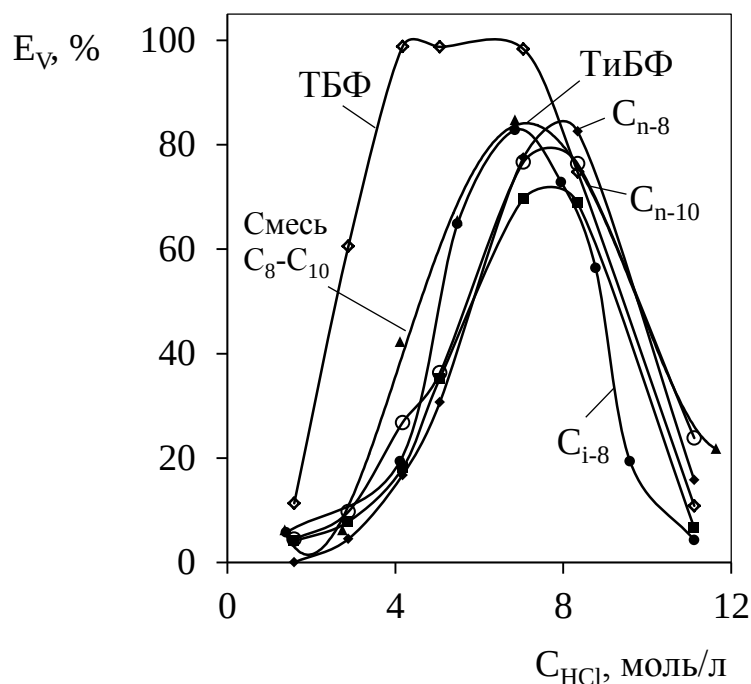


Рисунок 34 - Извлечение V^{5+} из растворов HCl при экстракции нейтральными экстрагентами ($V^{5+}_{исх} = 0.42$ г/л, $V_o : V_v = 1:1$, $t = 20 \pm 1^\circ C$)

Как следует из представленных на рисунке 34 результатов, наиболее эффективными для извлечения V^{5+} из растворов хлороводородной кислоты являются фосфорорганические соединения. Так, ТБФ полностью ($E_v = 98-99\%$) извлекает ванадий в широком интервале содержания кислоты ($C_{HCl} = 2-7$ моль/л), что согласуется с литературными данными [147, 152]. Спиртами ванадий извлекался в меньшей степени даже при более высокой кислотности ($C_{HCl} = 6-9$ моль/л; $E_v = 60-80\%$), а коэффициенты распределения V^{5+} в оптимальном интервале кислотности при экстракции трибутилфосфатом ($D_v = 49-60$) на порядок превосходят коэффициенты распределения при экстракции спиртами ($D_v = 3-5$). Экстракция ванадия падает при разветвлении

углеводородного радикала вследствие проявления стерического фактора. При использовании для экстракции V^{+5} технической смесью спиртов C_8-C_{10} наблюдался синергетный эффект, приводящий к смещению эффективной экстракции ванадия в менее кислую область ($HCl = 4-6$ моль/л). Это может быть связано с образованием хорошо экстрагируемых смешанных комплексных сольватов, содержащих в гидратно-сольватной сфере молекулы нескольких нейтральных экстрагентов.

При повышении концентрации хлороводородной кислоты свыше 7 моль/л для ТБФ и свыше 8 моль/л для алифатических спиртов наблюдалось резкое снижение коэффициентов распределения и извлечения V^{5+} , что может быть связано, с одной стороны, с восстановлением в солянокислой среде экстрагируемой формы V^{5+} в виде ванадат-иона до его наиболее устойчивой, но менее экстрагируемой формы V^{4+} в виде иона ванадила VO^{2+} [154], а с другой стороны - с возрастающей конкурирующей экстракцией хлороводородной кислоты.

Данные по равновесному распределению ванадия в виде изотермы экстракции ТБФ на модельных растворах, содержащих HCl , представлены на рисунке 35, а. Суммарное извлечение V^{+5} из раствора, содержащего $HCl_{исх} = 100$ г/л, за 6 ступеней экстракции составляло порядка 82%.

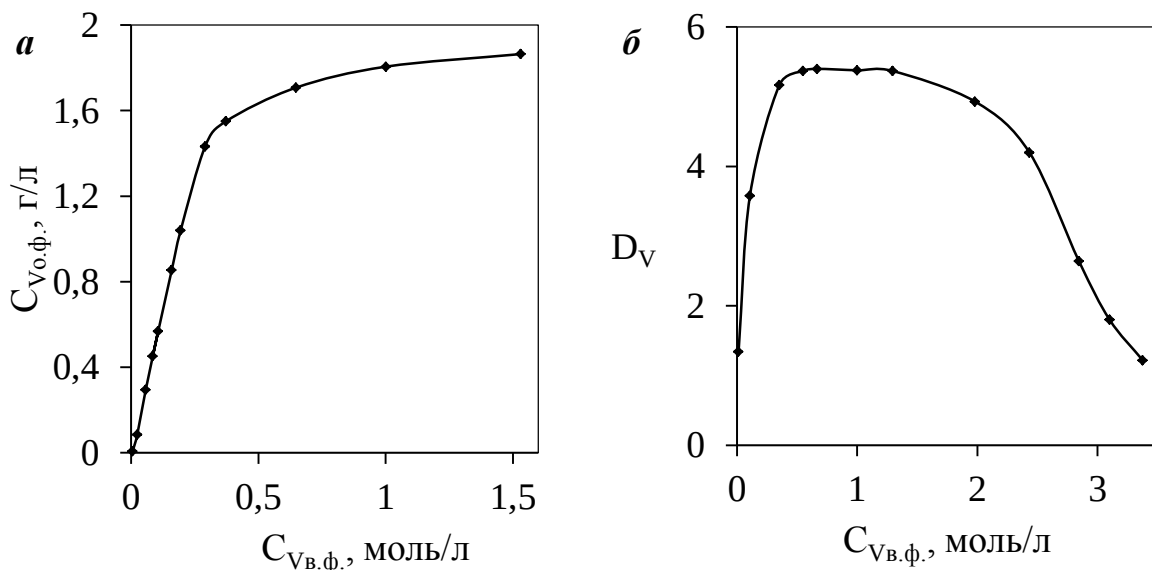


Рисунок 35 - Изотерма экстракции (а) и коэффициент распределения (б) V при экстракции ТБФ из раствора хлороводородной кислоты ($V_{исх} = 3.35$ г/л, $HCl_{исх} = 100$ г/л; $V_O:V_B = 1:1$, $t = 20 \pm 1^\circ C$)

Проведенные исследования показали, что концентрация ванадия в растворах существенно влияет на его экстракцию (Рисунок 35, б). При

увеличении содержания V^{5+} от 0.04 до 1.3 г/л наблюдался рост коэффициентов распределения и извлечения ванадия, а затем при дальнейшем увеличении концентрации V^{5+} с 1.3 до 3.4 г/л резкое уменьшение этих значений [186, 187]. Это, очевидно, связано с образованием более крупных многозарядных оксохлорванадиевых полимерных комплексных ионов, отличающихся, согласно общей теории экстракции, худшей экстрагируемостью, приводящей к снижению коэффициентов распределения ванадия [188].

При экстракции V^{5+} из растворов хлороводородной кислоты ТБФ ($V_{исх}=1.3$ г/л, $HCl_{исх}=100$ г/л) было обнаружено увеличение его коэффициентов распределения от 0.76 до 1.13 с ростом температуры раствора от 20 до 60°C. При этом извлечение ванадия возрастало в 1.3 раза с 43 до 53%, что может быть вызвано обратным процессом деполимеризации при повышенных температурах гидролизованных хлоридсодержащих комплексных ванадиевых кислот и образованием более экстрагируемых форм. Подобная зависимость была обнаружена также авторами [189] при экстракции V^{5+} вторичными жирными спиртами из серноокислых растворов.

Поскольку в реальных продукционных растворах после солянокислотного разложения ТМ ванадий будет присутствовать на фоне высоких концентраций хлорида железа, на модельных растворах было исследовано взаимное влияние элементов в процессе экстракции ТБФ. Концентрация HCl и Fe^{3+} в растворе перед экстракцией составляла: $C_v=0.4$ г/л, $C_{Fe^{3+}} = 4 - 90$ г/л, $C_{HCl} = 100$ г/л (Рисунок 36).

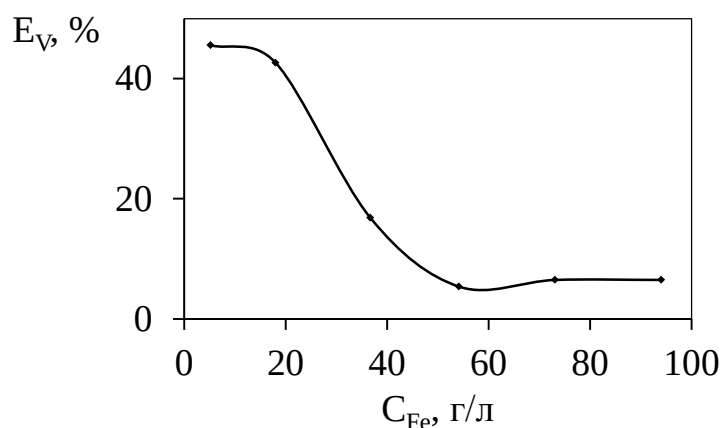


Рисунок 36 - Зависимость $E(V^{5+})$ от $C(Fe^{3+})$ при экстракции ТБФ

Полученные результаты, показывают, что присутствие железа как макрокомпонента оказывает сильное подавляющее воздействие на

экстракцию микрокомпонента - ванадия ТБФ. С ростом содержания железа до 90 г/л коэффициенты распределения ванадия уменьшались с 0.84 до 0.07 и извлечение ванадия падает, соответственно, с 43 до 6.5% [190]. Согласно общей теории экстракции это может быть следствием экстракции макрокомпонента железа и микрокомпонента ванадия из растворов хлороводородной кислоты по сходному гидратно-сольватному механизму в виде комплексных металлгалогенидных кислот, гидратированных и сольватированных в катионной части. Это было подтверждено проведенными ИК-спектроскопическими исследованиями, идентифицировавшими в ванадийсодержащих трибутилфосфатных экстрактах четко выраженную полосу поглощения с $\nu_{\max}$ 1720 см^{-1} , соответствующую иону гидроксония H_3O^+ [159, 160, 191].

В таблицах 30, 31 представлены результаты экстракционной переработки фильтратов, полученных при разложении ТМ в оптимальных условиях в присутствии и без окислителя (H_2O_2). Экстракция проводилась методом исчерпывания при $t = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ и соотношении объемов фаз $V_0:V_B = 1:1$.

Таблица 30 - Экстракция металлов из фильтрата после разложение ТМ без окислителя

№ ступени	Содержание в рафинате, г/л				Извлечение в экстракт за 3 ступени экстракции %		
	Fe_3O_4	FeO	V_2O_5	TiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	V_2O_5
1-октанол							
I	70.26	42.24	0.61	10.85	54.4	не извл	не извл
III	59.93	41.87	0.61	10.57	73.5	10.1	10.9
ТБФ							
I	45.82	39.56	0.60	4.37	не извл	64.7	не извл
III	49.70	42.15	0.56	0.28	73.9	98.2	13.6
Раствор ТАА в о-ксилоле							
I	57.17	43.44	0.65	10.99	не извл	8.2	не извл
III	57.17	45.47	0.64	3.24	82.3	73.5	10.1

Результаты, представленные в таблице 30, показывают, что при переработке фильтратов, полученных при разложении ТМ без окислителя, с

использованием в качестве экстрагента 1-октанола после 3-х последовательных ступеней экстракции в рафинате концентрируется ванадий, Fe^{2+} и перешедший в раствор титан. Незначительное количество ванадия и титана переходит в экстракт на первой ступени, что приводит к их перераспределению и является нежелательным моментом. Эта тенденция усиливается при использовании ТБФ и ТАА.

В таблице 31 представлены данные после экстракции металлов из фильтратов, полученных при разложении ТМ в присутствии окислителя и содержащих хлорид железа преимущественно в одной форме в виде FeCl_3 . Очевидно, что для таких растворов наиболее эффективными являются ТБФ и ТиБФ, позволяющие за 3-5 ступеней почти полностью выделять в экстракт Fe^{3+} и максимально концентрировать ванадий в рафинате за счет эффекта подавления экстракции.

Таблица 31 - Экстракция металлов из хлороводородного фильтрата после разложение ТМ в присутствии окислителя (H_2O_2)

Содержание в конечном рафинате, г/л			Извлечение в экстракт за n ступеней экстракции, %		
Fe_3O_4	TiO_2	V_2O_5	Fe_3O_4	TiO_2	V_2O_5
Раствор ТАА в о-ксилоле (n=5)					
4.42	0.55	0.81	79.1	72.1	не извл
ТБФ (n=4)					
$<10^{-4}$	7.90	0.81	99.9	28.5	5.1
ТиБФ (n=6)					
2.27	7.90	0.81	97.5	28.1	4.7
1-октанол (n=10)					
5.08	9.85	0.68	91.5	14.1	16.4
2-этилгексанол-1 (n=8)					
12.65	9.21	0.49	88.7	11.4	5.89
1-деканол (n=6)					
13.1	9.10	0.52	85.9	15.8	10.1
смесь спиртов $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ (n=6)					
11.91	8.51	0.47	90.7	23.6	13.2

Для снижения содержания примесей в экстракте с целью получения более чистого конечного продукта (реэкстракта) может быть введена

дополнительная операция промывки экстракта. В таблице 32 представлены результаты промывки насыщенных экстрактов ТБФ водой, HCl и раствором FeCl₃. Введение дополнительной операции промывки экстракта водой при V₀:V_B=15:1 за 2 ступени обеспечило практически полную отмывку от примесей (E_{Ti} = 96%, E_V = 99.9%), содержание примесей при этом снизилось почти в 32 раза.

Таблица 32 - Промывка экстракта ТБФ.

Состав исходного экстракта, г/л: Fe₃O₄ - 25.06, TiO₂ - 0.63, V - 0.051

Ступень	C _{Me} , пром.раствор			C _{Me} , экстракт			E _{Me} в пром.р-р, %		
	Fe ₃ O ₄	TiO ₂	V ₂ O ₅	Fe ₃ O ₄	TiO ₂	V ₂ O ₅	Fe ₃ O ₄	TiO ₂	V ₂ O ₅
Пром. раствор: вода; V ₀ :V _B =15:1									
1	1.55	17.70	1.56	25.78	0.18	0.005	1.30	77.97	91.25
2	1.19	1.35	0.05	26.93	0.026	>0.0001	1.51	85.41	98.94
Извлечение за 2 ступени:							3.02	96.79	99.91
Пром. раствор: HCl (C _{HCl} =50 г/л; V ₀ :V _B =20:1)									
1	17.91	7.35	0.78	21.02	0.57	0.039	1.81	29.13	38.41
2	13.45	4.65	0.29	20.43	0.31	0.023	2.44	46.12	41.12
Извлечение за 2 ступени:							4.46	61.91	63.83
Пром. раствор: FeCl ₃ (C _{FeCl3} =50 г/л; V ₀ :V _B =20:1)									
1	64.35	16.51	1.37	31.91	0.24	0.018	6.59	70.47	72.65
2	47.66	1.02	0.23	29.56	0.19	0.007	7.42	21.06	63.71
Извлечение за 2 ступени:							13.52	76.68	90.08

Из промытого водой экстракта, содержащего железо, после реэкстракции подкисленной водой получен раствор хлорида железа. Процесс реэкстракции железа из трибутилфосфатных экстрактов протекает эффективно за 2-3 ступени (таблица 33). Содержание примесей в конечном реэкстракте находится на уровне 10⁻²-10⁻³ г/л.

Таблица 33 - Реэкстракция Fe³⁺ из экстрактов на основе ТБФ ([Fe₃O₄] в экстракте = 26.93 г/л, V₀:V_B = 3:1; H₂O)

№ ступени	1	2	3	4
-----------	---	---	---	---

$[Fe^{3+}]$ в реэкстракте, г/л	42.5	33.20	13.01	3.2
$E_{Fe^{3+}}$, % в реэкстракт	46.34	35.81	13.96	0.5

После упаривания досуха полученных растворов (реэкстракта хлорида железа Fe^{3+} и рафината) и прокалики осадков при температурах 500-600°C получены: оксид железа (гематит) с содержанием, мас. %: 99.79 Fe_2O_3 , 0.16 V_2O_5 , а также Ti -V продукт с содержанием, мас. %: 85.75 TiO_2 , 6.11 V_2O_5 , 2.60 Fe_2O_3 и до 5.5% суммы примесей. По данным РФА остатки представляют собой гематит и смесь $FeTi_2O_5$ и TiO_2 рутильной модификации.

Из суммы растворов (рафинат + промраствор) рассмотрена возможность разделения титана и ванадия. Опираясь на литературные данные по экстракции хлорида титана и полученные результаты по экстракции из фильтрата (Таблица 30, 31), в качестве экстрагента был выбран ТАА в о-ксилоле. Концентрация хлороводородной кислоты в предварительно упаренном в 2.5 раза растворе была доведена до 6 моль/л. Результаты показали, что после 4-х ступеней экстракции ТАА при $V_O:V_B = 1:1$ достигается практически полное и селективное выделение титана из раствора (Таблица 34).

Таблица 34 - Экстракция титана ТАА из упаренного раствора.

Состав исходного раствора, г/л: Fe_3O_4 - 0.82, TiO_2 - 24.73, V - 2.31, $C_{HCl} = 6$ моль/л

№ ступени	Содержание в рафинате, г/л			Извлечение в экстракт, %		
	Fe_3O_4	TiO_2	V_2O_5	Fe_2O_3	TiO_2	V_2O_5
I	$< 10^{-4}$	6.53	2.43	≥ 100	74.95	0.20
II	$< 10^{-4}$	2.42	2.73	≥ 100	91.77	0.61
III	$< 10^{-4}$	0.91	2.83	≥ 100	97.05	0.74
IV	$< 10^{-4}$	0.001	2.94	≥ 100	99.89	0.79

Изучение распределения при экстракции ТБФ и ТАА сопутствующих хлоридов металлов, а именно Al, Ca и Mg, присутствующих в растворе после гидрохлоридного разложения ТМ, показало, что они не извлекаются в рамках данных экспериментальных условий. Содержание в конечном рафинате примесных элементов в виде хлоридов металлов составляет, г/л:

Al_2O_3 - 0.90 г/л; CaO - 0.41; MgO - 0.02 г/л, концентрация хлороводородной кислоты составляет 5.9 моль/л. Ванадий из раствора можно селективно выделить экстракцией спиртами или ТБФ (Рисунок 34).

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что оптимальным вариантом переработки ТМ следует считать разложение ТМ в присутствии окислителя (H_2O_2), обеспечивающего наиболее полный переход ванадия и железа в моноформе (FeCl_3) в раствор, что при использовании в качестве экстрагента ТБФ создает необходимые условия для максимального выделения и концентрирования железа при минимальном количестве ступеней экстракции. Предложен многостадийный процесс переработки растворов выщелачивания, включающий в себя три стадии экстракции. На первой осуществляется экстракция железа ТБФ, на второй - из подкисленного объединенного раствора (промывной раствор и рафинат) экстракцией ТАА выделяется титан, ванадий из раствора может быть выделен экстракцией спиртами или ТБФ [192].

4.3 Разложение титаномагнетитового концентрата в среде неводного растворителя

В данном разделе изучена возможность селективного растворения ТМ в среде неводного растворителя. В качестве органических неводных растворителей для разложения ТМ были использованы одноатомные алифатические спирты различной структуры ROH ($\text{R}=\text{C}_7\text{-C}_8$): 1-гептанол и изомеры октанола (1-октанол и 2-этилгексанол-1), предварительно насыщенные хлороводородной кислотой.

Экспериментально разложение ТМ спиртовым хлороводородным экстрактом осуществляли в термостате в трехгорлой колбе с обратным холодильником, загружая исходный твердый продукт одновременно либо порционно в нагретый неводный растворитель. Подготовку неводного растворителя к выщелачиванию осуществляли путем дву- трехкратного контактирования алифатического спирта с 40 и 30%-ной хлороводородной кислотой при $V_{\text{O}}:V_{\text{B}}=3:1$. Концентрация хлороводородной кислоты в насыщенных спиртовых экстрактах колебалась в интервале 3.3-5.5 моль/л.

