

На правах рукописи



СОКОЛОВ Артем Юрьевич

**ЭКСТРАКЦИЯ ЖЕЛЕЗА(III) АЛИФАТИЧЕСКИМИ КЕТОНАМИ
И СПИРТАМИ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ**

Специальность 2.6.2 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Апатиты – 2023

Работа выполнена в лаборатории разработки и внедрения процессов химической технологии Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН)

**Научный
руководитель:**

Касиков Александр Георгиевич

кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией разработки и внедрения процессов химической технологии ИХТРЭМС КНЦ РАН

**Официальные
оппоненты:**

Медков Михаил Азарьевич

доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Афонин Михаил Александрович

кандидат химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-петербургский государственный технологический институт (технический университет)» (ФГБОУ СПбГТИ(ТУ))

**Ведущая
организация:**

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук - филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук

Защита состоится «21» декабря 2023 г. в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.226.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре «Кольский научный центр Российской академии наук» по адресу: 184209, г. Апатиты, Мурманской обл., Академгородок, д. 26 а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХТРЭМС КНЦ РАН и на сайте <http://chemi-ksc.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Прохорова Татьяна Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Очистка промышленных растворов от железа является важной технологической задачей производства цветных металлов в связи с его повсеместным присутствием как в руде, так и во вторичном сырье. Многокомпонентные растворы, как правило, очищают путем гидролитического осаждения железа в виде гидроксида, однако при этом происходит соосаждение цветных металлов. При относительно небольшом содержании Fe(III) в растворе этот метод оказывается оправданным, но при его высокой концентрации потери цветных металлов с железистым кеком резко увеличиваются, а также возникает проблема утилизации самих кеков.

Альтернативным методом очистки растворов является экстракция железа(III), при применении которой вместо отвальных кеков возможно получение кондиционной продукции – раствора хлорного железа, сфера применения которого очень разнообразна. Широкое распространение хлорное железо получило в качестве коагулянта в процессе очистки промышленных и бытовых сточных вод. Кроме того, оно применяется как катализатор в процессах органического синтеза, при получении термостойких смол и окислении нефтяных битумов, при производстве высокочистого порошка железа, оксида железа, различных ферритов и сверхчистых сплавов для электронной промышленности.

Таким образом, применение экстракции железа(III) позволяет не только получить дополнительную продукцию, но и значительно уменьшить общее количество железистых отвальных продуктов. Помимо этого, значительно сокращаются потери соосаждаемых цветных металлов за счет многократного снижения общего количества железистых кеков, что приводит к росту эффективности производства.

Степень разработанности темы исследования

Известно, что железо(III) эффективно экстрагируется многими экстрагентами различных классов – аминами, простыми и сложными эфирами, спиртами, кетонами, фосфорорганическими соединениями и др. Все чаще встречаются работы по извлечению Fe(III) смесями экстрагентов на основе три-н-бутилфосфа (ТБФ) с добавлением аминов, алкилзамещенных фосфорных кислот, а также алифатических спиртов и метилизобутилкетона (МИБК), которые проявляют синергетический эффект. Железо(III) зачастую экстрагируется количественно, что позволяет использовать его экстракцию в аналитической и радиохимической практике. Однако в промышленности применение нашел только ТБФ, хотя он и имеет ряд недостатков. Высокой экстракционной способностью и селективностью по отношению к железу(III) обладают и другие нейтральные экстрагенты – алифатические спирты и кетоны: гексанол-1, МИБК, ацетофенон и др. В отличие от ТБФ они менее токсичны и не подвержены гидролизу, но низкая температура вспышки и высокая растворимость значительно затрудняют их применение в производстве.

В настоящее время в литературе отсутствуют данные об экстракционной способности высокомолекулярных кетонов по отношению к железу(III), однако они по своим физико-химическим характеристикам в большей степени подходят для промышленного применения, чем МИБК. Помимо этого, интерес представляет возможность использования синергетических смесей экстрагентов на основе кетонов.

Цель работы:

Исследование и разработка экстракционных процессов извлечения железа(III) из хлоридных растворов алифатическими кетонами с числом атомов углерода 8-11 и их смесями с алифатическими спиртами.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать основные закономерности процесса межфазного распределения железа(III) в солянокислых и хлоридных системах с алифатическими кетонами.

2. Дать физико-химическое обоснование экстракционного извлечения железа(III) смесями алифатических кетонов и спиртов из солянокислых и хлоридных растворов.

3. Разработать экстракционные схемы извлечения и концентрирования железа из полиметаллических растворов с преобладающим содержанием железа(III).

4. Разработать технологические схемы извлечения железа из промежуточных растворов никелевого производства Кольской ГМК.

5. Получить из реэкстрактов чистые железосодержащие соединения.

В качестве объектов исследования выбраны следующие органические экстрагенты:

1. Алифатические кетоны с числом атомов углерода в углеводородной цепи 8-11, среди которых особое внимание уделено октанону-2 и ундеканону-2.

2. Алифатические спирты, а именно октанол-1, октанол-2, октанол-3, а также техническая смесь октанола-1 и деканол-1.

3. Смеси алифатических спиртов и кетонов: смеси октанола-1 и октанона-2, а также трёхкомпонентная смесь октанол-1 – деканол-1 – ундеканон-2.

Научная новизна работы:

1. Впервые получены данные по экстракции железа(III) алифатическими кетонами с числом атомов углерода 8-11 из солянокислых и хлоридных никелевых растворов.

2. Изучена экстракция железа(III) смесями на основе высокомолекулярных алифатических спиртов и кетонов из хлоридных растворов и установлено наличие синергетического эффекта при экстракции железа(III) смесями кетонов с октанолом-1, возникающего за счет образования менее прочных межмолекулярных водородных связей между кетоном и спиртом, вместо связи спирт-спирт, что приводит к повышению активности спирта.

3. Установлена возможность многократного повышения скорости окисления железа(II) в кислых хлоридных растворах при пропускании воздуха через слой эмульсии, состоящей из хлоридного раствора и экстрагента.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Получены данные по экстракционному извлечению железа(III) алифатическими кетонами и их смесями с алифатическими спиртами. При экстракции железа(III) смесями кетонов и спиртов обнаружен синергетический эффект, на основании которого выбран состав экстрагента для различных технологических целей.