Механизм неводного разложения твердого продукта в системе органический растворитель - МК можно представить следующим образом: выщелачивающий агент (хлороводородная кислота) взаимодействует с растворимой составляющей минерала, образовавшееся соединение

диффундирует через водную фазу к поверхности раздела водная фаза - неорганический растворитель и затем экстрагируется. Вода, входящая в состав исходной системы спирт - кислота, в этом процессе играет немаловажную роль. Органический растворитель, обладающий низкой диэлектрической проницаемостью и ярко выраженными гидрофобными свойствами, не может проникнуть в поровое пространство исходного сырья, поэтому подвод выщелачивающего агента (кислоты) к твердым частицам, имеющим гидрофильный характер, затруднен. При добавлении в систему небольших количеств воды (основная масса которой заполняет поры и капилляры твердых частиц) кислота из органического растворителя реэкстрагируется в водную фазу и взаимодействует с извлекаемым минералом. Также водная микрофаза образуется в системе в результате взаимодействия оксидов металлов, входящих в минерал с кислотой (уравнение 7-16). Таким образом, можно предположить, что после сольворазложения ТМ неводным растворителем на основе алифатического спирта и хлороводородной кислоты экстрагируемые спиртами комплексы окисного хлорида железа и ванадия будут переходить в экстракт, а оксохлорид титана и хлорид закисного железа будут концентрироваться в водной фазе.

С целью установления влияния строения углеводородного радикала спирта, была изучена кинетика разложения ТМ спиртами с различной длиной и структурой углеводородного радикала: 1-гептанольным, 1-октанольным, 2-этилгексанол-1 хлороводородными экстрактами. Анализ полученных данных показал, что при обработке органическим реагентом исходного продукта, происходит его разложение с разделением на три фракции: обогащенная ванадием и железом водная микрофаза (рафинат), железосодержащий экстракт и неразложившийся Ti-Si остаток. Соотношение экстракта и водной фазы после разложения ТМ определялось структурой алифатического спирта [193-195]. Так, при использовании системы спирт-HCl на основе 1-гептанола отношение составляло $V_o:V_b = 7:1$, на основе 2-этилгексанол-1 - $V_o:V_b = 16:1$, а в случае использования системы спирт-HCl на основе 1-октанола водная фаза образовывалась в микроколичествах ($V_o:V_b = 29:1$). Полученная зависимость коррелирует со значениями растворимости воды в соответствующем спирте, а также с гидратными числами в экстрагируемых комплексах гидратно-сольватных комплексах спирта с HCl.

Как видно из результатов, представленных на рисунке 37, процесс разложения в неводной среде зависит от структуры спирта и в целом характеризуется достаточно высокой скоростью реакции: продолжительность процесса, необходимая для достижения равновесия, составляет порядка 1.5 часов.

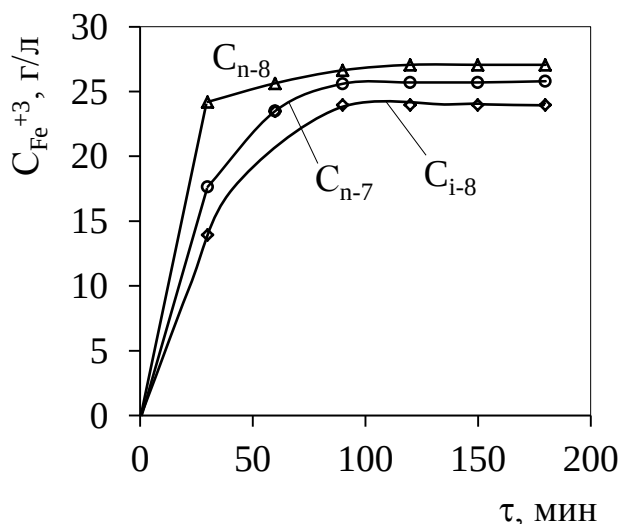


Рисунок 37 - Кинетика разложения титаномагнетита алифатическими спиртами ($t = 30^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{HCl}} = 2.5$ моль/л, Т:Ж = 10:1).

В таблице 35 приведены обобщенные результаты разложения ТМ спиртовыми экстрактами, содержащими хлороводородную кислоту.

Таблица 35 - Сравнительная оценка эффективности переработки титаномагнетита различными алифатическими спиртами

	Рафинат C_{Me} , г/л				Экстракт C_{Me} , г/л		
	Извлечение, %				Извлечение, %		
	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Ti	V	Fe^{3+}	Ti	V
C_{n-7}	21.82 3.63	80.00 57.9	-	2.96 59.76	27.00 84.87	-	0.07 23.54
C_{n-8}	6.27 3.39	102.92 61.1	1.13 4.85	6.98 75.56	25.50 87.81	0.06 0.65	0.05 10.44
C_{i-8}	13.65 7.1	52.10 44.9	-	4.67 11.64	22.02 74.59	-	0.03 21.74

Наиболее высокое извлечение Fe^{3+} в фазу неводного растворителя достигалось при использовании 1-октанола, в системе с которым выделялось наименьшее количество водной фазы. В результате в рафинате резко

повышалась концентрация железа и создавались оптимальные условия для эффективной его экстракции 1-октанолом [196, 197].

ИК-спектроскопическое исследование 1-октанольных экстрактов, полученных в результате сольвопроцесса, идентифицировало в спектрах полосу поглощения в области 1640 см^{-1} , соответствующую полосе поглощения иона гидроксония H_3O^+ (рисунок 39). Это дает возможность предположить реализацию гидратно-сольватного механизма перехода целевого компонента в фазу неводного растворителя и подтверждает важную роль микрофазы воды в совмещенном процессе «экстракция-выщелачивание» [144, 145]. Подтверждена устойчивость 1-октанола при многократном циклическом использовании.

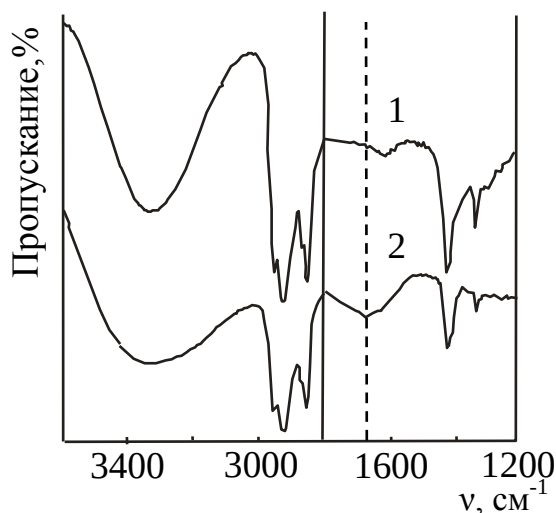


Рисунок 38 - ИК-спектры 1-октанольного экстракта после сольвопроцесса (2) и отмытого 1-октанола (1)

Для выбора оптимальных условий разложения ТМ 1-октанольным хлороводородным экстрактом и количественной оценки влияния основных факторов на извлечение железа, ванадия и титана при неводном разложении титаномagnetитового концентрата был использован метод факторного планирования эксперимента и реализована дробная реплика полного факторного эксперимента 2^{5-1} [198].

Параметрами варьирования были выбраны следующие технологические параметры:

X_1 – температура процесса, $^{\circ}\text{C}$;

X_2 – концентрация хлороводородной кислоты в 1-октанольном экстракте, C_{HCl} , г/л;

X_3 – соотношение Т:Ж;

X_4 – продолжительность процесса τ , ч.

Нулевыми уровнями для каждого из факторов были определены следующие точки плана:

X_1 : 45⁰С; X_2 - 105 г/л; X_3 - 1:6; X_4 - 1.75 ч.

Областью определения факторов были приняты следующие интервалы:

X_1 : 30-60⁰С; X_2 - 90-150 г/л; X_3 - 1:(4-8); X_4 - 1.0-2.5 ч.

Оптимизация процесса выщелачивания проводилась в направлении максимального селективного извлечения железа(III) в фазу неводного растворителя, ванадия и железа(II) в микрофазу. Результаты представлены в таблицах 36, 37.

Таблица 36 - Содержание компонентов в растворах после выщелачивания титаномагнетита хлороводородными 1-октанольными экстрактами

№ п/п	Состав экстракта, г/л			Состав микрофазы, г/л				$V_O:V_B$
	$C_{Fe(III)}$	C_V	C_{Ti}	$C_{Fe(III)}$	$C_{Fe(II)}$	C_V	C_{Ti}	
1	38.49	0.38	0.88	6.37	114.60	1.82	29.30	9.3
2	32.89	0.26	0.70	10.47	62.83	0.56	0.39	32.8
3	36.91	0.37	1.14	3.72	102.39	2.53	32.00	25.0
4	31.87	0.32	0.60	13.40	139.63	0.80	1.92	42.0
5	71.47	0.45	0.32	-	-	-	-	-
6	57.18	0.25	0.11	-	-	-	-	-
7	69.77	0.34	0.74	-	-	-	-	-
8	56.82	0.30	0.12	-	-	-	-	-
9	45.43	0.35	0.67	6.70	145.21	1.44	18.80	18.9
10	43.20	0.37	0.65	8.38	136.13	1.25	18.75	19.8

Примечание: в опытах 5 - 8 в условиях минимального соотношения Т:Ж = 1:4 водной микрофазы не образовывалось.

Таблица 37 - Дробная реплика 2^{5-1} полного факторного эксперимента. Матрица планирования, условия проведения эксперимента и полученные результаты X_1 - температура процесса, t, 45 ± 15 , °C. X_2 - концентрация HCl в 1-октанольном экстракте, 105 ± 45 г/л. X_3 - соотношение Т:Ж, 1:6 (± 2). X_4 - продолжительность процесса τ , 1.75 ± 0.75 ч.

№ п/п	X_1	X_2	X_3	X_4	C_{HCl} , г/л	t, °C	Т:Ж	τ , час	Остаток, %					Извлечение (по остатку), %				Сокра- щение веса, раз
									Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	V ₂ O ₅	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	V ₂ O ₅	
1	+	+	+	+	150	60	1:8	2.5	2.30	5.42	48.39	0.13	31.87	97.82	94.33	7.49	91.82	3.3
2	+	-	+	-	90	60	1:8	1.0	6.73	14.79	29.20	0.29	19.59	90.13	73.46	4.61	68.03	1.9
3	-	+	+	-	150	30	1:8	1.0	1.02	3.83	50.06	0.12	33.16	99.17	96.07	7.14	92.06	3.4
4	-	-	+	+	90	30	1:8	2.5	6.85	16.60	28.36	0.17	18.41	89.61	69.21	4.16	60.74	1.9
5	+	+	-	-	150	60	1:4	1.0	6.58	22.48	26.53	0.36	16.70	89.00	54.02	1.04	54.43	1.7
6	+	-	-	+	90	60	1:4	2.5	9.15	23.29	19.02	0.37	11.70	78.52	33.13	0.40	32.83	1.7
7	-	+	-	+	150	30	1:4	2.5	9.66	23.00	25.86	0.46	16.12	83.44	51.77	2.52	39.28	1.7
8	-	-	-	-	90	30	1:4	1.0	11.21	25.22	22.11	0.39	14.49	77.06	37.97	0.45	39.41	1.4
9	0	0	0	0	120	45	1:6	1.75	7.65	13.51	33.04	0.34	20.77	90.18	80.01	3.04	69.51	2.1
10	0	0	0	0	120	45	1:6	1.75	8.12	13.52	13.43	0.32	22.80	90.30	80.27	3.22	70.71	2.2

На основании полученных результатов были получены уравнения регрессии для суммарного растворения металлов, проведена оценка их значимости на основе анализа дисперсии воспроизводимости, расчет уравнений регрессии для извлечения отдельных металлов (ванадия, титана и железа) и оценка адекватности выбранной модели с помощью критерия Фишера. В общем виде уравнение регрессии имеет вид (18):

$$E_{\text{Me}}, \% = b_0 \pm b_1 \cdot t \pm b_2 \cdot (\text{HCl}) \pm b_3 \cdot (\text{Т:Ж}) \pm b_4 \cdot \tau. \quad (18)$$

Уравнения регрессии для извлечения ванадия, железа и титана по остатку в натуральном выражении имеют следующий вид:

$$E_{\text{Fe(III)}}, \% = 88.094 + 0.774 \cdot t + 4.264 \cdot (\text{C}_{\text{HCl}}) + 6.089 \cdot (\text{Т:Ж}) - 0.746 \cdot \tau,$$

$$E_{\text{Fe(II)}}, \% = 63.745 - 0.010 \cdot t + 10.302 \cdot (\text{C}_{\text{HCl}}) + 19.520 \cdot (\text{Т:Ж}) - 1.635 \cdot \tau,$$

$$E_{\text{V}}, \% = 59.825 + 1.953 \cdot t + 9.573 \cdot (\text{C}_{\text{HCl}}) + 18.338 \cdot (\text{Т:Ж}) - 3.658 \cdot \tau,$$

$$E_{\text{Ti}}, \% = 3.476 - 0.091 \cdot t + 1.071 \cdot (\text{C}_{\text{HCl}}) + 2.374 \cdot (\text{Т:Ж}) + 0.166 \cdot \tau.$$

Проверка значимости коэффициентов уравнения регрессии по дисперсии адекватности показала, что все коэффициенты уравнений значимы:

$$S^2\{b_j\} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{n-1}$$

S - дисперсия коэффициента регрессии;

$\bar{y}_i$ - среднее значение y по нулевым точкам

$$\bar{y}_{ij} = \frac{90.30 + 90.18}{2} = 90.24$$

$$S^2\{b_j\} = \frac{(90.18 - 90.24)^2 + (90.30 - 90.24)^2}{1} = 0.06^2 + 0.06^2 = 72 \cdot 10^{-4}$$

Доверительный интервал для коэффициентов уровней регрессии:

$$\Delta b_j = \pm t \cdot S\{b_j\}$$

t - равно 0.05

$$S\{b_j\} = +\sqrt{S^2\{b_j\}} = \sqrt{72 \cdot 10^{-4}} = 8.5 \cdot 10^{-2}$$

$$\Delta b_j = \pm t \cdot S\{b_j\}; \Delta b_j = \pm 0.05 \cdot 1.4 \cdot 10^{-2} = 4 \cdot 10^{-3}$$

$b_j > \Delta b_j$, т.е. коэффициенты уравнения значимы.

Проверка адекватности выбранной модели по величине критерия Фишера свидетельствует о ее адекватности

$$S^2_{\text{адекватности}} = \frac{\sum_{i=n}^n \Delta y_i^2}{f} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{3} = 1.4 \cdot 10^{-3},$$

$$f = 8 - 5 = 3,$$

$$F_{\text{Фишера}}(4;5)_{\text{табличное}} = 5.19,$$

$$F_{\text{Фишера}} = \frac{s_{ad}^2}{s^2 \{b_j\}} = \frac{1.4 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-3}} = 0.35 < F_{\text{табличное}}, \text{ т.е. модель адекватна.}$$

Анализ уравнений регрессии, а также величины и знака его коэффициентов, позволяющих количественно оценить одновременное влияние основных параметров на эффективность перехода целевых компонентов в органическую фазу при разложении ТМ неводным растворителем, насыщенным хлороводородной кислотой, показывает, что основными факторами, определяющими эффективность и степень извлечения железа(III) в экстракт, являются концентрация хлороводородной кислоты в 1-октанольном экстракте и соотношение фаз Т:Ж, т.к. значения b_2 и b_3 положительные и превосходят остальные коэффициенты в разы. Анализируя уравнения по величине коэффициентов b_0 для железа(III), железа(II) и ванадия, равные 88.094, 63.745 и 59.825, соответственно, можно сказать о максимальном приближении к оптимуму. Об этом свидетельствуют значения степени извлечения этих металлов в опытах 1, 3, 9 и 10 (таблицы 45, 46) (80-99% по железу(III), 80-96% по железу(II) и 70-92% по ванадию).

Влияние продолжительности процесса и температуры на извлечение компонентов значительно слабее и неоднозначно. Увеличение продолжительности процесса разложения приводит к падению извлечения Fe(III), Fe(II) и V (коэффициенты b_4 имеют отрицательное значение). В случае титана, при прочих равных условиях, извлечение титана будет расти с увеличением времени перемешивания реакционной смеси ($b_4 = + 0.166$). Повышение температуры процесса положительно влияет на извлечение Fe(III) и V (коэффициенты b_1 положительны и $= 0.774$ и 1.953 , соответственно), но приведет к незначительному падению коэффициентов извлечения Fe(II) и Ti (коэффициенты b_1 отрицательны и равны -0.010 и -0.091 , соответственно).

Анализируя полученные результаты и состав полученных растворов и остатков можно говорить о возможности селективного проведения процесса

неводного разложения ТМ. Это находит подтверждение в экспериментах 5, 6, 7 и 8 ($E_{\text{Fe(III)}} = 77\text{-}89\%$, $E_{\text{Fe(II)}} = 33\text{-}54\%$, $E_V = 32\text{-}54\%$, $E_{\text{Ti}} = 0.4\text{-}2.5\%$).

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что основными параметрами, влияющими на разложение ТМ в неводной среде на основе алифатических спиртов и хлороводородной кислоты, являются: природа спирта, концентрация хлороводородной кислоты в органическом растворителе и расход органического растворителя (Т:Ж), которые определяют селективность процесса и общую эффективность разложения. Стоит отметить, что изучение разложения ТМ с использованием метода факторного планирования эксперимента в водных растворах хлороводородной кислоты показало, что основными параметрами, влияющими на эффективность разложения ТМ, являются: температура процесса, концентрация и расход HCl и продолжительность перемешивания фаз [175].

РФА остатков после разложения ТМ 1-октанольным экстрактом фиксировал присутствие трудно растворимых минеральных форм Fe в основном в виде ильменита FeTiO_3 , TiO_2 в виде метастабильной анатазной формы и силикатной составляющей в виде альбита, антигорита, ферроактинолита, а также минералов группы амфиболов.

Таким образом, установлены оптимальные условия проведения процесса неводного разложения ТМ, при которых достигается максимальная степень извлечения и разделения целевых компонентов: температура 35°C , Т:Ж = 1:8, $C_{\text{HCl}} = 3.5$ моль/л, $\tau = 1.5$ ч. В результате были получены продукты, состав которых представлен в таблице 38.

Таблица 38 - Состав продуктов от неводного разложения ТМ

Продукты	Масса, г, Объем, л	Содержание, мас. %, или г/л			
		Извлечение, %			
		TiO_2	SiO_2	Fe_3O_4	V_2O_5
Содержание в ТМ, %	70	16.7	11.03	64.33	0.41
Осадок	20.6	51.8	33.2	4.85	0.12
Экстракт	0.475	1.90	-	88.02	0.54
		7.96		92.75	88.45
Рафинат	0.015	5.34	-	146.64	0.45
		0.68		4.85	2.33

В таблице 39 представлены результаты промывки 1-октанольного экстракта, полученного после разложения ТМ, водой, HCl и раствором FeCl₃. Наиболее эффективной оказалась промывка водой при V_О:V_В=10:1, которая за 2 ступени позволила снизить содержание примесей почти в 50 раз.

Таблица 39 - Промывка 1-октанольного экстракта.

Состав исходного экстракта, г/л: Fe - 61.56, Ti - 1.14, V - 0.29.

ступень	С _{Ме} , пром.раствор, г/л			С _{Ме} , экстракт, г/л			Е _{Ме} в пром.р-р, %		
	Fe	Ti	V	Fe	Ti	V	Fe	Ti	V
Пром. раствор: вода; V _О :V _В =10:1									
1	7.65	10.96	3.2	59.88	0.23	0.02	1.23	79.32	92.63
2	7.59	1.85	0.18	59.77	0.024	0.004	1.72	89.66	97.96
Извлечение за 2 ступени:							3.17	97.87	99.85
Пром. раствор: вода; V _О :V _В =20:1									
1	28.3	7.14	2.9	59.75	0.86	0.17	2.08	23.49	38.16
2	17.2	3.0	2.42	59.26	0.47	0.03	2.07	41.37	82.59
Извлечение за 2 ступени:							4.34	55.26	89.26
Пром. раствор: HCl (C _{HCl} =50 г/л; V _О :V _В =20:1)									
1	78.1	10.8	3.4	58.01	0.78	0.17	4.97	30.79	38.77
2	15.84	6.6	1.36	57.45	0.40	0.095	1.89	48.22	44.92
Извлечение за 2 ступени:							6.98	64.25	66.36
Пром. раствор: FeCl ₃ (C _{FeCl3} =50 г/л; V _О :V _В =20:1)									
1	120.8	24.2	6.86	58.94	0.29	0.044	7.89	74.3	84.25
2	52.2	0.56	0.42	56.38	0.26	0.024	5.29	9.56	46.77
Извлечение за 2 ступени:							12.76	76.75	91.62

Из промытого водой экстракта, содержащего железо, после реэкстракции подкисленной водой получен раствор хлорида железа. Процесс реэкстракции железа из 1-октанольного экстракта протекает эффективно за 2-3 ступени (таблица 40). Содержание примесей в конечном реэкстракте находится на уровне 10⁻²-10⁻³ г/л.

Таблица 40 - Реэкстракция Fe^{3+} из экстрактов на основе 1-октанола ($C_{\text{Fe}^{3+}\text{экстракт}} = 59.77$ г/л, $V_o:V_v = 3:1$; H_2O)

№ ступени	1	2	3	4	5
$[\text{Fe}^{3+}]$ в реэкстракте, г/л	47.72	13.6	2.51	0.29	0.21
$E_{\text{Fe}^{3+}}$, % в реэкстракт	81.81	16.99	0.97	0.58	0.39

Поскольку промывной раствор, полученный после промывки 1-октанольного экстракта близок по составу рафинату, полученному после неводного разложения ТМ, растворы были объединены. Состав усредненного раствора составил, г/л: 37.7 Fe_3O_4 , 25.26 TiO_2 , 5.5 V_2O_5 .

После упаривания досуха полученных растворов (реэкстракта хлорида железа Fe^{3+} и рафината) и прокалки осадков при температурах 500-600°C получены: оксид железа (гематит) с содержанием 99.98 мас.% Fe_2O_3 , а также Fe-Ti-V продукт с содержанием, мас. %: 68.37 Fe_2O_3 , 19.51 TiO_2 , 7.32 V_2O_5 . По данным РФА остатки представляют собой гематит и смесь FeTi_2O_5 и TiO_2 рутильной модификации.

Рассмотрен метод концентрирования ванадия при частичной нейтрализации аммиаком раствора выщелачивания. Метод предполагает при этом одновременную очистку солянокислого раствора хлорида Fe^{2+} наряду с ванадием и от других примесей, что позволит получать не только ванадиевый концентрат, но и железосодержащий продукт - оксид Fe^{3+} . Ванадийсодержащий продукт из раствора выщелачивания осаждают в виде осадка гидроксидов титана и ванадия путем обработки раствором аммиака концентрацией 120 г/л при pH 2.4-2.8 с получением осадка гидроксидов железа и ванадия и раствора FeCl_2 . Промывка осадка водой при T:Ж = 1:(5-25) приводит к повышению концентрации ванадия до 2.6-16.0% за счет вымывания хлорида и хлораммиаката Fe, хлоридов Mg и Ca. Металлы с амфотерными свойствами (Al, Ti) концентрируются при этом в остатке, как и V. Состав титанованадиевых продуктов после прокаливания при температуре 350-500°C, мас. %: 81.74 TiO_2 , 2.6-16.0 V_2O_5 , 0.5 Fe_2O_3 . Раствор хлорида Fe^{2+} упаривают с выделением осадка FeCl_2 , который подвергают пиролизу с получением регенерированной соляной кислоты и оксида железа состава, мас. %: 99.32 Fe_2O_3 ; 0.04 V_2O_5 .

Проведено изучение потерь органического растворителя при неводном разложении ТМ 1-октанольным хлороводородным экстрактом и оценка эффективности применения дополнительных приемов для снижения его потерь. В качестве таких приемов были опробованы репульпация полученного фильтрацией осадка горячей (50-60°C) водой при Т:Ж=1:10, промывка осадка на фильтре легколетучим органическим растворителем (ацетон, этиловый спирт), глубокий отжим осадка путем центрифугирования, а также пропаривание осадка пароводяной смесью (таблица 41).

Таблица 41 - Оценка потерь органического растворителя при сольвометаллургическом разложении ТМ 1-октанольным хлороводородным экстрактом

Обработка твердой фазы	Содержание неводного растворителя	
	кг/тонну осадка	снижение потерь, раз
фильтрация	32	
репульпация горячей водой	23	1.4
промывка легколетучим растворителем		
а) ацетон	1.4	12.8
б) спирт	2.5	23.1
центрифугирование	15	8.8
пропаривание	0.15	210

Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение дополнительных операций по очистки твердого осадка от примеси органического растворителя позволяет существенно сократить потери неводного растворителя с твердым остатком по сравнению с простой фильтрацией. Наиболее эффективным оказался метод обработки твердого остатка паром, позволяющего на 2 порядка снизить концентрацию неводного растворителя в остатке после сольвопроцесса. При этом выделенный и сконденсированный неводный растворитель может быть уловлен, отделен от водной фазы и использован повторно в технологическом цикле.

Для сравнения, потери экстрагента (1-октанола) в жидкостной экстракции в системе с хлоридом железа оцениваются следующим образом:

150-200 г/м³ раствора - за счет растворимости, 0.02% объемных – за счет механического уноса, прочие потери (испарение, разливы и т.п.) - около 0.15 кг/час в зависимости от потоков продукционного водного и органического раствора, концентрации металла и температуры. В целом, общий размер потерь 1-октанола при экстракционном выделении хлорида железа в промышленных условиях на непрерывном экстракционном каскаде достигал 10% [186].

4.4 Кинетические исследования процесса разложения титаномагнетитового концентрата в водной и неводной среде

В ходе изучения процесса разложения ТМ при обработке его водными и неводными растворами кислоты нами были предложены следующие способы, обеспечивающие повышенное разделение компонентов ТМ:

1. Разложение ТМ в присутствии окислителя (H₂O₂) обеспечивает более полный переход ванадия (с 95.1 до 96.2%) и железа (с 91.8 до 97.9%) в моноформе (FeCl₃) в раствор выщелачивания. Многостадийный процесс переработки растворов выщелачивания, включает в себя две стадии экстракции. На первой осуществляется экстракция железа ТБФ, на второй - из упаренного объединенного раствора (промывной раствор и рафинат) экстракцией ТАА выделяется титан. Извлечение Ti и Si в титано-кремниевый продукт составляет 73.4 и 100%, соответственно. Условия разложения ТМ хлороводородной кислотой в присутствии окислителя следующие: 280-300 г/л HCl, 150% избытке окислителя (H₂O₂), Т:Ж=1:5-6, 90-95°C и $\tau = 3-3.5$ ч (глава 5.2. настоящей работы). Степень разложения ТМ составляет 75% [192].

2. Проведение процесса разложения ТМ в присутствии восстановителя - металлического железа и введение фтор-ионов позволяет повысить разделение растворимых и нерастворимых компонентов, Ti (до 99.3%) - в титановый продукт, Fe (до 99.6%) и V (до 98.8 %) - в раствор выщелачивания, последующая аммиачная обработка которого позволяет получать 99.3 мас.% Fe₂O₃ и железованадиевый продукт с содержанием до 3.2 мас.% V₂O₅. При этом выщелачивание концентрата проводят при концентрации HCl 150-190 г/л, 95-105°C, Т:Ж=1:4-5, 110% избытке восстановителя (Fe стружки), 0.4 моль F⁻/моль TiO₂ $\tau = 5$ ч. Степень разложения ТМ составляет 76% [199].

3. При разложении ТМ в среде 1-октанольного хлороводородного экстракта извлечение Ti и Si в титано-кремниевый продукт составляет 91.4 и 100%, соответственно, железа (до 75%) в 98 мас.% Fe_2O_3 , железа (до 22%), титана (до 8.7%) и ванадия (до 92%) в Fe-Ti-V продукт с содержанием до 7.3 мас.% V_2O_5 . Условия процесса: 30-35°C, Т:Ж = 1:7-8, $C_{\text{HCl}} = 100-150$ г/л, $\tau = 1-1.5$ ч. (глава 5.3. настоящей работы). Степень разложения ТМ составляет 71% [200].

Перечисленные выше способы имеют достаточно высокий технический результат, однако гидрометаллургические связаны с применением длительного воздействия больших объемов концентрированной хлороводородной кислоты при повышенных температурах, близких к температуре кипения реакционной смеси (95-105°C), что делает эти процессы реагенто- и энергозатратными. Для того чтобы объяснить, почему разложение титаномагнетита в неводной среде протекает в более «мягких» условиях, проведено сравнение кинетических закономерностей разложения концентрата в водной и неводной среде.

Была изучена и сопоставлена термодинамика разложения титаномагнетитового концентрата в водной (раствор хлороводородной кислоты) и неводной (хлороводородный 1-октанольный экстракт) средах в сопоставимых условиях. Процесс разложения макрокомпонента Fe^{3+} при разложении титаномагнетитового концентрата исследовали при 40, 60, 80 и 98°C в водных и неводных растворах HCl с концентрацией 4.1 моль/л и Т:Ж = 1:10 (рисунок 39). На основании полученных значений констант скорости реакции растворения Fe^{3+} была рассчитана энергия активации реакции разложения титаномагнетита.

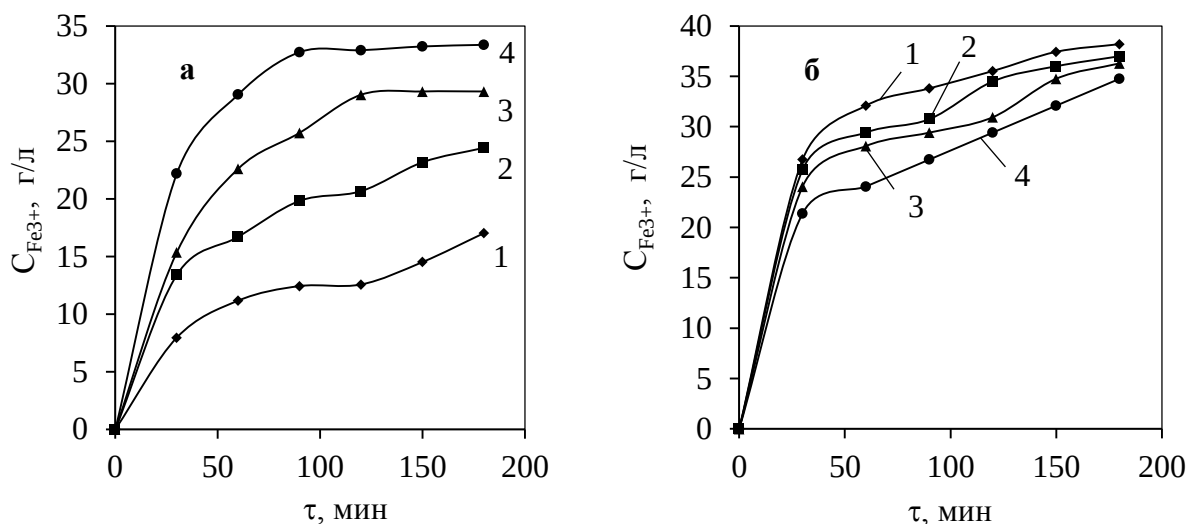


Рисунок 39 - Кинетика разложения Fe^{3+} при разложении ТМ: а - в водном растворе соляной кислоты, б - 1-октанольном хлороводородном экстракте; t , °C: 1 – 40; 2 – 60; 3 – 80; 4 – 98

С учетом представления о механизме протекания реакции ТМ с кислотами, экспериментальные данные обрабатывались с помощью уравнений формальной кинетики и закономерностей формально-кинетического подхода к описанию гетерогенных процессов. Для определения порядка реакции на основании экспериментальных данных растворения Fe^{3+} (рисунок 39) проведен расчет скорости реакции кислотного разложения ТМ по уравнениям первого и второго порядка реакции. Константы скорости, вычисленные по уравнению первого порядка, в изотермических условиях незначительно отличаются друг от друга, что указывает на первый порядок реакции. Значения, определенные по уравнению второго порядка, характеризуются систематическим изменением во времени, порядок реакции завышается и поэтому данное уравнение неприемлемо для описания реакции разложения ТМ. Расчет константы скорости, проведенный по уравнениям первого порядка, позволил вычислить значения величин степени разложения с погрешностью до 5%.

Рассматривая разложение ТМ как гетерогенный процесс, более оптимальным для описания кинетической модели является уравнение Ерофеева-Колмогорова, которое для реакции растворения Fe(III) может быть представлено в виде:

$$E_{\text{текущее}} = E_{\text{max}} \cdot (1 - e^{-K \cdot \tau^n}),$$

где E_{max} – максимальная степень извлечения Fe(III) ;

$E_{\text{текущее}}$ – степень извлечения Fe^{3+} в момент времени τ ;

n – постоянная, определяющая характер процесса ($n > 1$ – кинетический процесс, $1 \geq n \geq 0.5$ – диффузионный процесс);

K – постоянная, связанная с константой скорости равенством: $k = n \cdot K^{1/n}$.

Полученные экспериментальные данные удовлетворительно описываются линейной функцией в координатах $\ln \tau - \ln[-\ln(1-E_{\text{текущее}}/E_{\text{max}})]$, что дает основания для использования уравнения Ерофеева-Колмогорова в кинетической модели процесса. Рассчитанные величины K и n приведены в таблице 42.

Таблица 42 - Кинетические параметры уравнения Ерофеева-Колмогорова

№	t, °C	Водная среда		Неводная среда	
		n	K	n	K
1	40	0.625	0.061	0.677	0.029
2	60	0.643	0.044	0.601	0.028
3	80	1.144	0.063	0.575	0.027
4	98	1.109	0.053	0.580	0.029

Как видно из представленных в таблице данных, процесс растворения Fe^{3+} в водном растворе HCl в температурном интервале 40-60°C и в неводной среде для всех температурных режимов протекает в диффузионной области ($n < 1$). При увеличении температуры водного раствора HCl реакция растворения Fe^{3+} протекает в кинетической области ($n > 1$). При повышении температуры происходит интенсификация диффузионных процессов и скорость взаимодействия Fe^{3+} с HCl становится соизмеримой со скоростью его диффузии, скорость процесса лимитируется скоростью протекания химической реакции.

На основании установленных значений констант скорости реакции проведена оценка кажущейся энергии активации процесса. На рисунке 40 приведена в аррениусовских координатах зависимость константы скорости от температуры (313-371 К) для реакции разложения титаномагнетита в водном растворе хлороводородной кислоты (1) и 1-октанольном экстракте хлороводородной кислоты (2). Как видно из полученных данных график зависимости $\lg k = f(1/T)$ удовлетворительно описывается линейной

функцией. Значения кажущейся энергии активации, определенные по тангенсу угла наклона прямой, составляют в водной и неводной среде, кДж/моль: 10.28 и 2.03, соответственно. Очевидно, что более высокая по сравнению с водными растворами способность хлороводородной кислоты в неводном растворителе к растворению исходного сырья обусловлена меньшей энергией сольватации кислоты по сравнению с ее энергией гидратации в водном растворе.

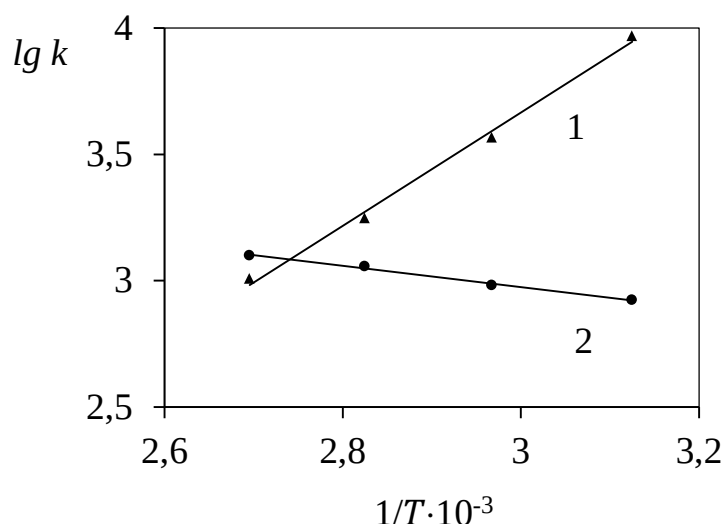


Рисунок 40 - Зависимость $lg k$ от $1/T$ для реакции растворения Fe^{3+} в водном растворе HCl (1) и 1-октанольном экстракте (2)

Таким образом, уравнение Аррениуса для растворения Fe^{3+} при разложении ТМ 1-октанолом, насыщенным HCl принимает вид:

$$k = 0.08 \cdot e^{-\frac{2030}{R \cdot T}}.$$

Столь низкое значение кажущейся энергии активации, составляющее 2.03 кДж/моль, является еще одним свидетельством того, что лимитирующей стадией реакции разложения ТМ в неводной среде является совокупность диффузионных процессов переноса ионов H^+ к поверхности титаномагнетита и отвода продуктов взаимодействия из зоны реакции в объем реакционной массы. Этим и объясняется резкое снижение температуры разложения титаномагнетита в неводной среде.

На рисунке 41 приведены результаты SEM - мониторинга частиц исходного ТМ (а) и после воздействия на них неводного (б) и водного (в) растворителя. Очевидно, что поверхность частиц, свидетельствующая о характере взаимодействия растворителя с твердым веществом, в обоих

случаях различается. При воздействии на частицы раствора хлороводородной кислоты в воде, жестком универсальном растворителе, поверхность частицы ТМ практически не претерпевает изменений, в то время как в среде более мягкого избирательного неводного растворителя выделяется только целевой компонент с сохранением ажурного силикатного каркаса.

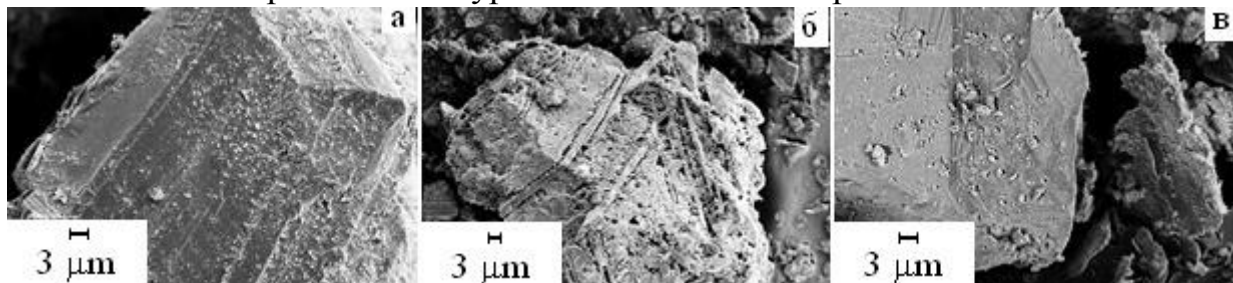


Рисунок 41 - SEM-микрофотография частицы исходного ТМ (а) и остатка после разложения 1-октанольным хлороводородным экстрактом (б) и водным раствором хлороводородной кислоты (в) в сопоставимых условиях (Условия процесса разложения: $t = 40^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1.5$ час, $T:Ж = 1:10$, $C_{\text{HCl}} = 3.3$ моль/л)

4.5 Модельные испытания гидрохлоридной экстракционной и сольвометаллургической технологий переработки титаномагнетитового концентрата

На рисунке 42 представлена принципиальная технологическая схема гидрохлоридной экстракционной переработки ТМ, включающая в себя следующие основные операции:

1. Разложение ТМ в присутствии окислителя с получением фильтрата, содержащего ванадий и железо преимущественно в форме FeCl_3 , и нерастворимый остаток, содержащий титан и кремний.
2. Экстракционное отделение железа из фильтрата с помощью ТБФ, промывка экстракта водой. Реэкстракция Fe хлороводородной кислотой (50 кг/м^3), при этом экстрагент регенерируется и возвращается в цикл, а из реэкстракта может быть получен оксид железа 99.7 мас. %.
3. Объединенный промывной раствор и рафинат после упаривания и подкисления направляют на вторую стадию экстракции ТАА для выделения титана. Реэкстракцию осуществляют хлороводородной кислотой (50 кг/м^3), регенерированный ТАА возвращают в цикл, из рафината и реэкстракта могут быть получены различные химические соединения ванадия и титана.

```

graph TD
    TM[TМ, 10-100 мкм] --> R[Разложение]
    H2O2[H2O2] --> R
    HCl30[30% HCl] --> R
    R --> RV[Раствор выщелачивания Fe, V, Ti]
    R --> OS1[Ti-Si - осадок I]
    RV --> EF[Экстракция Fe]
    TBFB[TБФ] --> EF
    EF --> RTiV[Рафинат Ti, V]
    EF --> EFe[Экстракт Fe]
    RTiV --> ETiFe[Экстракция Ti, Fe]
    AA[ΔΔ] --> ETiFe
    EFe --> P[Промывка от примесей]
    H2O1[H2O] --> P
    P --> PR[Промраствор]
    PR --> ETiFe
    P --> RE[Реэкстракция]
    HCl5[5% HCl] --> RE
    RE --> TBFB2[TБФ в оборот]
    TBFB2 --> PO[Поглощение]
    RE --> S[Сжигание]
    S --> Fe2O3[Fe2O3]
    S --> HClGas[HCl - газ]
    HClGas --> PO
    OS1 --> PI[Промывка I]
    PI --> OS2[Ti-Si - осадок II]
    OS2 --> OT[Отмывка Cl-]
    H2O2[H2O] --> OT
    OT --> PK1[Прокаливание]
    PK1 --> TSiC[Ti-Si концентрат]
    OT --> PO
    PO --> HClOborot[HCl оборотная]
    HClOborot --> R
    PK2[Прокаливание] --> TiO2[TiO2]
    RTiV --> NV[На получение соединений ванадия]
    ETiFe --> RV2[Рафинат V]
    RV2 --> NV
    ETiFe --> E[Экстракт]
    E --> REFe[Реэкстракция Fe]
    REFe --> RETi[Реэкстракция Ti]
    TAA[TAA в оборот] --> RETi
    RETi --> TH[Термогидролиз]
    TH --> PK2
  
```

The flowchart illustrates the chemical process for titanium dioxide production from a vanadium-titanium concentrate. The process begins with the decomposition of the concentrate (TМ, 10-100 мкм) using H₂O₂ and 30% HCl. This yields a leaching solution (Раствор выщелачивания Fe, V, Ti) and a Ti-Si precipitate (Ti-Si - осадок I). The leaching solution undergoes iron extraction (Экстракция Fe) using TБФ, producing a refined Ti, V product (Рафинат Ti, V) and an iron extract (Экстракт Fe). The iron extract is washed (Промывка от примесей) with H₂O, yielding a wash solution (Промраствор) and a re-extraction stream (Реэкстракция). The re-extraction stream is treated with 5% HCl, producing a TБФ stream (TБФ в оборот) and a combustion stream (Сжигание). The combustion stream yields Fe₂O₃ and HCl gas (HCl - газ), which is absorbed (Поглощение). The Ti-Si precipitate (I) is washed (Промывка I) to yield a second Ti-Si precipitate (II). This precipitate is washed with H₂O (Отмывка Cl⁻) and then calcined (Прокаливание) to yield a Ti-Si concentrate (Ti-Si концентрат). The Ti-Si concentrate is also washed (Отмывка Cl⁻) and the resulting stream is absorbed (Поглощение). The refined Ti, V product (Рафинат Ti, V) is used for the production of vanadium compounds (На получение соединений ванадия). The iron extract (Экстракт Fe) is re-extracted (Реэкстракция Fe) and then re-extracted (Реэкстракция Ti) using TAA, yielding a TiO₂ product (TiO₂) after thermohydrolysis (Термогидролиз) and calcination (Прокаливание).