2. Определены оптимальные условия окисления железа(II) в железо(III) в хлоридном растворе в присутствии органических экстрагентов.

3. Разработаны схемы экстракционного извлечения железа(III) из солянокислых растворов от переработки бокситов и из концентрированных по железу(III) растворов от выщелачивания металлургического шлака и отходов карбонильного производства Кольской ГМК.

4. Показана возможность применения экстракционной технологии для получения высокочистых оксидов железа(III) из продуктов дожигания кубовых остатков производства карбонильного никеля.

5. Разработана и испытана в укрупненном лабораторном масштабе технология извлечения железа(III) из растворов текущего никелевого производства и раствора выщелачивания магнитной фракции медно-никелевого фэйнштейна Кольской ГМК.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Алифатические кетоны с числом атомов углерода в цепи 8-11 являются эффективными экстрагентами для извлечения железа(III) из солянокислых растворов.

2. При экстракции железа(III) смесями алифатических спиртов и кетонов из солянокислых и хлоридных растворов наблюдается синергетический эффект, который проявляется за счет образования менее прочных межмолекулярных водородных связей кетон-спирт, вместо связи спирт-спирт, что приводит к повышению активности спирта.

3. Применение ундеканона-2 и экстракционной смеси, состоящей из ундеканона-2 и спиртов C_8+C_{10} , позволяет эффективно извлечь железо(III) из солянокислых растворов выщелачивания минерального и техногенного сырья, в которых Fe(III) является макрокомпонентом, с получением чистых железистых реэкстрактов.

4. Ундеканон-2 и его смесь со спиртами C_8+C_{10} эффективно извлекают железо(III) из растворов никелевого производства с возможностью получения чистого реэкстракта хлорида железа(III).

Методы исследования

Реализация поставленной цели диссертационной работы осуществлялась с использованием комплекса методов: атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии, масс-спектрометрии, хромато-масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа.

Достоверность представленных в диссертации результатов подтверждается воспроизводимостью полученных данных, получением совпадающих результатов независимыми методами исследования, положительным результатом лабораторных испытаний в непрерывном режиме.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует пункту № 1 направлений исследований научной специальности 2.6.2 («Металлургия черных, цветных и редких металлов») – «Рудное, нерудное, техногенное и энергетическое сырье», пункту № 2 направлений исследований «Твердое и жидкое состояние металлических, оксидных, сульфидных, хлоридных и смешанных систем», пункту № 9 направлений исследований «Энергосбережение, утилизация отходов металлургического производства, снижение выбросов, в том числе парниковых газов», пункту № 19 направлений исследований «Гидрометаллургические процессы и агрегаты».

Апробация работы

Результаты исследований были представлены на 15-ти научных конференциях. Конференции, наиболее близкие к теме диссертации: «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты 2018, 2019, 2021, 2022, 2023); XV-я Российская конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2018); IV Международный конгресс «Проблемы совершенствования управления природными и социально-экономическими процессами на современном этапе. Экологическая и техносферная безопасность промышленных регионов» (Киргизия, Чолпон-Ата, 2019); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019); VI Международной конференции «Химия и химическая технология» (Армения, Ереван, 2019); VI Международной научной конференции по химии и химической технологии в рамках Кластера конференция (Иваново, 2021); Международной конференции «Современные проблемы комплексной и глубокой переработки минерального сырья природного и техногенного происхождения» (Плаксинские чтения) (Апатиты, 2020; Владивосток, 2022). Результаты исследований являлись составной частью работы, занявшей в 2020 г. 1 место на конкурсе научных трудов Мурманской области, а также 3 место на конкурсе научных работ молодых ученых и специалистов Мурманской области в 2021 г. Кроме того, работа удостоена серебряной медали международного форума инноваторов IN'HUB в 2022 г. и дипломом лауреата II степени в конкурсе научных работ молодых ученых ФИЦ КНЦ РАН 2022.

Личный вклад автора

Исследования выполнены автором в тесном и активном сотрудничестве с коллективом лаборатории разработки и внедрения процессов химической технологии ИХТРЭМС КНЦ РАН и опубликованы в соавторстве с ними. Большинство результатов получены самим автором или при его непосредственном и активном участии. Автор принимал участие в постановке экспериментов, в получении экспериментальных данных, в анализе и обсуждении результатов

исследований, в корректировке поставленных задач и путей их решения. Обработка и интерпретация ИК- и хромато-масс-спектров выполнена совместно с сотрудниками лаборатории разработки и внедрения процессов химической технологии и лаборатории химических и оптических методов анализа. Самостоятельно выполнены все представленные математические расчеты, а также их графическая интерпретация.

Публикации

Результаты исследований опубликованы в 14 научных статьях, 7 из которых в изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также рекомендованных ВАК для публикации основных результатов кандидатских и докторских диссертаций. Получено четыре патента на изобретение.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из списка сокращений, введения, 5-ти глав, основных выводов, списка цитируемой литературы и 5-ти приложений. Работа изложена на 154 страницах, включая 64 рисунка, 23 таблицы, 199 литературных источников и 5 приложений, включающих 2 рисунка и 7 таблиц.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, к.х.н. А.Г. Касикову, за постоянную поддержку и помощь при выполнении работы, а также сотрудникам лаборатории разработки и внедрения процессов химической технологии за участие в обсуждении результатов исследований и ценные советы. Особую признательность автор выражает инженеру 1 категории Багровой Е.Г. и аппаратчику Сильнову С.П. за совместное проведение укрупненных лабораторных испытаний. За проведение физико-химических исследований и обсуждение результатов автор выражает большую благодарность сотрудникам лаборатории химических и оптических методов анализа Г.В. Коротковой, О.В. Рыбалкиной и И.В. Глуховской. Автор благодарит за помощь в систематизации и структуризации работы д.т.н. Л.Г. Герасимову и к.т.н. Г.В. Митрофанову.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, определены цели и поставлены задачи исследования. Представлена характеристика объектов исследования, научная новизна, практическая значимость, сформулированы основные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, личном вкладе автора, структуре и объеме работы.

В первой главе приведен литературный обзор по экстракционному извлечению железа(III) экстрагентами разных классов: амины, четвертичные аммониевые основания, алкилзамещенные фосфорные кислоты, карбоновые кислоты, алифатические спирты, кетоны, эфиры, хелатные экстрагенты, ионные жидкости и др. Приведены известные технологические схемы по экстракционному извлечению железа(III) из хлоридных и хлоридно-сульфатных растворов цветных металлов.

Во второй главе представлена характеристика исходных веществ и приведены методики проведения экспериментов. Концентрацию металлов в растворах определяли методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии на приборах AAnalyst 400 и Shimadzu ICPS-9000 соответственно. При выполнении работы также использованы результаты титриметрического анализа. Концентрацию органических соединений в равновесной водной фазе определяли методом хромато-масс-спектрометрии с применением хромато-масс-спектрометра SHIMADZU GCMS-QP 2010. Инфракрасные спектры поглощения органических растворов записывали на спектрометре Specord M 80 в тонких пленках между стеклами KBr в интервале 400-4000 см⁻¹. Рентгенофазовый анализ полученных железистых продуктов проводили на Shimadzu XRD 6000. Укрупненные испытания по экстракции

железа(III) проводили на каскаде экстракторов смесительно-отстойного типа производства ИХТРЭМС КНЦ РАН.

В третьей главе представлены результаты по экстракционному извлечению железа(III) алифатическими кетонами и смесями на основе спиртов из солянокислых и хлоридных модельных растворов. Установлено, что при экстракции Fe(III) кетонами извлечение снижается с ростом числа атомов углерода в углеводородной цепи (рис. 1). По сравнению с легко воспламеняющимися МИБК и гептаном-4, кетоны ряда C₈-C₁₁ практически не уступают им по извлечению железа(III).

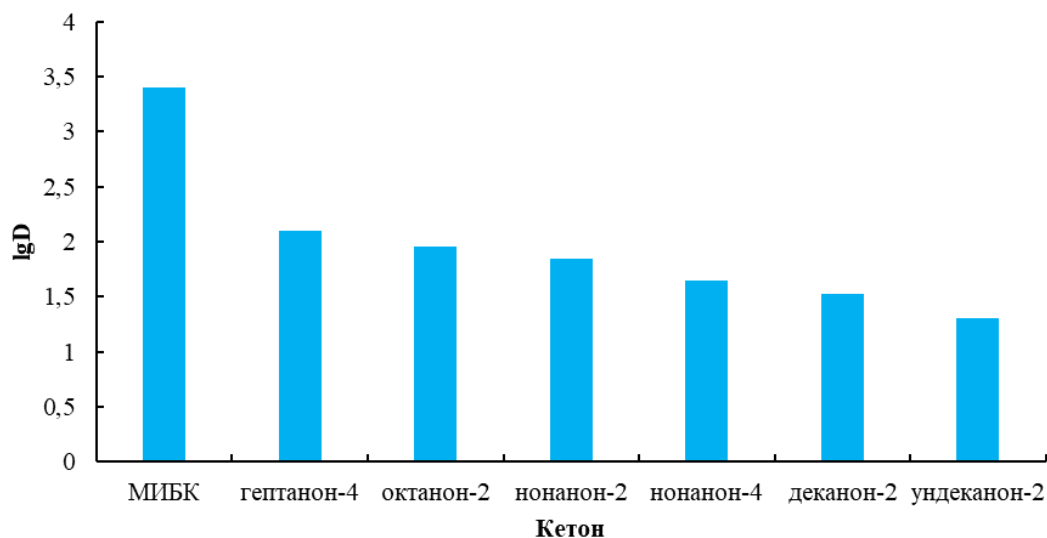


Рисунок 1 – Экстракция железа(III) различными алифатическими кетонами и спиртами. $C(\text{Fe}^{3+}) = 10 \text{ г/л}$, $C(\text{HCl}) = 6 \text{ моль/л}$, $\text{O:B} = 1:1$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 5 \text{ мин}$

Для дальнейших исследований экстракционного извлечения железа(III) из солянокислых растворов выбран октанон-2, обладающий наибольшей экстракционной способностью по сравнению с изучаемыми кетонами с числом атомов углерода 8-11. При изучении кинетики экстракции и реэкстракции Fe(III) установлено, что при концентрации Fe(III) в исходном растворе 10 г/л равновесие при экстракции достигается за 5 минут. При этом для достижения равновесия на стадии реэкстракции 9,8 г/л Fe(III) достаточно 3 минут. Установлено, что с ростом температуры степень извлечения Fe(III) в органическую фазу незначительно снижается в интервале 20-50 °C, в то время как повышение температуры способствует слабому увеличению реэкстракции от 96,3% при 20 °C до 97% при 50 °C.

При изучении влияния концентрации соляной кислоты на экстракцию железа(III) установлено, что при ее концентрации менее 2 моль/л экстракция практически не происходит. С ростом концентрации HCl степень извлечения Fe(III) резко увеличивается и превышает 99% при $C(\text{HCl}) = 6 \text{ моль/л}$.

Установлено, что для количественного перехода железа(III) в органическую фазу из солянокислого раствора при соотношении O:B = 1:3 достаточно двух ступеней экстракции при исходной концентрации Fe(III) 10 г/л. В то же время при концентрации железа(III) в экстракте 40 г/л необходимо 6 ступеней реэкстракции при O:B = 2:1. При данных параметрах получен реэкстракт с концентрацией железа(III) 80 г/л, что говорит о возможности с помощью октанона-2 осуществлять не только глубокую экстракцию железа(III) из солянокислого раствора, но и получать концентрированные по Fe(III) реэкстракты. Кроме того, в работе проведено исследование экстракции и реэкстракции железа(III) ундеканом-2, т.к. данный кетон среди изучаемых является наименее растворимым, а также имеет наибольшую температуру вспышки. Показано, что для количественного перехода железа(III) из солянокислого раствора, содержащего 10 г/л Fe(III) и 6 моль/л HCl, в органическую фазу необходимо 2 ступени

экстракции при О:В = 2,5:1. Для полной реэкстракции из органической фазы, содержащей 40 г/л железа(III), необходимо 4 ступени при О:В = 2:1.