Таблица 43 - Баланс по основным переделам гидрохлоридной экстракционной технологии ТМ (на основании данных балансового опыта)

Компоненты			Fe ₃ O ₄			TiO ₂			SiO ₂			V ₂ O ₅		
№	потоки	т, м ³	содер- жание, % / г/л	масса, кг	извле- чение, %	содер- жание, % / г/л	масса, кг	извле- чение, %	содер- жание, % / г/л	масса, кг	извле- чение, %	содер- жание, % / г/л	масса, кг	извле- чение, %
Разложение ТМ. Условия опыта: 300 г/л HCl, расход HCl - 1.4 от стехиометрического, расход H ₂ O ₂ - 1.5 от стехиометрического, t = 96°C, продолжительность - 4 часа, загрузка концентрата порционно в горячую кислоту.														
	концентрат	1	64.4	644.3	100	16.7	167.1	100	11.03	110.3	100	0.41	4.1	100
	получено													
1.	раствор	5.71	110.26	629.6	97.76	7.54	43.1	25.8	0.03	0.17	0.16	0.70	4.0	97.49
2.	Ti-Si кек	0.25	2.95	7.4	1.15	49.1	122.8	73.5	43.57	108.9	98.77	0.05	0.1	1.52
3.	промраствор	0.25	5.7	1.4	0.22	1.3	0.3	0.2	0.02	5·10 ⁻³	0.01	0.051	0.01	0.31
	итого:				99.13			99.48			98.91			99.32
1 ступень: Экстракционная переработка раствора выщелачивания. Экстрагент - ТБФ. Экстракция: О:В = 4:1														
4.	экстракт I	25.14	25.06	630.0	97.83	0.63	15.8	9.5	-	-	-	0.051	1.3	31.27
5.	рафинат I	3.36	< 10 ⁻⁴	-	-	7.92	26.61	15.9	-	-	-	0.81	2.7	66.22
Промывка: О:В = 5:1.														
6.	экстракт II	25.06	26.9	628.5	97.53	< 10 ⁻⁴	-	-	-	-	-	<10 ⁻³	-	-
7.	промраствор	0.9	1.4	1.3	0.2	17.41	15.7	9.40	-	-	-	1.41	1.3	30.9
Реэкстракция: О:В = 4:1														
8.	реэкстракт I	6.84	91.92	628.7	97.51	< 10 ⁻⁴	-	-	-	-	-	< 10 ⁻⁴	-	-

Состав объединенного раствора (рафинат I + промраствор), упаренного в ~5 раз и подкисленного до $C_{HCl} = 6$ моль/л														
9.	объединенный раствор	1.70	0.76	1.3	0.22	25.18	42.8	25.6	-	-	-	2.35	4.0	97.47
2 ступень: Экстракционная переработка упаренного объединенного раствора. Экстрагент ТАА. $C_{HCl} = 6$ моль/л. Экстракция: O:B = 4:1														
10.	экстракт III	7.14	0.18	1.3	0.22	5.69	40.6	24.33	-	-	-	$< 10^{-4}$	-	-
11.	рафинат II	1.36	$< 10^{-4}$	-	-	$< 10^{-3}$	-	-	-	-	-	2.93	4.0	97.2
Реэкстракция: O:B = 3:1														
12.	реэкстракт II	7.14	0.2	1.4	0.22	5.67	40.48	24.24	-	-	-	-	-	-
3 ступень: Экстракционное выделение ванадия из рафината II. Экстрагент ТБФ. $C_{HCl} = 6$ моль/л. Экстракция: O:B = 3:1														
13.	экстракт IV	4.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.99	3.97	96.8

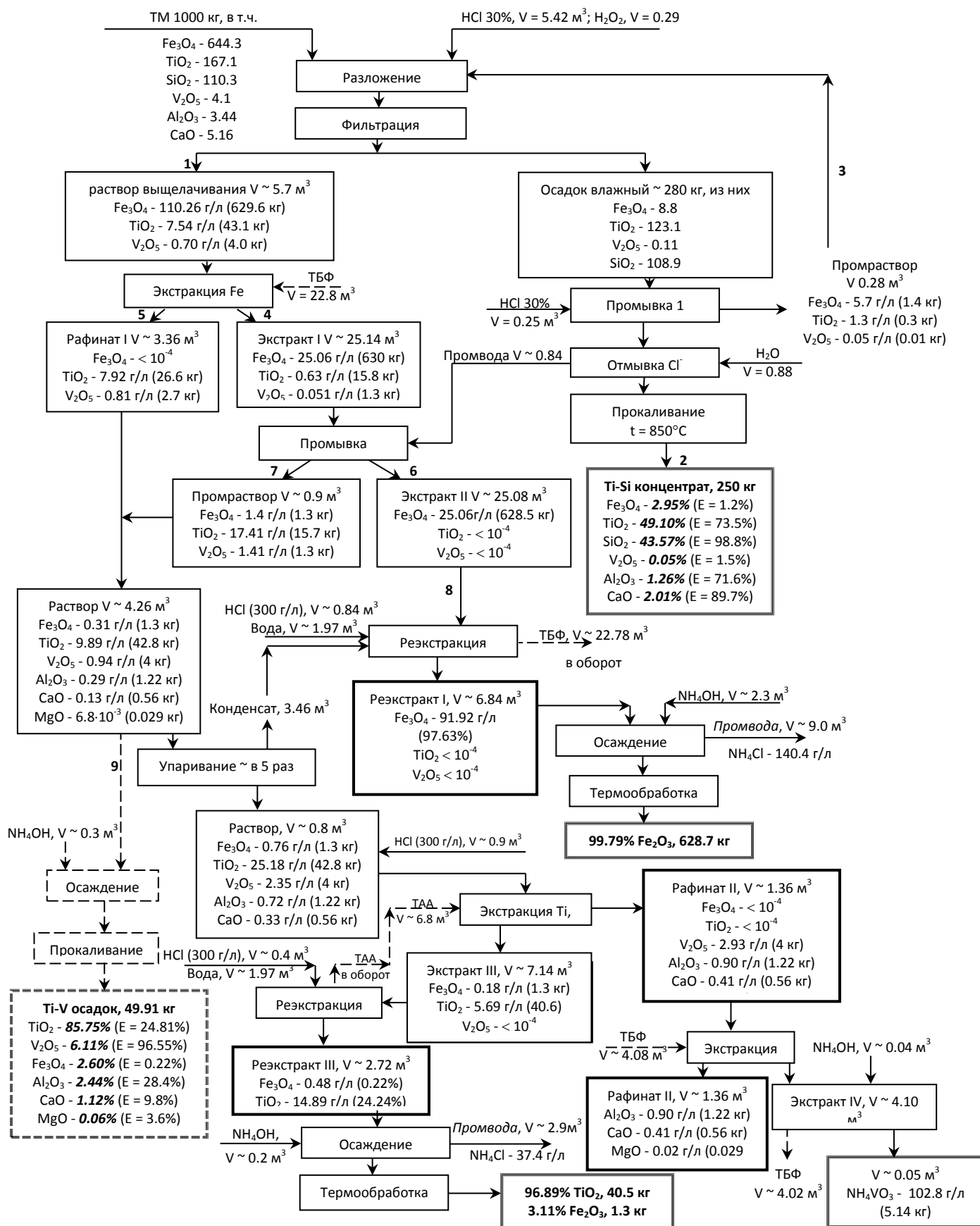


Рисунок 43 - Схема гидрохлоридной экстракционной технологии переработки ТМ с материальным потоком

На рисунке 44 представлена принципиальная технологическая схема сольвометаллургической ТМ

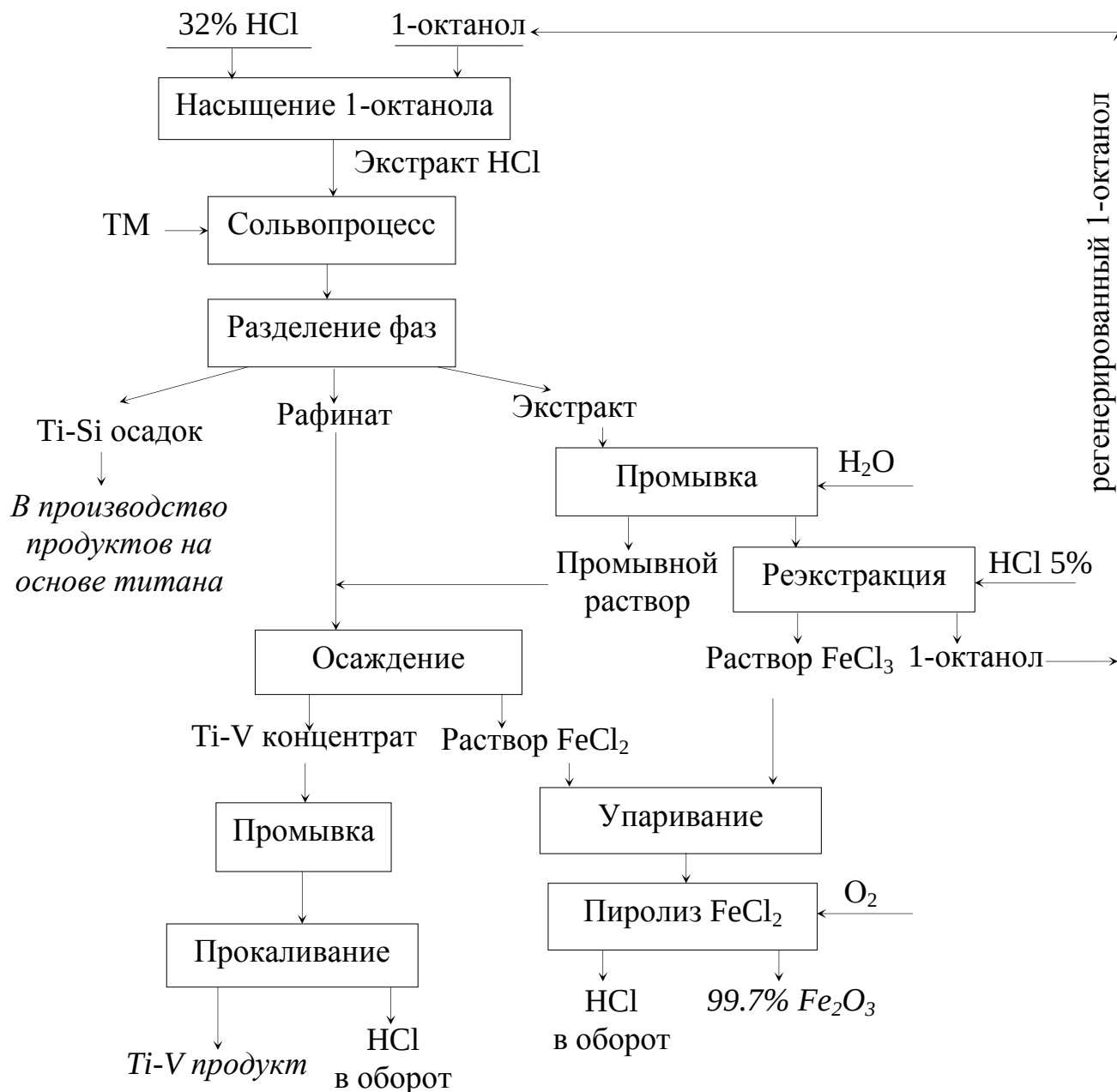


Рисунок 44 - Принципиальная схема сольвометаллургической переработки титаномагнетитового концентрата с использованием 1-октанольного хлороводородного экстракта

Схема включает в себя следующие основные операции:

1. Насыщение экстрагента МК.

Приготовление исходного неводного растворителя осуществляется путем 3-х кратного насыщения выбранного алифатического спирта или их

смеси с хлороводородной кислотой с концентрацией HCl 320 г/л при соотношении $V_{\text{O}}:V_{\text{B}} = 3:1$. Также насыщение 1-октанольного экстракта может быть организовано на экстракционном каскаде непрерывного действия. В ходе анализа изотерм экстракции хлороводородной кислоты 1-октанолом, графических расчетов и серии периодических опытов в противоточном процессе было установлено, что для достижения в конечном экстракте концентрации порядка 120 г/л HCl необходимо 4 ступени экстракции. При насыщении концентрированной кислотой (300 г/л) 1-октанола в противотоке за 4 ступени экстракции достигается 77%-ное извлечение кислоты в экстрагент, при этом концентрация хлороводородной кислоты в конечном рафинате составляет 120 г/л. Соотношение органической и водной фаз на операции экстракции составляет $V_{\text{о.ф.}}:V_{\text{в.ф.}} = 1.8:1$. Расчетным путем установлено, что для получения 1 м³ 1-октанольного хлороводородного экстракта необходимо 0.796 м³ чистого 1-октанола. Принципиальная схема каскада изображена на рисунке 45.

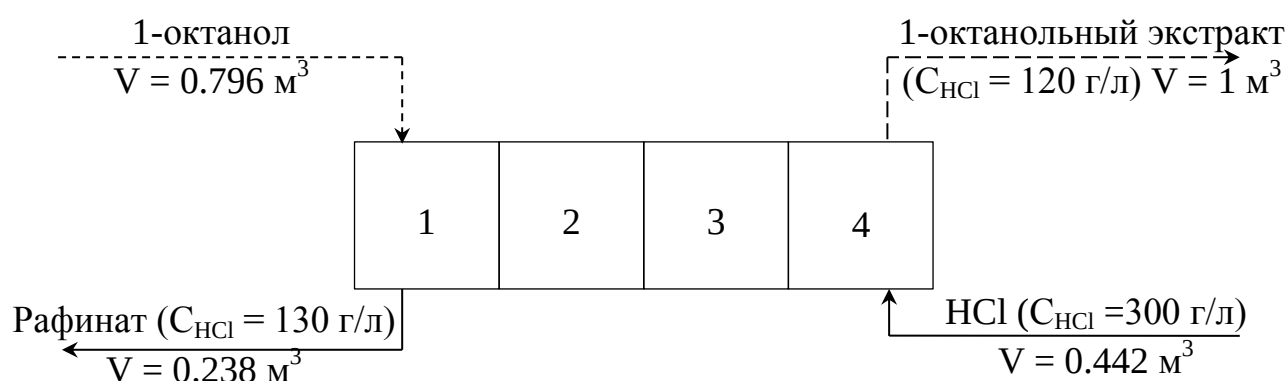


Рисунок 45 - Принципиальная схема лабораторного каскада

В таблице 44 представлены составы растворов и сквозное извлечение кислоты в каждой камере. Полученные результаты могут быть использованы перед запуском при заполнении камер экстракции предварительно насыщенной органической фазой и растворами HCl равновесной степени разбавления, для ускорения выхода каскада на режим.

Таблица 44 - Свойства растворов экстракционного каскада и сквозное извлечение хлороводородной кислоты (E_{HCl} , %)

Параметр	№ камеры			
	1	2	3	4
$\rho_{в.ф.}$, кг/м ³	838	844	864	912
$C_{HCl о.ф.}$, г/л	17.11	25.42	53.13	120.96
$\rho_{в.ф.}$, кг/м ³	1060	1094	1109	1049
$C_{HCl в.ф.}$, г/л	130	160	190	280
E_{HCl} , %	76.6	69.9	54.5	35.4

Исходный раствор HCl поступает в 4 камеру экстрактора. Образующийся в процессе экстракции кислоты рафинат сливается из камеры 1 в приёмную ёмкость. Насыщенный кислотой экстракт из камеры 4 направляется на разложение ТМ.

2. разложение ТМ в среде неводного растворителя при температуре 35°C в течение 1.5 часов;

3. разделение пульпы на твердую и жидкие фазы, с получением титано-кремниевосого осадка, который может быть использован при получении продуктов на основе титана;

4. разделение водной фазы (рафината) и экстракта;

5. промывка от примесей Fe-содержащего экстракта и реэкстракция железа;

6. осаждение титана и железа (II) из промывного раствора и рафината с получением титано-ванадиевого продукта с содержанием 2.6-16.0 мас.% V_2O_5 , который в сухом виде является сырьем для получения соединений ванадия, а прокаленный продукт может быть использован для легирования различных сплавов;

7. упаривание и пиролиз маточного раствора и реэкстракта с получением оксида железа с содержанием более 99.4% Fe_2O_3 , который может быть рассмотрен в качестве прекурсора при производстве железосоксидного пигмента.

Регенерированный и промытый алифатический спирт, а также хлороводородная кислота находятся в обороте технологической схемы.