Помимо алифатических кетонов высокой экстракционной способностью по отношению к железу(III) обладают и алифатические спирты, в частности, октанол-1. Зачастую неразбавленные спирты используют как самостоятельные экстрагенты, поэтому в работе изучена экстракция железа(III) смесями на основе алифатических спиртов. При исследовании влияния разбавления изомеров октанола на экстракцию железа(III) установлено, что максимальный показатель степени извлечения Fe(III) наблюдается при концентрации спирта 80 об.%. Обнаружена зависимость экстракционных свойств спиртов при изменении расположения гидроксильной группы – экстракционная способность спиртом возрастает в ряду октанол-1 < октанол-2 < октанол-3. Данная зависимость объясняется уменьшением степени самоассоциации спиртов в указанном ряду, что ведет к увеличению числа неассоциированных молекул изомеров октанола.

В связи с повышением экстракционной способности октанола-1 по отношению к железу(III) при его разбавлении инертным разбавителем можно ожидать еще большего роста извлечения при использовании в качестве разбавителя кетонов. Установлено, что при добавлении к октанолу-1 20 об.% октанона-2 степень извлечения железа(III) превышает 99,5%. При дальнейшем увеличении концентрации кетона извлечение Fe(III) остается на том же уровне вплоть до отсутствия спирта в смеси.

Несмотря на высокие значения степени извлечения железа(III) из солянокислых растворов, экстрагенты на основе октанона-2 затруднительно применять в промышленности из-за его недостаточно высокой температурой вспышки, поэтому также изучены смеси кетонов и спиртов с применением ундеканона-2 и промышленной смеси октанола-1 и деканола-1 (C₈+C₁₀). При изучении зависимости экстракционного извлечения железа(III) из солянокислого раствора, содержащего 5,7 моль/л HCl и 8,4 г/л Fe(III), смесями ундеканона-2 и спиртов C₈+C₁₀ установлено, что при добавлении 20 об.% кетона к смеси спиртов наблюдается рост степени извлечения до 91,7% (рис. 2).

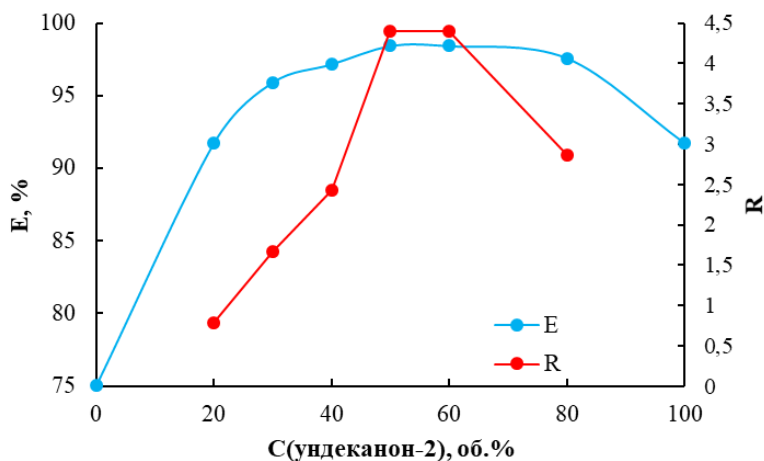


Рисунок 2 – Влияние состава смеси кетон-спирт на экстракцию железа(III). О:В = 1:1.

С(HCl)=5,7 моль/л, С(Fe³⁺) = 8,4 г/л

Установлено появление синергетического эффекта при экстракции Fe(III) смесями ундеканона-2 и C₈+C₁₀. При добавлении к спирту 30 об.% кетона значение коэффициента синергизма достигает 1,65, а его максимальное значение составило 4,4. Появление синергетического эффекта, вероятно, можно объяснить увеличением избыточной энтальпии при добавлении кетона к спирту, которая достигает максимума при соотношении кетон : спирт = 1:1. В результате происходит разрушение водородных связей в спирте, а также образование межмолекулярной связи гидроксильной группы спирта и карбонильной группы кетона, что

способствует разрушению самоассоциированного комплекса спирта. При дальнейшем увеличении соотношения кетон : спирт происходит снижение концентрации спирта, а, следовательно, и его мономеров. Несмотря на то, что максимальное извлечение смесью достигается при концентрации ундеканона-2 50-60 об.% ($E = 98,4\%$), для извлечения железа(III) из солянокислых и хлоридных растворов использовалась смесь, содержащая 70 об.% C_8+C_{10} и 30 об.% ундеканона-2 ($E = 95,9\%$), т.к. алифатические спирты являются более доступным реагентом, что является крайне важным аспектом при оценке возможности применения экстракции в промышленных масштабах.

При изучении влияния концентрации C_8+C_{10} , ундеканона-2 и смеси вышеуказанного состава на извлечение Fe(III) установлено, что разбавление оказывает наибольшее влияние на экстракционную способность кетона, чем на экстракцию спиртами или смесью кетон-спирт. Так, при концентрации экстрагента 20 об.% степень извлечения составляет 2,5%, 25,0% и 27,5% для кетона, спиртов и смеси соответственно (рис. 3). Однако с повышением концентрации экстрагента происходит значительное увеличение степени извлечения Fe(III). Так, при концентрации экстрагента 80 об.% степень извлечения составляет 75,1%, 83,4% и 91,7% для спиртов, кетона и их смеси соответственно. Железо(III) извлекается смесью кетона и спирта лучше на всем диапазоне концентрации экстрагентов. В разбавленных растворах извлечение возрастает за счет образования мономерных молекул спирта, а в концентрированных – за счет присутствия в смеси кетона.

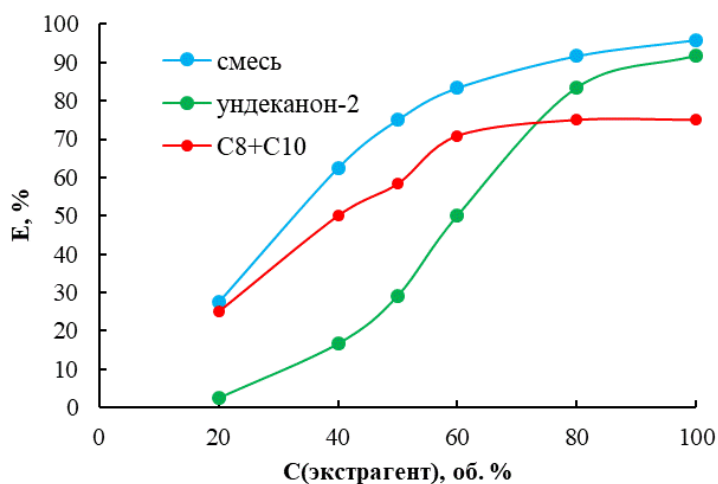


Рисунок 3 – Влияние концентрации экстрагента на извлечение железа(III). Разбавитель – додекан, О:В = 1:1. $C(HCl) = 5,7$ моль/л, $C(Fe^{3+}) = 8,4$ г/л