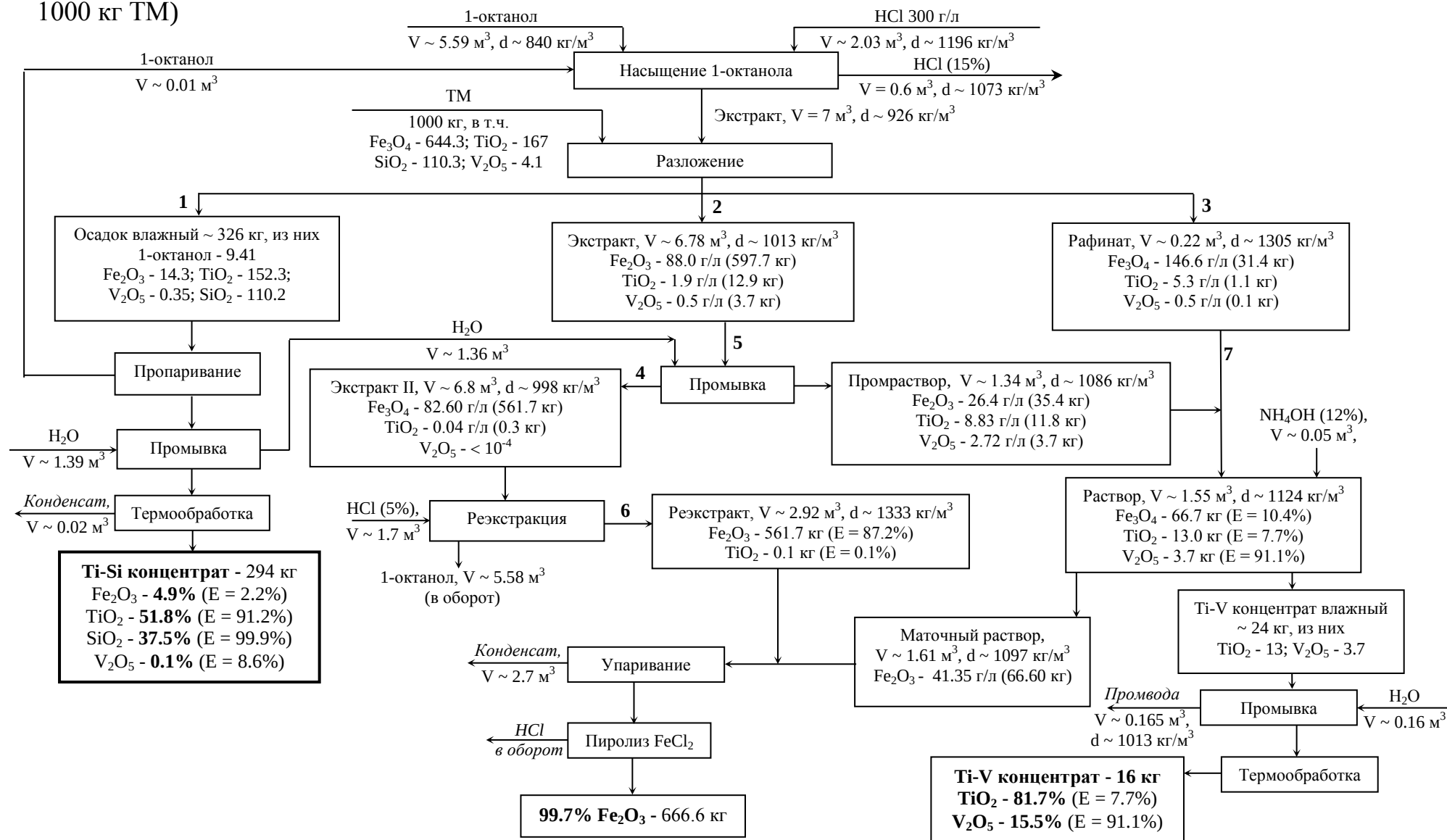
Баланс по основным переделам переработки ТМ 1-октанольным хлороводородным экстрактом (на основании данных балансового опыта) представлен в таблице 45 и рисунке 46.

Таблица 45 - Баланс по основным переделам неводной переработки ТМ 1-октанольным хлороводородным экстрактом

Компоненты		Fe ₃ O ₄			TiO ₂			SiO ₂			V ₂ O ₅		
потоки	т, м ³	содер- жание, % / г/л	масса, кг	извле- чение, %	содер- жание, % / г/л	масса, кг	извле- чение, %	содер- жание, % / г/л	масса, кг	извле- чение, %	содер- жание, % / г/л	масса, кг	извле- чение, %
<i>Разложение ТМ. Условия опыта: 150 г/л HCl, расход HCl - 1.7 от стехиометрического, t = 45°C, продолжительность - 1.5 часа, загрузка концентрата порционно в нагретый экстракт.</i>													
приход													
концентрат	1	64.43	644.3	100	16.7	167.0	100	11.03	110.3	100	4.1	4.1	100
получено													
1. Ti-Si кек	0.294	4.85	14.26	2.21	51.8	152.29	91.19	37.47	110.16	99.87	0.12	0.353	8.60
2. экстракт I	6.79	88.02	597.66	92.76	1.90	12.90	7.73	-	-	-	0.54	3.67	89.43
3. рафинат	0.214	146.64	31.38	4.87	5.34	1.14	0.68	-	-	-	0.45	0.096	2.35
итого:				99.84			99.60			99.87			100.38
<i>Переработка растворов выщелачивания.</i>													
Промывка: O:B = 5:1													
4. экстракт II	6.80	82.60	561.68	87.18	0.04	0.272	0.16	-	-	-	<10 ⁻⁴	<10 ⁻⁴	-
5. промраствор	1.34	26.4	35.38	5.49	8.83	11.83	7.09	-	-	-	2.72	3.65	88.9
Резэкстракция: O:B = 2:1													
6. резэкстракт	4.7	119.5	561.65	87.17	0.03	0.141	0.08	-	-	-	<10 ⁻⁴	-	-
Аммиачная обработка (pH=2.8), промывка Ti-V осадка (Т:Ж=1:20)													
7. объединенный раствор	1.55	43.05	66.73	10.36	8.31	12.88	7.71	-	-	-	2.41	2.74	91.11

8. Ti-V продукт	0.016	0.50	0.08	0.01	81.74	12.88	7.71	-	-	-	15.51	2.73	91.10
9. раствор FeCl ₂	1.60	41.35	66.60	10.34	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Рисунок 46 - Технологическая схема сольвометаллургической переработки ТМ с материальным потоком (расчет на 1000 кг ТМ)



Использование предлагаемых технологий обеспечивает высокое извлечения титана и кремния в титанокремниевый продукт (91-99.6% и 98.8-99.9%, соответственно), при высоком извлечении железа и ванадия в растворы выщелачивания (98-99.6% и 91-98.8%, соответственно) а также позволяют расширить ассортимент получаемых продуктов.

По разработанным технологическим схемам переработки титаномagnetитового концентрата возможно получение Ti-Si продукта и обособленных Fe-, Ti-, V-содержащих растворов, которые могут служить основой для последующего синтеза материалов различной степени чистоты:

1. *Оксид железа* - по содержанию основного вещества, более 99.7% Fe_2O_3 , который может быть рассмотрен в качестве прекурсора при производстве железооксидного пигмента.

2. *Титаносиликатный продукт* - может быть использован при получении продуктов на основе титана;

3. *Железо- и титанованадиевый продукты* - оксиды железа и титана с содержанием 6.1-7.3 мас.% V_2O_5 , который в сухом виде является сырьем для получения соединений ванадия, а прокаленный продукт может быть использован для легирования различных сплавов.

Дать точную оценку экономичности комплексной переработки ТМ по предлагаемым схемам на данном этапе работ невозможно, однако, сравнение приблизительных смет затрат на исходные реагенты показало, что переработка 1 т ТМ по сольвометаллургической схеме позволяет уменьшить стоимость расхода реагентов в 1.5 раза.

Смета (таблица 46) составлена на основании стоимости реагентов по отечественным каталогам начала 2016 года [ООО “Химснаб”, С-Петербург; ООО “Стальпром-Комплект”, Ростов-на-Дону; ООО “РесурсХимАльянс”, Москва; ООО “Химпродукт-Волгоград”, Волгоград; ООО “АКВАХИМ”, Казань] без учета НДС.

Таблица 46 - Приблизительная оценка затрат на реагенты при переработке 1 т ТМ по предложенным схемам

Наименование	Количество, т	Цена, тыс. руб./т	Стоимость, в тыс. руб.
Гидрохлоридная экстракционная технология			
Расход реагентов			
- Соляная кислота (в расчете на 100% HCl)	1.55	56	86.86
- Перекись водорода (в расчете на 100% H ₂ O ₂)	0.11	45	4.95
- ТБФ	0.001	215	0.22
Всего:			92.03
Солянокислотная технология в присутствии восстановителя			
Расход реагентов			
- Соляная кислота (в расчете на 100% HCl)	1.29	56	72.24
- Порошок железный (ПЖР 3.200)	0.11	67	7.37
2. Аммиачное осаждение			
- аммиачная вода (в расчете на 100% NH ₄ OH)	0.065	30	1.95
Всего:			81.56
Сольвометаллургическая технология			
Расход реагентов			
- Соляная кислота (в расчете на 100% HCl)	0.93	56	52.08
- 1-октанол	0.001	628	0.63
Всего:			52.7

Таким образом, основное преимущество применения сольвометаллургической схемы над рассмотренными гидрометаллургическими заключается в следующем:

- процесс неводного разложения осуществляется при температурах 35-40°C вместо 95-105°C;
- снижение расхода минеральной кислоты и органических реагентов;
- сокращение объема используемой воды и соответственно сбросных стоков;
- алифатические спирты доступны и являются химически устойчивыми;
- высокая летучесть и сравнительная низкая теплоемкость спиртов позволяет осуществить их регенерацию отгонкой, за счет чего достигается резкое сокращение сбросов и энергозатрат, и обеспечивается экологическая безопасность процесса.

Выводы

1. Получены количественные данные по распределению хлороводородной, серной и фосфорной кислот в системах $\text{RON} - \text{МК}$ (HCl ; H_2SO_4 ; H_3PO_4) – H_2O в широком диапазоне концентраций кислот для алифатических спиртов гомологического ряда RON ($\text{R} = \text{C}_5 - \text{C}_{10}$) различного строения. Получены данные по растворимости спиртов в водных растворах МК. Найдены критические точки смешения. Установлена корреляция взаимной растворимости компонентов системы от природы МК, строения спирта, температуры, продолжительности контакта фаз, соотношения объемов фаз.
2. Проведены ИК-спектроскопические исследования экстрактов в системах спирт – H_2SO_4 – вода и спирт – H_3PO_4 – вода. Установлено влияние строения спирта и концентрации кислоты на механизм и состав экстрагируемого комплекса. Показано, что алифатические спирты извлекают серную кислоту по гидратно-сольватному механизму, в то время как фосфорная кислота извлекается спиртами по двум механизмам: гидратно-сольватному и механизму химического взаимодействия.
3. Изучена экстракция фосфорной кислоты 1-октанолом и 2-этилгексано-1-ом из модельных растворов, содержащих индивидуальные примеси (железо, кальций, сульфат- и фтор-ион). Проведены испытания на лабораторном экстракционном каскаде непрерывного действия и установлены параметры экстракции фосфорной кислоты из экстракционной фосфорной кислоты ОАО «Воскресенский НИУиФ» 2-этилгексано-1-ом с получением фосфорной кислоты, содержащей не более $10^{-2} - 10^{-3}$ мас. % примесей. Результаты использованы в составе технического задания на изготовление экстракторов ЭСОТ в ОАО «НПК «Русредмет» (г. Санкт-Петербург) для опытно-промышленной установки очистки фосфорной кислоты по договору с ООО «Сигма Тек» (г. Химки).
4. Изучено разложение ТМ в системе спирт (1-гептанол, 1-октанол, 2-этилгексано-1-ом) – HCl – H_2O). Методом ИК-спектроскопии установлено, что процесс растворения оксидов металлов в фазу неводного растворителя даже в отсутствии воды, как макрофазы системы, реализуется по гидратно-сольватному механизму. Определена энергия активации процесса растворения ТМ в водной и неводной среде, значения которой составили, кДж/моль: 10.28 и 2.03 соответственно. Подтверждена устойчивость во

времени неводного растворителя при различных температурных нагрузках. Проведена оценка потерь 1-октанола при неводном разложении.

5. С использованием метода математического планирования эксперимента с реализацией дробной реплики полного факторного эксперимента 2^{5-1} разработаны оптимальные условия проведения процесса неводного разложения ТМ 1-октанольным хлороводородным экстрактом, при которых достигается максимальная степень извлечения и разделения целевых компонентов: 35 °С, $T:V_{\text{ж}} = 1:8$, $C_{\text{HCl}} = 3.5$ моль/л, $\tau = 1.5$ ч. В выбранных условиях сквозное извлечение железа, ванадия, титана и кремния в конечные продукты составляет, %: 98, 92, 91 и 99 соответственно.

6. Предложена принципиальная технологическая схема сольвометаллургического передела ТМ с получением Ti-Si-продукта и обособленных Fe-, Ti-V-содержащих продуктов, которые могут служить основой для последующего синтеза Fe-, Ti-, V-содержащих продуктов различной степени чистоты.

Литература

1. Пат. 2142408 РФ, МПК⁶ C01B 21/38, C01B 7/01, C 01 B 7/19. Способ получения или регенерации кислот и устройство для его осуществления / Лебль А. – № 96122530/12; заявл. 27.11.96; опубл. 10.12.99, Бюл. № 34.
2. Пат. 2232208 РФ, МПК⁷ C23F 1/46. Травильно-регенерационный процесс и способ регенерации отработанных травильных растворов / Аксенов В.И., Колтышев С.М., Котельников А.Б. и др. – № 2003103157/02; заявл. 03.02.03; опубл. 10.07.04, Бюл. № 19.
3. Пат. 1351176 РФ, МКИ⁵ C23G 1/36, C23F 1/46. Способ регенерации отработанной соляной кислоты / Гостев Г.Г., Дуксин А.И., Козий Ф.И., Рукин В.В. – № 3932825/02; заявл. 18.07.85; опубл. 15.04.94, Бюл. № 7.
4. Пат. 5939041 США, МПК⁶ C01B 7/07, B01D 49/10. Process and apparatus for removing metal oxide particles in the regeneration of pickling acids / Lebl A. – № 08/960288; заявл. 29.10.97; опубл. 17.08.99.
5. Пат. 2495827 РФ, МПК C01G 49/06, C01B 7/07, C23G 1/36 (2006.01). Способ регенерации оксида железа и хлористоводородной кислоты / Такахаси Набуёси, Таки Осама, Вайссенбаек Херберт, Фогль Дитер. – № 2011101736/05; заявл. 18.06.09; опубл. 20.10.13. Бюл. № 29.
6. Склокин, Л.И. Регенерация серной кислоты из маточников медеплавильного цеха комбината «Североникель» / Л.И. Склокин, С.М. Маслбоева, А. Ю. Сухоржевский и др. // Цветные металлы. – 1996. – № 8. – С. 17–19.
7. А.с. 1576195 СССР, МКИ⁵ B01J 45/00. Способ очистки фосфорной кислоты / Филатова Л.Н., Галочкина Г.В., Булгакова Г.П. и др.; Всесоюзный научно-исследоват. ин-т химических реактивов и особо чистых химических веществ. – № 4445149/23-26; заявл. 20.06.88; опубл. 07.07.90, Бюл. № 25.
8. Пат. 2102313 РФ, МПК⁶ C01B 25/234. Способ удаления железа из фосфорной кислоты, полученной мокрым способом / Тимо Карьялайнен, Эско Кари. – № 94046263/25; заявл. 07.06.93; опубл. 20.01.98, Бюл. № 2.
9. Добрыднев, С.В. Расчет ионообменных и сорбционных свойств гидроксил- и фторапатитов / С.В. Добрыднев, А.П. Быков, В.С. Бесков // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2002. – Т. 1. – Вып. 2. – С. 276-278.
10. Смирнов, Н.Н. Исследование адсорбционно-химического взаимодействия при очистке экстракционной фосфорной кислоты на угольных адсорбентах /

- Н.Н. Смирнов, С.П. Кочетков, С.В. Хромов А.П. Ильин // Хим. технология. – 2004. – № 1. – С. 14-18.
11. Семенов, А.Д. Адсорбент для глубокой очистки экстракционной фосфорной кислоты : дис. ... канд.техн.наук / А.Д. Семенов. – Иваново: 2009. – 140 с.
 12. Кочетков, С.П. Физико-химические основы разработки промышленной технологии СФК с улучшенными эксплуатационными характеристиками / С.П. Кочетков // Изв. ВУЗов. Серия Химия и хим. технология. – 2004. – Т.47. – №1. – С. 31-37.
 13. Touaibia, D. Concentration and purification of wet industrial phosphoric acid by electrodialysis / D. Touaibia, H. Kerdjoudj // Applied Electrochemistry. – 1996. – V. 26. – № 10. – P. 1071-1073.
 14. Бельяш, Е.Я. Способ утилизации промывной кислоты сернокислотных производств цинковых заводов / Е.Я. Бельяш, Н.И. Усцова, Г.И. Гнатышенко, И. Ф. Федорова // Цветн. металлы. – 1986. – № 11. – С. 28-30.
 15. Злобина, Е.П. Очистка экстракционной фосфорной кислоты от сульфат-ионов соединениями стронция: дис. ... канд. техн. наук / Е.П. Злобина. – М.: РХТУ, 2004.
 16. Райкович, Б.М. Очистка H_3PO_4 от примесей серной кислоты / Б.М. Райкович, Т.Г. Владиславевич, С.И. Чирич // ЖПХ. – 1997. – Т. 70. – Вып. 11. – С.1897.
 17. Пат. 2131842 РФ, МПК⁶ C01B 25/234 Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Алексеев А.И., Коваль В.И., Перевалов Ю.Д., Ракчеева Л.В., Цибульник А.В. – № 98101966/25; заявл. 09.02.98; опубл. 20.06.99, Бюл. № 17.
 18. Хромов, С.В. Разработка технологии глубокой очистки экстракционной фосфорной кислоты комбинированным методом: дис. ... канд. тех. наук / С.В. Хромов. – Иваново, 2005. – 181 с.
 19. Беглов, Б.М. Перспективы производства фосфора, удобрений и солей различного назначения на основе ЭФК / Б.М. Беглов, М.К. Жакеев // Хим. пром-сть. – 2002. – №6. – С. 21-23.
 20. Пат. 3488391 США, МПК C07C 49/30. Removal of acids from cyclohexane oxidates / Bende Friedrich, Bonders Peter, Gey Werner, Hofmann Hansdieter. – № 557416; заявл. 14.06.66; опубл. 01.06.70.

21. Злобина, Е.П. Исследование процесса конверсии сульфата стронция в карбонат / Е.П. Злобина, Н.Н. Бушуев, И.А. Петропавловский и др. // Хим. технология. – 2004. – № 3. – С. 2-5.
22. Грачева, Т.А. Исследование полиактиламида для интенсификации процесса осветления ЭФК / Т.А. В.И. Родин, М.Н. Цыбина, Т.Б. Токмакова, С.Н. Николаева // Хим. пром-сть. – 1981. – № 2. – С. 30-33.
23. Пат. 4592901 США, МКИ⁴ C01B 25/16. Method of removing suspended solids from phpsphoric acid / S. Hudson, W. Atwood, I. Myrick. – № 647981; заявл. 06.09.84; опубл. 06.03.86.
24. Пат. 4379776 США, МКИ³ C01B 25/16. Process for reducing aluminum and fluorine in phosphoric acids / Beer Gary L, Chemtob Elie. – № 282465; заявл. 13.07.81; опубл. 12.04.83.
25. Мокрый способ обработки фосфорной кислоты, полученной из кольского апатита. Очистка от сульфатов, фтора и металлов / R. Kijkowska, D. Pawlowska-Kozinska, Z. Kowalski и др. // Separ. and Purif. Technol. – 2002. – №3. С. 197-205.
26. Cludia, Hume. Chemical ade purity phopsphoric products of India / Hume Cludia // Chem. Week rep. – 02.04.2000. – P. 28-31.
27. Жекеев, М.К. Разработка технологической схемы производства очищенной ЭФК и производных на ее основе в условиях действующего производства / М.К. Жекеев // Изв. ВУЗов: Химия и хим. технология. – 2003. – №7. – С. 885-896.
28. Пат. 2214361 РФ, МПК⁷ C01B 25/46. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Черненко Ю.Д., Бродский А.А., Гриневич А.В., Корнева З.Н. и др.; ОАО «Научно-исследоват. ин-т по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я.В. Самойлова». – № 2002119289/12; заявл. 23.07.02; опубл. 20.10.03, Бюл. № 29.
29. Хромов, С.В. Влияние примесей серной кислоты на процессы дефторирования экстракционной фосфорной кислоты / С.В. Хромов, Н.Н. Смирнов, С.П. Кочетков и др. // Хим. технология. – 2005. – № 1. – С. 18-21.
30. Бушуев, Н.Н. Физико-химические основы влияния примесей фосфатного сырья и технология фосфорсодержащих минеральных удобрений и чистых веществ: дис. ... докт. техн. наук / Н.Н. Бушуев. – М.: РХТУ, 2000. – 412 с.

31. Кочетков, С.П. Некоторые особенности получения суперфосфорной кислоты, содержащей 63-65% P_2O_5 / С.П. Кочетков, Л.И. Коршунов, М.В. Лыков и др. // Хим. пром-сть. – 1983. – № 1. – С. 21-25.
32. Васильева, О.В. Исследование процесса выделения фтористы соединений в газовую фазу при упарке ЭФК / О.В. Васильева, С.Я. Шпунт // Труды НИУИФ. – 1976. – Вып. 228. – С. 134-139.
33. Пат. 2166476 РФ, МПК⁷ C01B 25/46. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Зайцев Б.Н., Зильберман Б.Я., Квасницкий И.Б. и др. – № 98122493/12; заявл. 04.12.98; опубл. 10.05.01, Бюл. № 13.
34. Пат. 4500502 США, МКИ³ C01B 25/16. Process for Removing Impurities from Wet Process of Phosphoric acid / D.C. Mc Donald, J.C. Wade. – № 508469; заявл. 28.06.83; опубл. 19.02.85.
35. Пат. 2107020 РФ, МПК⁶ C01B 7/07. Способ удаления нежелательных красящих веществ из хлороводородной кислоты / Волль Р. – № 96104255/25; заявл. 31.05.95; опубл. 20.03.98, Бюл. № 8.
36. Лембриков, В.М. Идентификация примесей накапливающихся в экстрагенте в процессе очистки ЭФК три-н-бутилфосфатом / В.М. Лембриков, Л.В. Коняхина, В.В. Волкова и др. // ЖПХ. – 2004. – Т. 77. – Вып. 9. – С. 1425-1429.
37. Пат. 2134233 РФ, МПК⁶ C01B 25/235 Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты от органических окрашивающих примесей / Кесоян Г.А., Филатова Л.Н., Доброскокина Н.Д. и др.; ОАО «РЕАТЭКС». – № 99101358/25; заявл. 29.01.99; опубл. 10.08.99, Бюл. № 22.
38. Пат. 1436115 Великобритания, МКИ² C01B 25/46. Crystallization process / Williams T.A., Cussons F.M. – № 44924/75; заявл. 02.10.72 опубл. 19.05.76.
39. Пат. 2200702 РФ, МПК⁷ C01B 25/234, 25/237. Способ получения очищенной фосфорной кислоты / Смирнов Н.Н., Кочетков С.П., Хромов С.В., Ильин А.П. и др.; Ивановский гос. химико-технологический ун-т, АО «Воскресенский научно-исследоват. ин-т удобрений и фосфорной кислоты». – № 2002101376/12; заявл. 23.01.02; опубл. 20.03.03, Бюл. № 8.
40. Пат. 2061102 РФ, МПК⁶ C23G 1/36, C25F 7/02. Способ регенерации соляной кислоты из отработанных травильных растворов / Поворов А.А, Павлова В.Ф., Ерохина Л.В. – № 94014571/02; заявл. 19.04.94; опубл. 27.05.96, Бюл. № 15.

41. А.с. 1289814 СССР, МКИ⁴ C01B 7/07. Способ очистки гидролизной соляной кислоты от кремнийорганических соединений / Кузнецов А.А., Гончарук Н.И., Кочурков А.А. и др. – № 3770568/23-26; заявл. 11.07.84; опубл. 15.02.87, Бюл. № 6.
42. Пат. 2428522 РФ, МПК C23G 1/36, C23F 1/46 (2006.01). Способ утилизации отработанных травильных растворов, содержащих сульфаты и хлориды железа (II) / Винникова О.С., Лукашов С.В., Пашаян А.А. – № 2010101213/02; заявл. 15.01.10; опубл. 10.09.11, Бюл. № 25.
43. Беглов, Б.М. Перспективы производства фосфора, удобрений и солей различного назначения на основе ЭФК / Б.М. Беглов, М.К. Жакеев // Хим. пром-сть. – 2002. – №6. – С. 21-23.
44. Пат. 2100273 РФ, МПК⁶ C01B 40/234. Способ очистки фосфорной кислоты / Кесоян Г.А., Лере-Планд П.А., Доброскокина Н.Д., Епифанова О.М. и др.; ОАО «РЕАТЭКС». – № 5061782/25; заявл. 08.09.92; опубл. 27.12.97, Бюл. № 36.
45. Пат. 6814949 США, МПК⁷ C01B 25/226. Process for production of phosphoric acid by crystallization of phosphoric acid hemihydrate / Aaltonen J., Riihimaeki S., Ylinen P., Weckman A.; Kemira Chemicals Oy. – № 09/937317; заявл. 23.03.00; опубл. 09.11.04; приор. 24.03.99, № 990657 (Финляндия).
46. Левин, В.И. Экстракция трибутилфосфатом из солянокислых растворов / В.И. Левин // Радиохимия. – 1968. – Вып. 10. – С. 88-94.
47. Копач, С. Образование трех фаз в системе соляная кислота – вода – трибутилфосфат – алифатические углеводороды / С. Копач // ЖНХ. – 1972. – Вып. 7. – С. 1981-1984.
48. Апраксин, А.Д. Экстракция комплексных кислот кислородсодержащими растворителями / А.Д. Апраксин, С.А. Ющенко // ЖНХ – 1963. – Вып. 8. – С. 237-243.
49. Kertes, A.S. Гидратно-сольватный механизм в системе соляная кислота – вода – три-н-бутилфосфат / A.S. Kertes // J.Inorg. Nucl. Chem. – 1960. Вып. 14. – С. 104-113.
50. Кольцов, Ю.И. Экстракция соляной кислоты три-н-бутилфосфатом в присутствии серной кислоты / Ю.И. Кольцов, С.С. Коровин, А.М. Резник // ЖНХ. – 1966. – Вып. 11. – С. 2308-2315.

51. Пат. 2214361 РФ, МПК⁷ C01B 25/46. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Черненко Ю.Д., Бродский А.А., Гриневич А.В., Корнева З.Н. и др.; ОАО «Научно-исследоват. ин-т по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я.В. Самойлова». – № 2002119289/12; заявл. 23.07.02; опубл. 20.10.03, Бюл. № 29.
52. Пат. 2149830 РФ, МПК⁷ C01B 25/46. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Гриневич А.В., Корнева З.Н., Коняхина Л.В. и др. – № 99121209/12; заявл. 12.10.99; опубл. 27.05.00, Бюл. № 15.
53. Пат. 2075436 РФ, МПК⁶ C01B 25/46. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Лембриков В.М., Коняхина Л.В., Мошкова В.Г. и др.; АО «Воскресенский научно-исследоват. ин-т по удобрениям и фосфорной кислоте (НИУиФ)». – № 94037151/26; заявл. 30.09.94; опубл. 20.03.97, Бюл. № 8.
54. Astaric cuts phosphorus // Chemical and engineering news. – 2001. – №14. P. 15-19.
55. Пат. 3819810 США, МКИ C01B 25/238, C01B 33/10. Phosphoric acid purification / Coldstein D. – № 264177; заявл. опубл. 25.06.74.
56. Пат. 2677345 Франция, МКИ⁵ C01B 25/18, 25/46, C02F 1/26, B01D 11/00, C23G 1/36. Procédé de purification et de récupération d'acide orthophosphorique par extraction / Lanoe I., Malaterre R., Morin M. – № 9106738; заявл. 04.06.91; опубл. 11.12.92.
57. Кесоян, А.Г. Экстракционная очистка фосфорной кислоты ТБФ в центробежных экстракторах / А.Г. Кесоян, О.М. Елифанова, В.Н. Романовский и др. // Мат. 12 Росс. конф. по экстракции. – М. : РХТУ. – 2001. – Т. 2. – С. 31-40.
58. Богданова С.С. Разработка технологии очищенной ЭФК с применением трибутилфосфата: автореферат дис. ...канд. техн. наук. – Л.: 1982. – 18 с.
59. Пат. 4065547 США, МКИ² C01B 25/16. Method of defluorinating phosphoric acid / Leroy M., Helgorsky I. – № 603732; заявл. 11.08.75; опубл. 27.12.77.
60. Пат. 2191745 РФ, МПК⁷ C01B 25/46, C01B 25/234. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Зайцев Б.Н., Зильберман Б.Я., Квасницкий И.Б. и др. – № 2001111446/12; заявл. 25.04.01; опубл. 25.04.01.
61. Лембриков, В.М. Влияние гуминовых веществ, накапливающихся в экстрагенте, на процесс очистки фосфорной кислоты три-н-бутилфосфатом /

- В. М. Лембриков, А.А. Степанов, Л.В. Коняхина, В.В. Волкова и др. // Хим. технология. – 2005. – № 7. – С. 2-5.
62. Орлов, Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации / Д.С. Орлов. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 325 с.
63. Пат. 2205789 РФ, МПК⁷ C01B 25/46. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Лембриков В.М., Коняхина Л.В., Волкова В.В., Никитин В.Г. и др.; ОАО «Воскресенский научно-исследоват. ин-т по удобрениям и фосфорной кислоте». – № 2002114930/12; заявл. 07.06.02; опубл. 10.06.03, Бюл. № 16.
64. Пат. 2128623 РФ, МПК⁶ C01B 25/234, C01B 25/46. Способ получения очищенной ортофосфорной кислоты / Гриневич А.В., Кочетков С.П., Парфенов Е.П. и др.; ОАО «Воскресенский научно-исследовательский ин-т по удобрениям и фосфорной кислоте». – № 98109517/25; заявл. 27.05.98; опубл. 10.04.99, Бюл. № 10.
65. Никитина, Г.П. Взаимодействие в системе три-н-бутилфосфинокись-соляная кислота / Г.П. Никитина, М.Ф. Пушленков // Радиохимия. – 1963. – Вып. 4. – С. 445-456.
66. Михайличенко, Г.П. Экстракция минеральных кислот три-н-октилфосфиноксидом / Г.П. Михайличенко // Радиохимия. – 1970. – Вып. 12. – С. 594-597.
67. А.с. 697390 СССР, МКИ² C01B 17/90, C01B 7/08. Способ выделения серной кислоты из смеси ее с соляной кислотой / Кочеткова Т.М. – № 2525586/23-26; заявл. 06.09.77; опубл. 15.11.79, Бюл. № 42.
68. Пат. 4210502 США, МКИ³ C25B 1/22. Process for recovery of waste H₂SO₄ and HCl / Nishimura Sanji, Watanabe Morio; Solex Res Corp Japan. – № 20403; заявл. 14.03.79; опубл. 01.07.80; приор. 09.03.76, № 51-25223; 25.03.76, № 51-33029; 04.10.76, № 51-118598 (Япония); 02.03.77, № 773657 (США).
69. Гиндин, Л.М. Экстракция соляной кислоты и хлористого кальция изоамиловым спиртом / Л.М. Гиндин, И.Ф. Копп, А.М. Розен, Э.Ф. Коуба // ЖНХ. – 1960. – Вып. 1. – С. 139-143.
70. Копач, С. Условия образования трех фаз в системе н-гептан - алифатические спирты – вода – соляная кислота / С. Копач, А. Ежовска-Тшебятковска // ЖНХ. – 1971. – Вып. 16. – С. 457-466.

71. Пат. 2216507 РФ, МПК⁷ C01B 17/90, C22B 3/26. Способ переработки раствора, содержащего серную кислоту и примесные элементы. / Склокин Л.И., Тюремнов А.В., Ковалевский В.П., Калинин В.Т. – № 2002106430/12; заявл. 11.03. 02; опубл. 20.11.03, Бюл. № 32.
72. Feki, M. Purification of wet-process phosphoric acid by solvent extraction lucid / M. Feki, M. Fourati, M. Chaabouni // Liq. equil. of the syst. water - phosph. acid. – 1994. – 934 p.
73. Токмакова, Т.В. Разработка технологии очистки ЭФК для производство ЖКУ из фосфоритов Каратау : дис. ... канд.техн.наук / Т.В. Токмакова. – М. : 1988. – 204 с.
74. Кармышов, В.Ф. Химическая переработка фосфатов / В.Ф. Кармышов. – М. : Химия, 1983. – 304 с.
75. Пат. 850577 СССР, МКИ³ C01B 25/234. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Копылов В.А., Опарин А.Н., Новиков А.А., Свергуненко А.А.; Предприятие п/я В-8830. – № 2844686/ 23-26; заявл. 30.11.79; опубл. 30.07.81, Бюл. № 28.
76. Коняхина, Л.В. Очистка ЭФК из апатитового концентрата спиртами / Л.В. Коняхина, А.В. Гриневич, Р.А. Скорнякова // Деп. в НИИТЭХИМ.: Черкассы : 1985. – 10 с.
77. Пат. 3867511 США, МПК C01B 25/16. Solvent extraction of H₃PO₄ / Chiang P.T., Nickerson J.D.; US Steel Corp. – № 333084; заявл. 16.02.73; опубл. 18.02.75.
78. Громов, Б.В. Обесфторивание экстракционной фосфорной кислоты / Б.В. Громов, Б.С. Ниязбегова, Ю.Ф. Коровин // Труды МХТИ. – 1975. – Вып. 89.– С. 126-135.
79. Филатов, Ю.В. Исследование возможности регенерации серной кислоты производства пигментной двуокиси титана методом экстракции / Ю.В. Филатов, В.С. Соколов, Э.П. Прядко // Лакокрасочные материалы и их применение. –1976. – №6. – С. 48-49.
80. А.с. 514769 СССР, МКИ² C01B 17/90. Способ извлечения серной кислоты / Соколов В.С., Филатов Ю.В., Васильев Б.Т., Прядко Э.П. – № 2051594/23-26; заявл. 05.08.74; опубл. 25.05.76, Бюл. № 19.

81. Пат. 1144340 Канада, МКИ³ C01B 17/90. Procédé de récupération d'acide sulfurique / Kougioumoutzakakis Demetre; Quebec Gouvernement. – № 373743; заявл. 24.03.81; опубл. 12.04.83.
82. Касиков, А.Г. Комплексная переработка промывной серной кислоты медно-никелевого производства экстракционным способом / А.Г. Касиков, Н.С. Арешина, М.В. Кудряков, О.А. Хомченко // Хим. технология. – 2004. – № 5. – С. 25-31.
83. А.с. 611877 СССР, МКИ² C01B 17/90, B01D 11/04. Экстрагент для извлечения серной кислоты / Букетов Е.А., Еденбаев Б.Е., Байкенов Х.И., Стряпков А.В.; Химико-металлургический ин-т АН Казахской ССР. – № 2368251/23-26; заявл. 07.06.76; опубл. 25.06.78, Бюл. № 23.
84. Филатов, Ю.А. Исследование возможности регенерации серной кислоты – отхода производства двуокиси титана – методом экстракции. Сообщение I. Экстракция железа фосфорорганическими растворителями соединениями / Ю.А. Филатов, В.С. Соколов, Л.А. Пашкина // Труды НИУИФ. – 1976. – Вып. 227. – С. 45-52.
85. Gattrall, R.W. The extraction of Iron (III) from aqueous sulphate solutions by di(3,5,5-trimethylhexyl)amine-I / R.W. Gattrall, B.O. West // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1966 – V. 28. – № 12 – P. 3035-3042.
86. Good, M.L. Extraction of Group VIII Metals by Long-Chain Alkyl Amines. IV. Studies on the Extraction of Iron(II), Iron(III), Cobalt(II), Cobalt(III), and Nickel(II) from Aqueous Sulfate Media / M.L. Good, S.E. Bryan, F. Juge // Inorg. Chem. – 1963. – V. 2. – № 5. – P. 963-966.
87. Зеликман, А.Н. Об экстракции молибдена из азотнокислых и сернокислых растворов / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, В.Н. Булгаков // Цветные металлы – 1974. – № 2. – С. 55-56.
88. Клетеник, Ю.Б. Кинетика экстракции железа диизоамилортофосфорной кислотой / Ю.Б. Клетеник, В.А. Навроцкая // ЖНХ. – 1967. – Т. 12. – Вып. 11. – С. 3114-3122.
89. Пат. 3254948 США, Н.Кл. 23-92. Process of removing iron from aluminum salts solutions / Stromberg C.E., Davis R.W.; Stauffer Chemical Co. – № 306292; заявл. 03.09.63; опубл. 07.06.66.

90. Клетеник, Ю.Б. Метод экстракционного выделения железа для его количественного определения / Ю.Б. Клетеник // ЖАХ. – 1962. – Т. 17. – Вып. 7. – С. 868-873.
91. Филатов, Ю.А. Исследование возможности регенерации серной кислоты – отхода производства двуокиси титана – методом экстракции. Сообщение II. Экстракция титана из сернокислых растворов некоторыми органическими растворителями / Ю.А. Филатов, В.С. Соколов // Труды НИУИФ. – 1976. – Вып. 227. – С. 53-54.
92. Седельникова, Г.В. Извлечение H_2SO_4 и разделение сульфатов меди и никеля методом жидкостной экстракции / Г.В. Седельникова, М.Д. Ивановский, В.С. Стрижко и др. // Исследование процессов получения тяжелых цветных и благородных металлов. – М.: Изд-во МИСИС, 1976. – № 91. – С. 78-83.
93. Касиков, А.Г. Использование жидкостной экстракции в новых гидрометаллургических процессах переработки медно-никелевого сырья Кольской горно-металлургической компании/ А. Г. Касиков // Цветные металлы. – 2012. – № 7. – С. 29-35.
94. А.с. 1225807 СССР, МПК⁴ C01B 17/90. Способ извлечения серной кислоты / Холькин А.И., Флейтлих И.Ю., Сергеева В.В. и др.; Гос. науч-иссл. и проект.-конст. ин-т гидрометаллургии цвет. металлов, Ин-т химии и хим. технол. СО АН СССР, Ин-т неорган. химии СО АН СССР. – № 3828974/23-26; заявл. 25.10.84; опубл. 23.04.86, Бюл. № 15.
95. Кубасов, В.Л. Экологически чистая технология переработки медного электролита с получением в качестве товарной продукции меди и никеля / В.Л. Кубасов, В.Ф. Травкин, А.Н. Кравченко и др. // Сб. науч. тр. Гинцветмет. – 1992. – С. 10-17.
96. А.с. 1174374 СССР, МКИ⁴ C01B 25/234. Способ очистки фосфорной кислоты от сульфатов / Гриневич А.В., Коняхина Л.В., Целищев Г.К. и др.; Воскресенский филиал научно-исследоват. ин-та по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я.В. Самойлова научно-производственного объединения «Минудобрения». – № 3637106/23-26; заявл. 26.08.83; опубл. 23.08.85, Бюл. № 31.
97. Опарин, А.Н. Очистка экстракционной фосфорной кислоты органическими растворителями: автореф. дис. ...канд. техн. наук / А.Н. Опарин. – М.: 1978. – 17 с.

98. Пат. 4082836 США, МКИ² C01B 25/16. Process for the purification of phosphoric acid by extraction / Ore Fernando. – № 592460; заявл. 13.04.76; опубл. 04.04.78.
99. Пат. 4108963 США, МКИ² C01B 25/16. Process for the purification phosphoric acid / Cuet Jean-Pierre, Floreancig Antoine. – № 797181; заявл. 16.05.77; опубл. 22.08.78.
100. Пат. 5006319 США, МКИ⁵ B01D 11/00, C01B 25/16. Process for removing iron, chromium and vanadium from phosphoric acid / Hall Richard E., Goyden Denise D. – № 164289; заявл. 04.03.88; опубл. 09.04.91.
101. Борисов, В.М. Очистка ЭФК с помощью алкилбензолсульфокислот / В.М. Борисов // Хим. пром-сть. – 1980. – № 6. – С. 348-350.
102. Зайцев, В.А. Очистка экстракционной фосфорной кислоты от фтора и сульфат-иона триалкиламином / В.А. Зайцев, В.А. Копылов, Т.Г. Репенкова, В.И. Родин, А.Н. Опарин // Хим. пром-сть. – 1977. № 3. – С. 197-199.
103. Гороновский, И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряц. – Киев. : Наукова думка, 1974. – 992 с.
104. Rothmund, V. Mutual Solubility of liquids and the critical solution point / V. Rothmund // J. Phys. Chem. - 1898. - V. 26. - P. 433-492.
105. Hardy, C.J. Extraction of water by tri-n-butyl phosphate / C.J. Hardy, D. Fairhurst, H.A.C. McKay, A.M. Wilson // Trans. Farad. Soc. - 1964. - V.60. - P. 1626-1636.
106. Пушленков, М.Ф. О межмолекулярном взаимодействии в системе $(C_4H_9O)_3PO \cdot HNO_3 - H_2O$ / М.Ф. Пушленков, Е.В. Комаров, М.Е. Шуренкова // Журн. структур. химии. - 1961. - Т. 2. - № 6. - С. 682-684.
107. Whitney, D.C. The extraction of acids by basic organic solvents. I. Tributyl phosphate- $HClO_4$ and tributylphosphate- $HReO_4$ / D.C. Whitney, R.M. Diamond // J. Phys. Chem. - 1963. - V. 67. - № 2. - P. 209-216.
108. Розен, А.М. Экстракция / А.М. Розен. - М. : Госатомиздат, 1962. - Вып. 1. - 162 с.
109. Михайлов, В.А. Исследование двойных систем вода три-н-бутилфосфат и вод - ди-н-бутилфосфорная кислота. / В.А., Михайлов, С.К. Харченко, А.Г. Назин // Известия СО АН СССР. - 1962. - № 7. - С. 50-54.