Для установления причины появления синергетического эффекта изучены ИК-спектры чистых октанона-2, октанола-1 и их смеси в соотношении 1:1, а также их солянокислых и железистых экстрактов (рис. 4). На спектрах октанола-1 после контакта с водной фазой наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний О-Н в области $3300-3400\text{ см}^{-1}$, что связано с физическим растворением воды в спирте (рис. 4а). Кроме того, в спектрах октанола-1 с HCl и Fe(III) появляется полоса поглощения в области $1600-1700\text{ см}^{-1}$, связанная с появлением ассоциированных молекул воды в спектре, что обусловлено увеличением соэкстракции воды в органическую фазу за счет гидратации экстрагируемых HCl и $HFeCl_4$. Наиболее интенсивные спектральные полосы октанона-2 при 3417 и 1717 см^{-1} относятся к валентным колебаниям $C=O$ группы. Пик поглощения при 1717 см^{-1} смещается до 1701 см^{-1} для насыщенного железом(III) кетона, что может быть объяснено стерическим эффектом. Валентные колебания ОН-групп в диапазоне $3600-3200\text{ см}^{-1}$ отсутствуют в чистом и насыщенном HCl октаноне-2, однако присутствуют в насыщенном железом(III), что свидетельствует о переходе железа(III) в органическую фазу в виде акватированной тетрахлоржелезистой кислоты (рис. 4б).

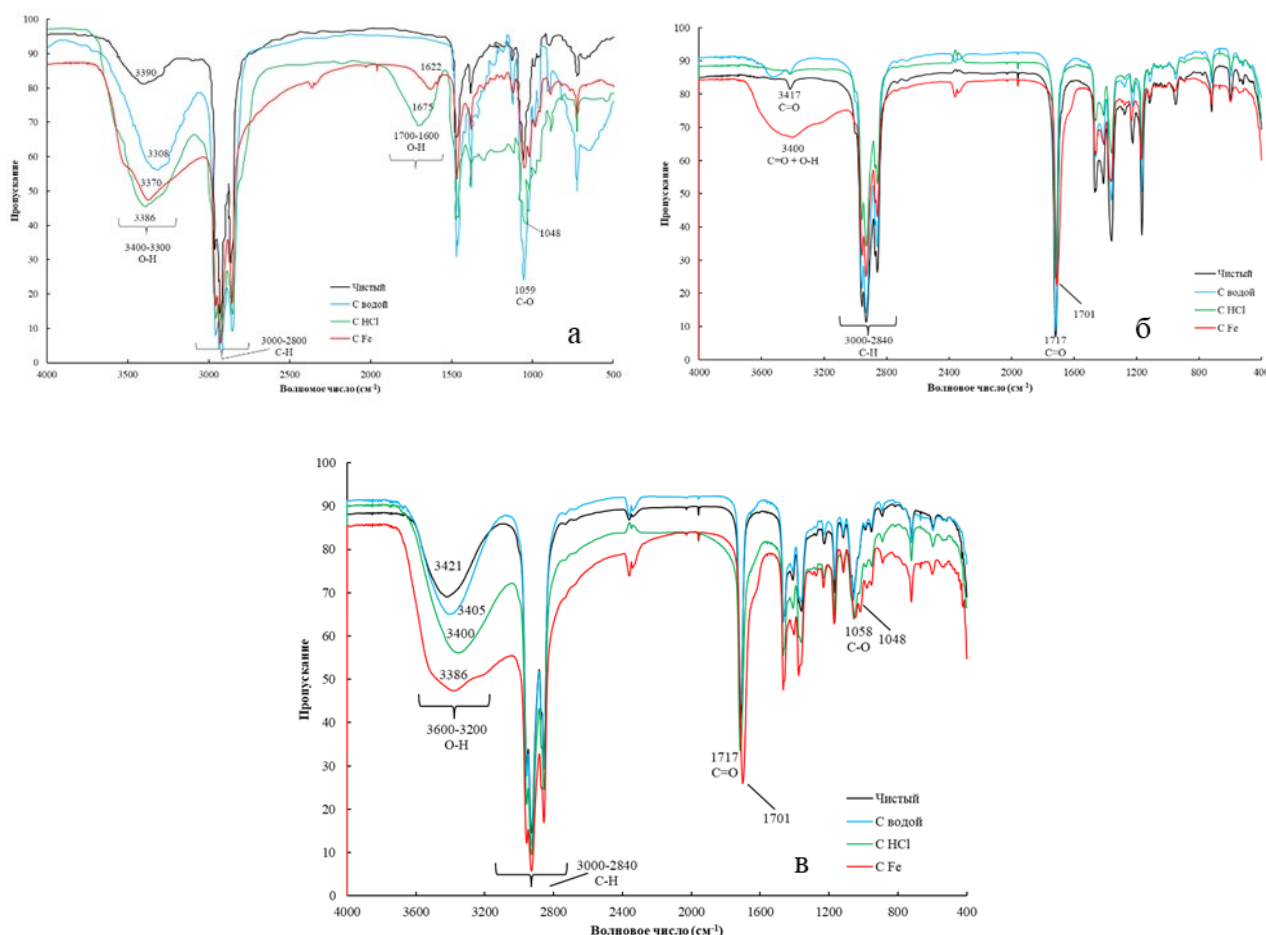


Рисунок 4 – ИК-спектры чистых экстрагентов, после контакта с водой, и экстракты HCl и Fe(III). а – октанол-1, б – октанон-2, в – смесь 1:1.

В спектрах смеси октанол-1 + октанон-2 полосы 3417 см^{-1} (обусловленные колебанием $\text{C}=\text{O}$ кетона) и 3331 см^{-1} (обусловленные колебанием $\text{O}-\text{H}$ спирта) сливаются в одну неоднородно уширенную полосу с центром при 3421 см^{-1} (рис 4в). Известно, что образование крупных кластеров в спирте сопровождается уменьшением волнового числа полосы в диапазоне $3400-3200\text{ см}^{-1}$. Смещение положения максимума поглощения ассоциированной OH -группы в сторону более высоких частот, и приближение полосы $\text{O}-\text{H}$ к 3421 см^{-1} , вероятно, связано с нарушением структуры самоассоциированного спирта и ассоциацией спирта с кетоном за счет образования водородной связи типа $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}$. Таким образом, высказанное предположение о причине синергетического эффекта верно – он проявляется за счет образования менее прочных межмолекулярных водородных связей между кетоном и спиртом, вместо связи спирт-спирт, что приводит к повышению активности спирта.

Ввиду того, что железо(III) повсеместно присутствует в минеральном и техногенном сырье и является мешающим компонентом при гидрометаллургическом получении многих металлов, изучено влияние высаливающей способности разнозарядных катионов на экстракцию Fe(III) в зависимости от их концентрации в хлоридной среде. Сравнивая высаливающую способность катионов установлено, что при максимальной растворимости соли при комнатной температуре с увеличением ионного радиуса катионов с одинаковым зарядом уменьшается степень извлечения Fe(III) (рис. 5). Данной зависимостью описываются, например, одновалентные катионы, на фоне которых извлечение железа(III) увеличивается в ряду: $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{H}^+$, а также катионы второй группы: $\text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$. Среди Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} можно выявить аналогичную зависимость, однако стоит учитывать более низкую растворимость $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с хлоридами марганца(II), железа(II) и никеля(II), и,

следовательно, более низкое извлечение на фоне кобальта(II). Извлечение Fe(III) на фоне Zn^{2+} и Cu^{2+} не достигает и 50% в связи с тем, что матричные компоненты при их высокой концентрации извлекаются нейтральными экстрагентами. Однако при экстракции Fe(III) из растворов трехвалентных катионов степень извлечения возрастает в ряду $Cr^{3+} < La^{3+} < Al^{3+}$, что не согласуется с предложенной зависимостью. Данное отклонение может быть связано со структурой комплексных соединений, образуемых ионами металлов в концентрированных растворах их хлоридов.

Полученные данные об экстракции железа(III) из хлоридных растворов свидетельствуют не только о высаливающей способности катионов, но и о возможности эффективного извлечения Fe(III) из хлоридных растворов цветных металлов.

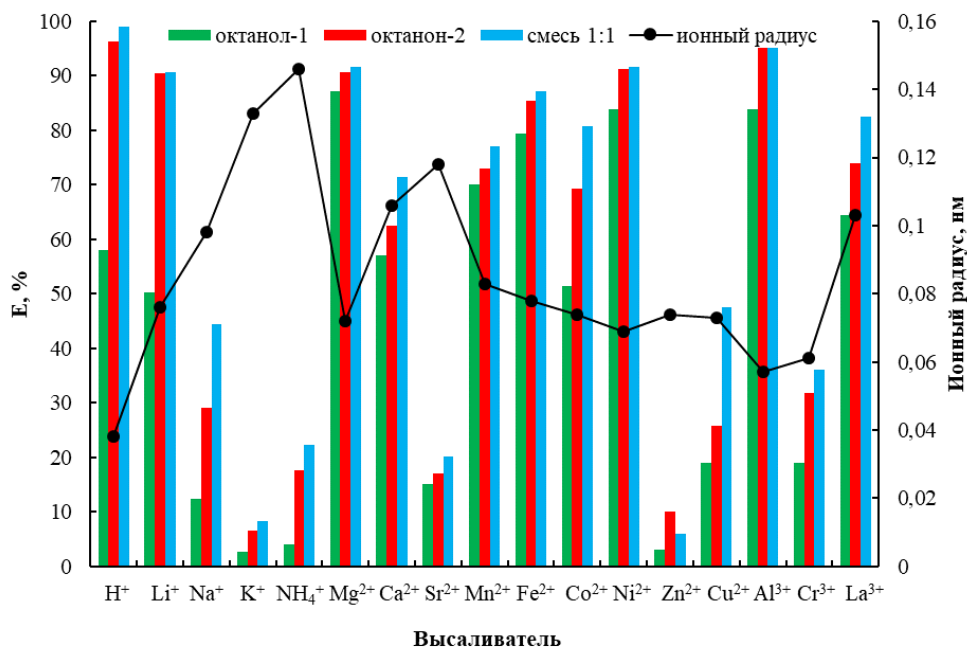


Рисунок 5 – Зависимость извлечения Fe(III) от высаливателей при их предельной растворимости или при максимальной изучаемой концентрации

Четвертая глава содержит результаты извлечения железа(III) из солянокислых солевых растворов. Среди изучаемых реальных растворов наиболее близким к модельным растворам является раствор солянокислотного выщелачивания боксита, из которого проведена экстракция железа(III) смесью $C_8 + C_{10}$ (70%) и ундеканона-2 (30%). Установлено, что при экстракции железа(III) из раствора состава, г/л: Fe – 7,47, Al – 1,7, Ca – 0,35, Cr – 0,35 и 6 моль/л HCl возможно полное удаление железа(III) из водной фазы при соотношении О:В = 1:2 за 2 ступени и при О:В = 1:4 за 3 ступени (рис. 6). При меньшем соотношении О:В происходит практически количественная экстракция железа(III) за 1-2 ступени, однако это приводит к получению органической фазы с меньшей концентрацией Fe(III), что затрудняет дальнейшее получение концентрированного раствора хлорного железа(III) на стадии реэкстракции. Полученный после экстракции рафинат можно вернуть на стадию выщелачивания боксита, в ходе которого Fe(III) выступает в роли высаливателя.

В связи с созэкстракцией Al, Ca и Cr в органическую фазу необходима отмывка экстракта от примесей. Во избежание реэкстракции Fe(III) с примесными металлами в качестве промывного раствора использовали HCl концентрацией 7 моль/л. Отмывка экстракта от примесей максимальна при О:В = 5:1 и за одну ступень достигает 64,7%, 72,3% и 60,2% соответственно для Al, Ca и Cr. При этом в промывной раствор переходит 1,3% Fe(III). Таким образом, для получения чистого экстракта железа(III) необходимо провести 2 ступени промывки при соотношении О:В = 5:1.