110. Николаев, А.В. Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем / А.В. Николаев, И.И. Яковлев. – Новосибирск : Наука, 1975. - 194 с.
111. Николаев, А.В. О взаимной растворимости в системе вода-азотная кислота- $(C_4H_9O)PO(C_4H_9)_2$ при $25^\circ C$ / А.В. Николаев, Ю.А. Дядин, И.И. Яковлев // Доклады Академии наук СССР. – 1965. - Т. 160. - № 2. - С. 363-366.
112. Шевченко, В.С. Технология урана. / В.С. Шевченко, Б.Н. Судариков - М.: Наука, 1961. - 80 с.
113. Николаев, А.В. Растворимость три-н-октиламина в водных растворах некоторых кислот и солей / А.В. Николаев, Г.М. Гришин, А.А. Колесников, Г.И. Погадаев // Изв. Сиб. Отд. Акад. наук СССР. - 1969. - № 2. - Сер. хим. наук, вып. 1. - С. 145-148.
114. Николаев, А.В. Растворимость три-н-октиламина при экстракции низкомолекулярных монокарбоновых кислот (C_1-C_4) из водных растворов при $25^\circ C$ / А.В. Николаев, А.А. Колесников, И.П. Голентовская, М.А. Шмелева // Изв. Сиб. Отд. Акад. наук СССР. - 1971. - № 4. - Сер. хим. наук, вып. 2. - С. 78-80.
115. Николаев, А.В. Экстракционная система $HCl-H_2O - (C_5H_{17})_3N$ при $25^\circ C$ / А.В. Николаев, А.А. Колесников, Г.И. Погадаев // Изв. Сиб. Отд. Акад. наук СССР. - 1967. - № 12. - Сер. хим. наук, вып. 5. - С. 20 -23.
116. Николаев, А.В. Тройные системы соляная кислота - вода - органический растворитель / А.В. Николаев, М.П. Михайлова // Известия Сибирского отделения Академии наук СССР. Сер. хим. наук. - 1965. - №3. - Вып.1. С. 32-38.
117. Kertes, A.S. Solvent extraction of mineral acids. Part III. Solute-solvent interaction in the system hydrobromic acid - water - tri-n-butyl phosphate / A.S. Kertes, V. Kertes // Canadian Journal of Chemistry. - 1960. - V. 38. - P. 612-619.
118. Вдовенко, В.М. Влияние природы высаливателя на распределение малых количеств уранилнитрата между водными растворами и диэтиловым эфиром / В.М. Вдовенко, Т.В. Ковалева // ЖНХ. - 1957. - Т. II. - Вып. 7. - С. 1682-1686.
119. Самойлов О.Я., Тихомиров В.И. Высаливание и обмен ближайших к ионам молекул воды в водных растворах. // Радиохимия. 1960. Т. 2. № 2. Р. 183-191.

120. Михайлов, В.А. / Всаливание трибутилфосфата в водные растворы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ // В.А. Михайлов, А.Г. Назин // ЖФХ. - 1962. - Т. 39. - Вып. 9. - С. 2312-2313.
121. Николаев, А.В. О растворимости н-бутилового эфира ди-н-бутилфосфиновой кислоты (БЭДБФ) в водных растворах нитрата уранила и азотной кислоты / А.В. Николаев, Ю.А. Дядин, И.И. Яковлев, Р.И. Опаловская // Химия трансурановых и осколочных элементов. Л., - 1967. - С. 26-30.
122. Рабич, Б.М. Комплексное использование сырья и отходов / Б.М. Рабич, В.П. Окладников, В.Н. Лыгач и др. - М.: Химия, 1988.- 288 с.
123. Минералогия Хибинского массива / Е.Е. Костылева-Лабунцова, Б.Е. Боруцкий, М.Н. Соколова и др. - Москва: Наука, 1978. - 584 с.
124. Семенов В.И. Ульвёшпинель в титаномагнетитах щелочного массива. – // Труды минерал. музея АН СССР. – 1959, вып. 9. - С. 190-195.
125. Резниченко, В.А. Титаномагнетиты - сырье для новой модели производства / В.А. Резниченко, Г.Б. Садыхов, И.А. Карязин // Металлы. – 1997. - №6.- С. 3-7.
126. Николаев, А.И. Титан и его соединения: ресурсы, производство, рынки, перспективы / А.И. Николаев, Ф.Д. Ларичкин, Л.Г. Герасимова и др. - Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН. - 2011. - 152 с.
127. Резниченко, В.А. Комплексное использование титаномагнетитов на новом этапе развития производства / В.А. Резниченко, И.А. Карязин, А.А. Морозов, Г.Б. Садыхов // Металлы.- 2000.- №6.- С. 3-8.
128. Резниченко В.А. Титаномагнетиты. Месторождения, металлургия, химическая технология / В.А. Резниченко, Л.И. Шабалин. - М.: Наука, 1986. 125с.
129. Патент 2149908 РФ, МКИ⁷ С 22; В 3/10, 34/12, 34/24. Способ разложения минерального и техногенного сырья / Г.С. Скиба, В.Н. Коровин, Н.Б. Воскобойников, В.Т. Калинин, В.И. Захаров, Л.А. Носова, В.А. Савельев, Н.И. Козин - № 98119910/02; Заявл. 03.11.1998; Оpubл. 27.05.2000. Бюл. №15.
130. Mahmoud, M.N.N. Reductive leaching of ilmenite ore in hydrochloric acid for preparation of synthetic rutile / M.N.N. Mahmoud, A.A.I. Alifi, I.A. Ibrahim // Hydrometallurgi. - 2004. - V 73. № 1-2. - С. 99-109.
131. Калинин, В.Т. Гидрометаллургическая комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья / В.Т.

- Калинников, А.И. Николаев, В.И. Захаров. - Апатиты: Кольский научный центр РАН, 1999.- 225 с.
132. Филиппов, А.П. Растворение соединений тантала, ниобия, титана в неводных средах / А.П. Филиппов, Ю.В. Нестеров, Л.А. Стрелков // Хим. технология. - 2005. - № 10. - С. 23-26.
133. Трифонова, Е.Н. Хлорирование механических смесей и сплавов, содержащих рений, вольфрам и молибден / Е.Н. Трифонова, Н.Ф. Дробот, В.А. Кренев, Д.В. Дробот // Хим. технология. - 2005. - № 7. - С. 23-27.
134. Бучихин, Е.П. Переработка отходов металлического циркония с получением конструкционных материалов. Часть I. Исследование растворения металлического циркония в системе “неводный растворитель - хлор” / Е.П. Бучихин, А.М. Чекмарев, А.Ю. Кузнецов // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. - 2003. - № 2. - 13-16.
135. Бучихин, Е.П. Переработка отходов металлического циркония с получением конструкционных материалов. Часть II. Изучение особенностей осаждения и термообработки аммиачных комплексов тетраоксида циркония / Е.П. Бучихин, В.В. Шаталов, А.М. Чекмарев, А.Ю. Кузнецов // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. - 2003. - № 5. - 36-39.
136. Бучихин, Е.П. Взаимодействие металлического урана с NO_2 в среде ТБФ / Е.П. Бучихин, А.Ю. Кузнецов, В.Л. Виданов, В.В. Шаталов. // Радиохимия. - 2006 - Т. 48. - № 5. - С. 409-411.
137. Скороваров, Д.И. Экстракционное выщелачивание урана и молибдена из руд / Д.И. Скороваров, В.В. Шаталов, Е.П. Бучихин, А.М. Чекмарев и др. // Хим. технология. - 2003. - № 1. - С. 29-34.
138. Пат. 3958986 США, H01F 27/34; C22B 019/22. Process for recovery of zinc values from zinc waste / Thorsen G. – № 05/474,851; заявл. 30.05.74; опубл. 25.05.76.
139. Пат. 2257351 РФ, МПК⁷ C 01 G 43/06. Способ получения фторидов урана / Бучихин Е.П., Кузнецов А.Ю., Шаталов В.В., Виданов В.Л., Чекмарев А.М. – № 2003126155/15; опубл. 27.02.03.
140. Чекмарев, А.М. Сольвометаллургия – перспективное направление металлургии редких и цветных металлов / А.М. Чекмарев. – М.: ЗАО «Изд-во Атомиздат», 2004. – 190 с.

141. Ласкорин, Б.Н. Экстракция урана из растворов и пульп / Б.Н. Ласкорин, А.С. Зефилов, Д.И. Скороваров // Атомная энергия.- 1969, - Т.8, №6.- С.519 -521.
142. Чекмарев, А.М. Сольвометаллургия - новое направление металлургии в XXI веке / А.М. Чекмарев, С.В. Чижевская, Е.П. Бучихин // Хим. технология.- 2000. - № 10. - С. 2-7.
143. Кузнецов, А.Ю. Неводное низкотемпературное нитрование оксидов урана в среде ТБФ. / А.Ю. Кузнецов, Е.П. Бучихин, В.В. Соловьева, А.М. Чекмарев // Радиохимия.- 2008. - Т. 50, № 5. - С. 403-405.
144. Ритчи, Г.М. Экстракция. Принципы и применение в металлургии Г.М. Ритчи, А.В. Эшбрук. – М.: Металлургия, 1983. – 406 с.
145. Меретуков, М.А. Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии / М.А. Меретуков. – М.: Металлургия, 1985. – 222 с.
146. Бургер, Г. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах / Г. Бургер. – М.: Мир, 1984. – 256 с.
147. Gutman, V. Coordination chemistry in non-aqueous solutions / V. Gutman // New York.: Springer, 1968. – 182 p.
148. Скрышевский, А.Ф. Структурный анализ жидкостей / А.Ф. Скрышевский. – М.: Высшая школа, 1971. – 256 с.
149. Цундель, Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие / Г. Цундель. – М.: Мир, 1970. – 405 с.
150. Копнина, А.Ю. Исследование и нахождение функциональных зависимостей между свойствами нафтеновых углеводородов в зависимости от их структуры / А.Ю. Копнина, И.А. Агафонов, И.К. Гаркушин // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2002. – Т.45. – Вып. 1. – С. 61-63.
151. Фиалков, Ю.А. Физическая химия неводных растворов / Ю.А. Фиалков, А.Н. Житомирский, Ю.А. Тарасенко. – Л.: Химия, 1973. – 251 с.
152. Громов, П.Б. Плотность, вязкость и удельная электропроводность хлороводородных экстрактов высокомолекулярных одноатомных алифатических спиртов в экстракционной системе HCl - спирт (C₅-C₁₀) - вода при 20°C / П.Б. Громов, Е.К. Копкова, Е.А. Щелокова // Известия ВУЗов Химия и химическая технология, 2011, Т. 54, № 10. С. 45-49.
153. Копкова, Е.К. Физико-химические свойства фосфорнокислых экстрактов и взаимная растворимость фаз в экстракционной системе с одноатомными алифатическими спиртами / Е.К. Копкова, Е.А. Щелокова, П.Б. Громов, А.В.

- Тюремнов, Г.В. Короткова, Кадырова Г.И. // Теоретические основы химической технологии. 2014, Т. 48. № 2. С. 228-239.
154. Золотов, Ю.А. Экстракция галогенидных комплексов металлов / Ю.А. Золотов, Б.З. Иоффа, Л.К. Чучалин. – М.: Наука, 1973. – 378 с.
155. Серякова, И.В. О гидратации и сольватации экстрагирующихся сильных кислот / И.В. Серякова, Ю.А. Золотов, А.В. Карякин, Л.А. Грибов // ЖНХ. – 1963. – Вып. 8. – С. 474.
156. Тюремнов, А.В. Экстракция фосфорной кислоты одноатомными высокомолекулярными алифатическими спиртами / А.В. Тюремнов, Е.К. Копкова, П.Б. Громов, Е.А. Щелокова // Химическая технология, 2008. - Т. 9. - № 5. - С. 193-196.
157. Копкова Е.К. Экстракция хлороводородной кислоты одноатомными высокомолекулярными алифатическими спиртами / Е.К. Копкова, П.Б. Громов, Е.А. Щелокова // Химическая технология, 2008. Т. 9. № 3. С. 115-120.
158. Щелокова Е.А. Экстракция минеральных кислот из водных растворов высокомолекулярными одноатомными алифатическими спиртами / XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" Москва, 16-19 сентября 2014 г., С. 486-487.
159. Ягодин, Г.А. Основы жидкостной экстракции / Г.А. Ягодин, С.З. Каган, В.В. Тарасов. – М.: Химия, 1981. – 400 с.
160. Николотова, З.И. Экстракция нейтральными экстрагентами / З.И. Николотова, Н.А. Карташова. – М.: Атомиздат, 1976. – 245 с.
161. Розен, А.М. К определению степени гидратации экстрагируемых веществ / А.М. Розен, И.Я. Сабаев, И.Н. Шокин // ЖНХ. – 1964. – Т. 9. – Вып. 6. – С. 1455-1464.
162. Щелокова Е.А. Растворимость одноатомных алифатических спиртов в воде и водных растворах хлороводородной кислоты / Е.А. Щелокова, Е.К. Копкова, П.Б. Громов, Г.В. Короткова // ЖПХ, 2012. Т. 85. № 3. С. 495-499.
163. Щелокова Е.А. Свойства экстракционной системы одноатомные алифатические спирты RON - H_3PO_4 - H_2O / X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и

технология неорганических материалов" Москва, 22-25 октября 2013 г., С. 332-334.

164. Казицына, Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – М.: Изд-во «Высшая школа», 1966. – 263 с.
165. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Изд-во Иностран. лит-ры, 1963. – 590 с.
166. Золотов, Ю.А. Гидратация и сольватация экстрагирующихся кислот и солей / Ю.А. Золотов // Успехи химии. – 1963. – Т. 32. – № 2. – С. 220-238.
167. Либрович, Н.Б. Ионно-молекулярный состав водных растворов H_2SO_4 при $25^\circ C$ / Н.Б. Либрович, В.Д. Майоров // Изв.АН СССР. Сер.хим. – 1977. – № 3. – С. 684-687.
168. Майоров, В.Д. Исследование сольватации протона в водных растворах серной кислоты по полосе поглощения 1700 см^{-1} в ИК-спектре / В.Д. Майоров, Н.Б. Либрович, М.И. Винник // Изв.АН СССР. Сер.хим. – 1979. – № 2. – С. 281-285.
169. Никамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Никамото. – М.: Мир, 1966. – 411 с.
170. Чичибабин, А.Е. Основные начала органической химии / А.Е. Чичибабин. – М.: Госхимиздат, 1954. – Т. I. – 795 с.
171. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. – М.: Наука, 1981. – 247 с.
172. Даймонд, Р.М. Экстракция неорганических соединений / Р.М. Даймонд, Д.Г. Так. – М.: Госатомиздат, 1962. – 52 с.
173. Реми, Г. Курс неорганической химии / Г. Реми. – М.: Изд-во Иностран. лит-ры, 1965. – Т. 1. – 920 с.;
174. Marcus, Y. Ion exchange and Solvent extraction of metal complexes / Y. Marcus, A.S. Kertes. – London: Wiley- Interscience, 1969. – 1037 с.
175. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1967. – 390 с.
176. Кадырова, Г.И. Изучение механизма экстракции фосфорной кислоты одноатомными алифатическими спиртами методом ИК-спектроскопии / Г.И. Кадырова, Е.К. Копкова, Е.А. Щелокова, П.Б. Громов // Вестник Кольского научного центра РАН, 2013. № 4 (15). С. 67-73.

177. Копкова, Е.К. Сольвометаллургическая переработка медно-никелевого конвертерного шлака / Е.К. Копкова, П.Б. Громов, Е.А. Щелокова, М.А. Муждабаева // Хим. Технология.- 2010. - №5. - С. 25-28.
178. Щелокова Е.А. Эффективность высокомолекулярных алифатических спиртов для экстракционного выделения и очистки фосфорной кислоты / Е.А. Щелокова, Е.К. Копкова, П.Б. Громов, А.В. Тюремнов // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии в 4т., Т.3: Тезисы докладов.- Волгоград: ИУНЛ ВолгТГУ, 2011.- С.516.
179. Тюремнов, А.В. Экстракция фосфорной кислоты одноатомными высокомолекулярными алифатическими спиртами / А.В. Тюремнов, Е.К. Копкова, П.Б. Громов, Е.А. Щелокова // Химическая технология, 2008. - Т. 9. - № 5. - С. 193-196.
180. Копкова, Е.К. Экстракция фосфорной, серной и фтороводородной кислот из бинарных смесей изомерами октанола / Е.К. Копкова, П.Б. Громов, Е.А. Щелокова, А.В. Тюремнов, М.Н. Пилюгина // ИХТРЭМС КНЦ РАН. Апатиты, 2009. 22 с. - Рус. Деп. в ВИНТИ 01.07.09, № 424-B2009.
181. Тюремнов, А.В. Экстракция фосфорной кислоты октанолом и его изомерами / А.В. Тюремнов, Е.К. Копкова, П.Б. Громов, Е.А. Щелокова // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов» Ч.1. – Апатиты.: Изд-во КНЦ РАН. 2008.- С. 186-189.
182. Копкова, Е.К. Взаимодействие хибинского титаномagnetитового концентрата с хлороводородной кислотой / Е.К. Копкова, Е.А. Щелокова, П.Б. Громов, А.Т. Беляевский, Ю.Н. Нерадовский // Теоретические основы химической технологии. – 2013. - Т.47. №1. - С.80-88.
183. Розен, А.М. Экстракция / А.М. Розен. – М.: Госатомиздат, 1962. – Вып. 1. – 162 с.
184. Zhaowu, Z. A literature review of titanium solvent extraction in chloride media / Z. Zhu, W. Zhang, C.Y. Cheng // Hydrometallurgy. - 2011. - № 105. - P. 204-313.
185. Kislik, V. Acidity dependence of Ti(IV) extraction: A critical analysis / V. Kislic, A. Eyal // Solvent extraction and ion exchange. - 1993. - V. 11. - № 2. - P. 259-283.
186. Петрова, А.М. Влияние строения алифатических спиртов C₈-C₁₀ на экстракцию некоторых металлов из солянокислых растворов / А.М. Петрова, Е.А.

Щелокова, Е.А. Майорова, А.Г. Касиков // IX Международная конференция "Техническая химия. От теории к практике." Пермь, 20-24 октября 2014 г., С. 189.

187. Петрова, А.М. Исследование экстракционного способа извлечения ванадия(V) изомерами октилового спирта из слабокислых растворов для оценки перспектив его использования в технологии ванадийсодержащего сырья / А.М. Петрова, Е.А. Щелокова, А.Г. Касиков // Сб. тр. XIII Российско-Китайский симпозиум с элементами научной школы для молодежи "Новые материалы и технологии" и Всеросс. молодежн. школа-конференция с международным участием "Перспективные технологии в материаловедении", 21-25 сентября 2015 г., г. Казань, Республика Татарстан, Россия. Т. 2. С.547-552.
188. Курбатова, Л.Д. Хлоридные комплексы оксованадия (V) /Л.Д. Курбатова, Н.И. Медведева, Д.И. Курбатов // ЖНХ, 2002, Т.47, №12 С.2023-2026.Ивакин, А.А.
189. Экстракция ванадия из отработанных растворов смесью вторичных жирных спиртов / А.А. Ивакин, Н.И. Петунина, В.Г. Бамбуров и др. // Труды ин-та химии Уральского филиала АН СССР - 1966.- вып.10. - С. 3-10.
190. Копкова, Е.К. Экстракция ванадия(V) из растворов хлороводородной кислоты нейтральными кислородсодержащими экстрагентами / Е.К. Копкова, П.Б. Громов, Г.И. Кадырова, Е.А. Щелокова, А.С. Южакова // Вестник МИТХТ, 2013. Т. 8. № 2. С. 69-73.
191. Золотов Ю.А.. Серякова И.В.. Карякин А.В.и др. Инфракрасные спектры некоторых сильных кислот, экстрагирующихся кислородсодержащими растворителями // Журнал неогр.хими.- 1963, Т.8, вып.2.- С.481-486.
192. Копкова, Е.К. Гидрохлоридная экстракционная переработка хибинского титаномагнетитового концентрата / Е.К. Копкова, Е.А. Щелокова, П.Б. Громов, Г.И. Кадырова, Г.В. Короткова, Ю.Н. Нерадовский // Химическая технология, 2013. Т. 14. № 6. С. 365-373.
193. Громов П.Б., Новые направления комплексного использования нетрадиционного титансодержащего сырья Карелии / П.Б. Громов, Е.К. Копкова, Е.Е. Каменева, Е.А. Щелокова // Материалы международной конференции "Комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометального и алюмосиликатного сырья: современное состояние и

перспективы.” 4-8 апреля 2006 г. (Наука и образование).- Апатиты: изд-во Кольского научного центра РАН, 2006.-56с.- С.8-10.