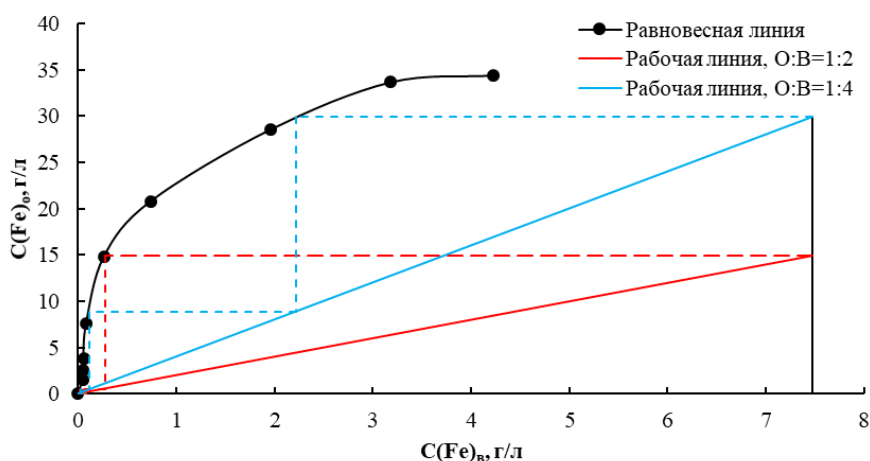


Рисунок 6 – Изотерма экстракции железа(III) из раствора выщелачивания боксита. $C(HCl) = 6$ моль/л, $C(Fe) = 7,47$ г/л

Для реэкстракции Fe(III) применялся раствор HCl концентрацией 0,2 моль/л. При концентрации железа(III) в органической фазе 20 г/л возможно его извлечение за одну ступень реэкстракции до его остаточной концентрации в органической фазе 0,42 г/л при $O:B = 1:1$. Однако при этом за две ступени реэкстракции возможно его удаление до концентрации 0,12 г/л при соотношении $O:B = 2:1$, что свидетельствует о возможности получения концентрированного по железу(III) реэкстракта.

На основании полученных результатов проведены испытания экстракции железа(III) в непрерывном режиме на каскаде экстракторов смесительно-отстойного типа, сконструированном и произведенном в ИХТРЭМС. Лабораторный экстракционный каскад непрерывного действия состоял из 9 камер: 3 камеры экстракции, 2 камеры промывки и 4 камеры реэкстракции. Промывной раствор присоединялся к стадии экстракции. Соотношение органической и водной фаз на экстракции поддерживалось на уровне $O:B = 1:2,5$, на промывке $O:B = 5:1$, на реэкстракции $O:B = 5:1$. Исходный солянокислый раствор выщелачивания боксита содержал, г/л: Fe – 10,17, Al – 2,36, Ca – 0,43, Cr – 0,24 и 6 моль/л HCl. В качестве промывного раствора использовали 7 моль/л HCl, в качестве реэкстрагента – 0,2 моль/л HCl. Составы основных растворов, полученных на экстракционном каскаде в процессе непрерывной работы, приведены в табл. 1.

Из представленных в таблице данных видно, что экстракционным способом удастся снизить содержание железа(III) в исходном хлоридном никелевом растворе до 0,84 г/л, что соответствует извлечению 91,7%. Степень извлечения железа(III) можно повысить за счет снижения соотношения $O:B$ на стадии экстракции, однако это приведет к снижению его концентрации в органической фазе, а, следовательно, и в реэкстракте. К тому же нет необходимости количественного удаления Fe(III) из водной фазы, т.к. после экстракции рафинат направляется на повторное выщелачивание боксита. В результате получен раствор хлорного железа, содержащий 90,5 г/л Fe(III), который в дальнейшем возможно направить на пирогидролиз для получения оксида железа(III) и регенерации соляной кислоты.

Таблица 1 – Состав некоторых растворов с испытаний на каскаде экстракторов

Раствор	C(Me), г/л			
	Fe	Al	Ca	Cr
Исходный	10,17	2,36	0,43	0,31
Рафинат	0,84	2,35	0,41	0,30
Промраствор	4,99	0,034	0,026	0,018
Реэкстракт	90,5	0,007	0,023	0,007

Также изучена экстракция Fe(III) из растворов выщелачивания железистых отходов, в которых железо является макрокомпонентом и его концентрация превышает 50 г/л. К таким объектам, в частности, относится солянокислый раствор выщелачивания металлургического шлака. В связи с тем, что железо в шлаке присутствует в двухвалентном состоянии, для экстракции необходимо его предварительное окисление. При использовании для окисления кислорода при атмосферном давлении процесс протекает крайне медленно. Для повышения скорости окисления железа(II) в качестве окислителей используют хлор и его производные, применение которых снижает безопасность способа, а в случае гипохлорита натрия приводит к загрязнению хлоридного раствора ионами натрия. В связи с этим разработан новый способ окисления железа(II) кислородом воздуха в эмульсии, состоящей из исходного хлоридного раствора и органического экстрагента (рис. 7). При сравнении влияния экстрагентов на окисление очевидно, что 80%-ный раствор ТБФ позволяет достичь максимального эффекта окисления за минимальный промежуток времени. При этом, применение смеси спиртов C₈+C₁₀ и ундеканона-2 позволяет окислить железо(II) на 90% при проведении процесса в течение 7 часов, что несомненно превышает показатели 20%-ного раствора Alamine336 в октаноле-1.

Многократное ускорение окисления в эмульсии органической и водной фаз можно объяснить переходом окисленного Fe(III) в органическую фазу, за счет чего происходит сдвиг химического равновесия реакции окисления в сторону образования продуктов реакции. В связи с тем, что окисление протекает при постоянном контакте фаз, то и экстракция железа(III) происходит непрерывно до его полного извлечения, либо до достижения максимальной емкости экстрагента по Fe(III). Важно также отметить, что растворимость кислорода в органических растворителях превышает растворимость в воде, за счет чего окисление железа(II) воздухом в неводных разбавителях происходит быстрее, чем в водных растворах. С учетом того, что молярная доля растворенного O₂ при атмосферном давлении и температуре 25 °C в воде составляет $2,293 \cdot 10^{-5}$, а в октаноле-1 и деканоле-1 $11,3 \cdot 10^{-4}$ и $12,39 \cdot 10^{-4}$ соответственно, то можно предположить, что эмульсия органических соединений с водным раствором также будет содержать большее количество растворенного O₂, несмотря на то, что они не смешиваются с водой.