194. Копкова Е.К., Метод сольвометаллургии как направление в развитии энерго- и ресурсосберегающих технологий переработки техногенных продуктов и минерального сырья / Е.К. Копкова, П.Б. Громов, Е.А. Щелокова // Труды I Международной научно-практической конференции ИНТЕХМЕТ-2008, С-Пб, 8-11 сентября 2008г.- С. 379-381
195. Копкова Е.К. Разложение нетрадиционного труднообогатимого титано-редкометалльного минерального сырья неводными растворителями на основе одноатомных алифатических спиртов / Е.К. Копкова, Е.А. Щелокова, П.Б. Громов, Г.И. Кадырова // Международное совещание «Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья» (Плаксинские чтения 2011), 19-24 сент. 2011, г. Верхняя Пышма.- Тезисы докладов в 3 томах, Т.3, С. 25.
196. Копкова, Е.К. Варианты гидрохлоридной экстракционной технологии высокочистого оксида железа из магнетита / Е.К. Копкова, Л.И. Склокин // Хим. технология. -2005. - №11.- С. 22-25.
197. Копкова, Е.К. Разложение ванадийсодержащего титаномagnetита в среде неводного растворителя на основе алифатических спиртов / Е.К. Копкова, Е.А. Щелокова, П.Б. Громов, Г.И. Кадырова // Цветные металлы.- 2012, № 6. – С. 54-59.
198. Адлер Д.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Д.П. Адлер, Е.К. Маркова, Ю.В. Грановский - М.: Наука.- 1976.- 279 с.
199. Пат. 2394926 РФ, МПК⁶ С 22 В 1/36, С 25 В 310. Способ переработки титаномagnetитового концентрата / Седнева Т.А., Локшин Э.Ф., Громов П.Б., Копкова Е.К., Щелокова Е.А. – № 2009107802/02; опубл. 04.03.09.
200. Koprakova E.K. Processing of titanomagnetite concentrate with a hydrochloric extract of n-octanol / E.K. Koprakova, E.A. Shchelokova, P.B. Gromov // Hydrometallurgy, 2015. V. 156. P. 21-27.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Удельная электропроводность и вязкость экстрактов, полученных при экстракции минеральных кислот алифатическими спиртами

$C_{HClO_4 \text{ ф.}}$ моль/л	χ , $MOm^{-1} \cdot cm^{-1}$	ν , $10^{-6} \cdot m^2 \cdot c^{-1}$	$C_{H_2SO_4 \text{ ф.}}$ моль/л	χ , $MOm^{-1} \cdot cm^{-1}$	ν , $10^{-6} \cdot m^2 \cdot c^{-1}$	$C_{H_3PO_4 \text{ ф.}}$ моль/л	χ , $MOm^{-1} \cdot cm^{-1}$	ν , $10^{-6} \cdot m^2 \cdot c^{-1}$
1-пентанол								
0	0.00081	4.24	0	0.00081	4.24	0	0.00081	4.24
0.26	1.01	4.43	0.11	0.131	4.05	0.34	0.0385	5.13
0.86	15.02	5.26	0.52	1.45	5.17	1.30	0.749	9.33
2.03	28.04	7.07	1.05	15.36	6.66	2.62	5.65	18.63
3.94	67.30	7.53	2.79	26.60	10.60	5.50	22.30	34.13
5.05	129.90	7.30	4.33	44.50	14.07	5.74	23.00	35.73
3-метилбутанол-1								
0	0.0003	4.56	0	0.0003	4.56	0	0.0003	4.56
0.10	0.609	4.90	0.06	0.07	4.63	0.45	0.01836	5.24
0.69	3.63	6.01	0.36	0.854	5.08	1.13	0.319	9.37
1.78	15.88	8.08	0.79	3.09	6.79	2.38	3.300	19.71
2.51	27.90	8.26	2.50	18.88	11.2	5.10	15.95	37.21
4.03	64.20	8.80	4.46	36.40	14.63	6.37	25.30	44.36
4.66	90.50	8.74	-	-	-	-	-	-
1-гексанол								
0	0.00013	5.10	0	0.00013	5.10	0	0.00013	5.10
0.45	1.627	6.63	0.07	0.054	5.11	0.26	0.00566	6.28
1.47	12.11	9.67	0.20	0.626	6.21	0.94	0.1185	11.29
1.82	14.99	10.28	0.61	2.58	8.49	1.99	1.471	24.02
3.07	31.70	11.43	2.01	10.50	14.90	3.92	6.92	57.51
3.67	42.70	11.77	4.55	27.80	25.63	6.92	19.37	77.20
4.22	55.10	11.70	-	-	-	-	-	-
7.19	128.10	11.80	-	-	-	-	-	-
1-гептанол								
0	0.00012	6.75	0	0.00012	6.75	0	0.00012	6.75
0.06	0.0724	7.22	0.06	0.0105	6.78	0.10	0.00136	8.05
0.33	0.59	8.40	0.18	0.0855	7.58	0.63	0.01838	12.79

0.80	2.76	9.30	0.47	0.549	10.05	1.47	0.446	28.81
1.65	3.98	12.87	1.69	3.195	21.00	3.39	3.76	65.27
2.30	7.48	14.72	4.18	10.38	36.97	6.80	15.07	124.38
2.87	10.34	15.10	5.95	15.27	47.34	-	-	-
3.89	14.89	15.98	-	-	-	-	-	-
5.63	20.50	16.40	-	-	-	-	-	-
1-октано́л								
0	0	8.48	0	0	8.48	0	0	8.48
0.27	0.348	10.94	0.03	0.0045	8.88	0.13	0.00056	9.47
0.90	1.806	15.11	0.08	0.039	9.65	0.62	0.00781	16.04
1.42	2.65	17.57	0.36	0.315	12.97	1.45	0.224	34.47
2.08	4.80	19.93	1.52	2.235	26.62	3.17	2.660	84.62
2.84	7.00	20.22	4.01	8.22	46.74	4.67	6.250	136.85
2.92	7.64	22.23	6.54	17.58	67.95	-	-	-
3.60	10.15	20.75	-	-	-	-	-	-
4.30	12.77	21.91	-	-	-	-	-	-
4.93	13.29	22.23	-	-	-	-	-	-
2-эти́лгекса́нол-1								
0	0	9.35	0	0	9.35	0	0	9.35
0.23	0.0022	10.46	0.01	0.004	8.92	0.10	0.00004	10.41
0.74	0.221	21.03	0.02	0.016	9.41	0.42	0.00005	13.08
1.24	0.470	27.67	0.07	0.078	15.74	0.90	0.00023	24.75
1.88	0.803	33.73	1.02	0.318	30.83	2.03	0.0557	80.45
2.26	1.015	35.45	3.05	0.922	76.72	4.69	1.260	191.96
3.38	2.570	38.62	4.83	2.196	115.73	7.45	5.710	253.9
4.13	2.760	39.13	6.60	5.236	116.59	-	-	-
1-но́нано́л								
0	0	11.00	0	0	11.00	0	0	11.00
0.08	0.01	11.10	0.01	0	10.75	0.07	0.00011	13.16
0.22	0.12	12.61	0.03	0.007	11.95	0.55	0.00235	19.91
0.82	0.90	18.07	0.26	0.082	14.93	1.10	0.1294	46.03
1.41	1.630	22.91	1.39	0.821	35.09	3.05	2.170	133.82
1.87	3.010	26.82	3.70	6.225	63.88	3.94	2.470	308.98

2.08	4.050	27.03	6.12	12.255	91.07	-	-	-
3.16	6.480	28.51	-	-	-	-	-	-
4.49	8.410	28.43	-	-	-	-	-	-
1-деканол								
0	0	13.50	0	0	13.50	0	0	13.50
0.01	0.00287	13.40	0.03	0	14.90	0.12	0.00021	14.18
0.14	0.0595	15.07	0.07	0.003	16.35	0.49	0.00153	23.57
0.64	0.601	22.32	0.26	0.046	21.10	1.30	0.070	60.50
1.95	2.370	31.73	1.31	0.650	48.07	3.17	1.957	202.63
3.32	5.450	35.28	3.03	2.320	гель	3.39	2.310	гель
3.66	5.290	35.49	-	-	-	-	-	-

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Распределение хлороводородной кислоты в системе ROH (R=C₅-C₁₀) – HCl – H₂O

№ п/п	[HCl] _{исх} , моль/л	ΔV _{о.ф.} , %	Равновесные концентрации, моль/л		D _{HCl}	E, %
			[HCl] _{в.ф.}	[HCl] _{о.ф.}		
1-пентанол						
1	1.41	1.0	1.23	0.18	0.15	12.76
2	2.59	3.0	1.81	0.78	0.43	30.12
3	6.00	11.0	3.97	2.03	0.51	33.82
4	8.73	46.0	4.54	4.19	0.92	48.00
5	10.14 [*]	75.0	4.94	5.05	0.98	49.40
3-метилбутанол-1						
1	1.22	2.0	1.10	0.12	0.11	8.49
2	2.55	4.0	1.85	0.70	0.38	26.32
3	5.95	12.0	4.03	1.92	0.48	29.55
4	9.43	48.0	5.72	4.66	0.73	32.58
1-гексанол						
1	1.43	1.3	1.30	0.13	0.10	8.79
2	2.84	2.5	2.43	0.45	0.19	15.71
3	5.95	10.0	4.87	1.43	0.29	22.73
4	9.43	25.0	6.77	3.07	0.45	31.23
5	11.01	42.0	8.48	4.29	0.51	33.58
1-гептанол						
1	1.43	1.0	1.34	0.07	0.05	4.62
2	2.84	2.0	2.61	0.33	0.13	11.25
3	5.95	7.0	5.75	1.68	0.29	22.55
4	8.87	18.0	7.42	2.34	0.32	23.94
5	9.43	25.0	8.39	2.91	0.35	25.77
6	11.01	30.0	9.42	3.94	0.42	29.51
1-октанол						
1	1.43	0.9	1.68	0.08	0.05	4.55
2	2.84	2.0	2.68	0.22	0.08	7.70

3	5.95	6.0	4.76	1.03	0.22	17.86
4	8.87	16.0	5.78	1.51	0.26	20.74
5	9.43	20.0	7.52	2.08	0.28	21.69
6	11.01	23.0	8.82	2.87	0.33	24.58
2-этилгексано-1						
1	1.73	1.0	1.7	0.03	0.02	1.74
2	2.96	2.4	2.73	0.23	0.08	7.69
3	5.65	4.0	4.91	0.74	0.15	13.15
4	7.48	10.0	6.25	1.24	0.20	16.52
5	9.35	11.5	7.48	1.88	0.25	20.06
6	10.49	14.0	8.18	2.32	0.28	22.06
1-нонано-1						
1	1.29	0.6	1.23	0.06	0.05	4.49
2	2.81	1.0	2.56	0.26	0.10	9.06
3	5.55	4.0	4.84	0.71	0.15	12.70
4	7.13	11.0	5.75	1.37	0.24	19.27
5	9.31	13.0	7.45	1.86	0.25	19.98
6	10.13	16.0	8.04	2.09	0.26	20.65
7	11.78	22.0	9.61	3.12	0.33	24.50
1-деканол						
1	1.25	0.4	1.24	0.01	0.01	0.92
2	2.76	1.1	2.62	0.14	0.05	5.09
3	5.54	4.0	4.90	0.64	0.13	11.53
4	9.34	13.0	7.39	1.95	0.26	20.87
5	11.78	21.0	9.54	3.32	0.35	25.79

ПРИЛОЖЕНИЕ III

Распределение серной кислоты в системе ROH (R=C₅-C₁₀) – H₂SO₄ – H₂O

№ п/п	[H ₂ SO ₄] _{исх} , моль/л	ΔV _{о.ф.} , %	Равновесные концентрации, моль/л		D _{H2SO4}	E, %
			[H ₂ SO ₄] _{в.ф.}	[H ₂ SO ₄] _{о.ф.}		
1-пентанол						
1	1.12	7.0	1.07	0.11	0.10	9.44
2	2.97	10.0	2.67	0.52	0.19	16.24
3	4.09	17.0	3.45	1.05	0.31	23.35
4	6.69	50.0	5.01	2.79	0.56	35.74
5	8.29 [*]	93.8	6.67	4.33	0.65	39.35
3-метилбутанол-1						
1	1.12	5.0	1.11	0.06	0.05	4.88
2	2.97	8.0	2.81	0.36	0.13	11.33
3	4.09	14.0	3.71	0.79	0.21	17.61
4	6.69	42.0	5.42	2.50	0.46	31.53
5	8.43 [*]	80.0	8.08	4.15	0.51	33.93
1-гексанол						
1	1.12	4.5	1.11	0.07	0.06	5.68
2	2.97	5.0	2.91	0.11	0.07	6.33
3	4.09	10.0	3. 80	0.61	0.16	13.90
4	6.69	29.0	5.77	2.01	0.35	25.81
5	9.93 [*]	76.0	8.28	4.55	0.55	35.45
1-гептанол						
1	1.12	4.0	1.11	0.06	0.05	4.71
2	2.97	4.0	2.90	0.18	0.06	5.72
3	4.10	6.0	3.82	0.47	0.12	10.98.
4	6.69	22.0	5.93	1.69	0.29	22.18
5	10.33	58.0	8.87	4.18	0.47	32.04
6	12.47 [*]	86.0	11.14	5.95	0.53	34.83
1-октанол						
1	1.12	2.0	1.12	0.03	0.03	2.43
2	2.97	4.0	2.95	0.08	0.03	2.76

3	4.09	6.0	3.95	0.36	0.09	8.40
4	6.69	20.0	6.09	1.52	0.25	19.96
5	10.33	54.0	9.05	4.01	0.44	30.69
6	13.71 [*]	88.0	12.01	6.54	0.55	35.27
2-этилгексано-1						
1	1.12	1.0	1.12	0.01	0.01	0.73
2	2.97	2.0	3.02	0.02	0.01	0.52178
3	4.09	5.0	3.80	0.36	0.10	8.73
4	6.69	9.0	6.14	1.02	0.17	14.21
5	10.33	30.0	9.10	3.05	0.34	25.07
6	13.98	42.0	12.29	4.83	0.39	28.21
7	16.87	55.2	14.78	6.60	0.45	30.88
1-нонано-1						
1	1.12	2.0	1.15	0.01	0.01	1.18
2	2.97	4.0	3.00	0.03	0.01	0.92
3	4.09	5.0	4.03	0.26	0.06	5.97
4	6.69	18.0	6.16	1.39	0.23	18.37
5	10.33	46.0	9.13	3.70	0.41	28.81
6	13.64 [*]	75.0	11.91	6.12	0.51	33.93
1-деканол						
1	1.12	1.67	1.15	0.03	0.02	2.09
2	2.97	3.3	3.00	0.07	0.02	2.16
3	4.09	5.0	3.89	0.26	0.07	6.26
4	6.69	16.7	6.20	1.30	0.21	17.38
5	9.81 [*]	33.7	8.76	3.03	0.35	25.66

— при более высоких концентрациях серной кислоты наблюдалась гомогенизация фаз.

ПРИЛОЖЕНИЕ IV

Распределение фосфорной кислоты в системе ROH (R=C₅-C₁₀) – H₃PO₄ – H₂O

№п/ п	С _{исх.} НЗРО ₄ , моль/л.	ΔV _{о.ф.} , %	Равновесные концентрации, моль/л		D _{НЗРО₄}	E _{НЗРО₄} ,%
			[Н ₃ РО ₄] _{в.ф.}	[Н ₃ РО ₄] _{о.ф.}		
1-пентанол						
1	3.07	8.0	2.95	0.34	0.114	10.21
2	6.04	16.0	5.39	1.30	0.242	19.42
3	8.23	36.0	7.29	2.62	0.359	26.40
4	11.24	93.6	9.43	5.49	0.583	36.80
5	11.82 [*]	95.0	9.7	5.74	0.592	43.48
3-метилбутанол-1						
1	3.07	3.0	2.69	0.45	0.167	14.33
2	6.04	12.0	5.42	1.13	0.208	17.23
3	8.23	29.6	7.30	2.38	0.326	24.57
4	11.24	76.0	9.46	5.10	0.539	35.02
5	12.29 [*]	97.5	10.21	6.37	0.624	43.82
1-гексанол						
1	3.13	0	2.88	0.26	0.089	8.19
2	6.39	5.0	5.69	0.94	0.165	14.14
3	8.71	15.0	7.56	1.99	0.263	20.81
4	11.47	37.5	9.73	3.92	0.403	28.74
5	14.09 [*]	92.5	11.43	6.93	0.606	38.68
1-гептанол						
1	3.07	4.0	3.09	0.10	0.032	3.12
2	6.04	7.0	5.76	0.63	0.110	9.91
3	8.23	16.0	7.77	1.47	0.189	15.87
4	11.24	36.0	10.37	3.39	0.327	24.63
5	14.63 [*]	82.5	13.09	6.80	0.520	35.29
1-октанол						
1	3.13	0	3.01	0.13	0.042	4.05
2	6.39	3.0	5.93	0.62	0.104	9.40
3	8.71	10.0	7.92	1.45	0.183	15.47

4	11.47	28.0	10.30	3.17	0.308	23.54
5	13.32 [*]	83.0	11.78	4.67	0.396	30.34
2-этилгексано-1						
1	3.13	0	3.07	0.10	0.032	3.07
2	6.39	1.0	6.03	0.42	0.069	6.46
3	8.71	4.0	8.10	0.90	0.111	10.02
4	11.47	12.0	10.46	2.03	0.194	16.24
5	14.64	35.0	12.78	4.69	0.367	26.85
1-нонано-1						
1	3.07	2.38	3.07	0.07	0.023	2.27
2	6.04	7.14	5.86	0.55	0.094	8.63
3	8.23	13.75	8.09	1.10	0.136	11.97
4	11.24	31.82	10.60	3.05	0.287	22.33
5	12.54 [*]	50.0	11.43	3.94	0.345	29.61
1-деканол						
1	3.13	0.20	3.03	0.12	0.040	3.81
2	6.39	2.0	6.00	0.49	0.082	7.58
3	8.71	8.0	7.94	1.30	0.164	14.09
4	11.47	28.0	10.29	3.17	0.308	23.56
5	12.85 [*]	34.0	12.42	3.39	0.273	23.73

* - при более высокой концентрации кислоты наблюдалась гомогенизация фаз

ПРИЛОЖЕНИЕ V

УТВЕРЖДАЮ

УТВЕРЖДАЮ



Врио директора
ИХТРЭМС КНЦ РАН
Кузнецов С.А.
«___» _____ 2016 г.



Генеральный директор
ООО «НПК «Русредмет»
Нечаев А.В.
«___» _____ 2016 г.

АКТ

об использовании результатов
кандидатской диссертационной работы
Щелоковой Елены Анатольевны

Настоящий акт составлен о том, что результаты диссертационной работы Щелоковой Е.А. были использованы в составе технического задания на изготовление экстракторов ЭСОТ в ОАО «НПК «Русредмет» г. Санкт-Петербург для опытно-промышленной установки очистки фосфорной кислоты по договору с ООО «Сигма Тек» г. Химки. Опытно-промышленные испытания проводились на каскаде экстракторов производительностью 1 м^3 по сумме фаз при использовании в качестве исходного раствора ЭФК. Опытно-промышленная установка была смонтирована и запущена в эксплуатацию на ООО «Сигма Тек» в 2007 года, получена опытная партия фосфорной кислоты, соответствующая марки Т-2.

От ИХТРЭМС КНЦ РАН:

Зав. лабораторией

Громов П.Б.

От ООО «НПК «Русредмет»

Начальник ХТЛ

Сибилев А. С.

Начальник ПИО

Смирнов А. В.