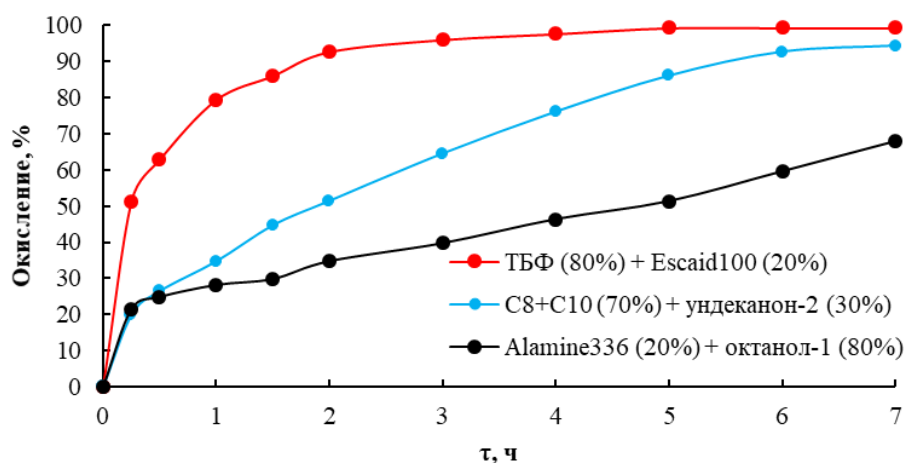


Рисунок 7 – Кинетика окисления железа(II) в присутствии органических растворителей.
 $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$. $C(\text{Fe}^{2+}) = 51,3\text{ г/л}$, $\text{O}:\text{B} = 3:1$, $C(\text{HCl}) = 6\text{ моль/л}$

Экстракция Fe(III) из раствора выщелачивания шлака с предварительно окисленным железом(II) проводилась с целью сравнения с операцией одновременного окисления и экстракции. Экстракционное извлечение проводилось при соотношении O:B = 3:1 на двух ступенях. Концентрации некоторых металлов в исходном растворе, рафинате и экстракте представлены в табл. 2. Концентрация железа(III) в водном растворе уменьшилась с 67,4 до

0,01 г/л, при этом в органическую фазу извлекается минимальное количество цветных металлов. Низкое соизвлечение примесей связано с высокой концентрацией Fe(III) в исходном растворе, которое вытесняет цветные металлы уже на стадии экстракции. Увеличение концентрации цветных металлов в рафинате связано с уменьшением объема водной фазы за счет удаления из нее макрокомпонента – Fe(III). Таким образом, после двух стадий экстракции получен обезжелезненный рафинат, который направляют либо на стадию выщелачивания шлака, либо на дальнейшую переработку для извлечения оставшихся цветных металлов.

Таблица 2 – Экстракция Fe(III) из раствора выщелачивания шлака. О:В = 3:1, 2 ступени.

Раствор	C(Me), г/л						
	Fe	Ni	Cu	Co	Al	Ca	Mg
Исходный	67,4	1,36	0,040	0,23	3,14	4,6	5,3
Рафинат	0,01	1,54	0,045	0,26	3,57	5,19	5,99
Экстракт	21,06	0,006	0,0003	0,0006	0,008	0,015	0,014

Полученный экстракт поступает на реэкстракцию для получения раствора хлорного железа. Для получения более концентрированного раствора хлорного железа процесс проводили при соотношении О:В = 3:1 раствором HCl концентрацией 0,2 моль/л. Установлено, что для количественного извлечения железа(III) из экстракта необходимо 3 ступени реэкстракции. В результате получен раствор хлорного железа, содержащий, г/л: Fe – 62,9, Ni – 0,004, Al – 0,030, Ca – 0,045, Mg – 0,042.

К малотоннажным железистым отходам можно отнести и продукты дожигания кубовых остатков синтеза карбонильного никеля, представляющие собой мелкодисперсный продукт, содержащий >50% железа(III), 10-20% никеля, а также кобальт, хром и микропримеси меди. Данный отход ранее направляли в плавильный цех АО «Кольской ГМК» с целью доизвлечения никеля. В связи с закрытием плавильного цеха комбината «Печенганикель» в 2020 году, актуальной задачей становится поиск альтернативных путей утилизации или переработки данного вида отходов. В работе описана экстракция железа(III) ундеканом-2 и смесью C₈+C₁₀ (70%) + ундеканон-2 (30%) из раствора солянокислотного выщелачивания остатка дожигания синтеза карбонильного никеля, содержащего, г/л: Fe – 63,6, Ni – 20,5, Cr – 0,36, Co – 0,1 и 6,2 моль/л HCl. Установлено, что при экстракции за 3 ступени при О:В = 3:1 железо(III) практически количественно переходит в органическую фазу при использовании как кетона, так и смеси (рис. 8). В этом случае соэкстракция цветных металлов ундеканом-2 значительно ниже: так коэффициент разделения Fe/Co для кетона в 2 раза больше, чем для смеси. Однако, в связи с низким содержанием цветных металлов в исходном растворе, меньшая селективность смеси может не влиять на чистоту конечного продукта переработки остатка дожигания.

После промывки экстракта раствором HCl концентрацией 7 моль/л, реэкстракции, гидролитического осаждения железа(III) из реэкстракта в виде Fe(OH)₃ и его прокаливании получены оксиды железа(III), соответствующие марки А ТУ 2611-022-05761270-2002 «Железо(III) оксид для ферритов» (табл. 3).

Таблица 3 – Состав полученных оксидов железа.

Экстрагент	C(Fe ₂ O ₃), %	C(Fe), %	C(Me), ppm				
		Fe	Ni	Co	Cu	Cr	Ca
Ундеканон-2	99,99	69,93	0,7	4	0,1	4	<0,1
C ₈ +C ₁₀ +ундеканон-2	99,98	69,92	2	5	0,1	5	<0,1

Таким образом показано, что применение жидкостной экстракции железа(III) позволяет получить чистые растворы хлорида железа(III) и его оксиды из солянокислых промежуточных растворов, а также из растворов выщелачивания техногенных отходов разного состава.

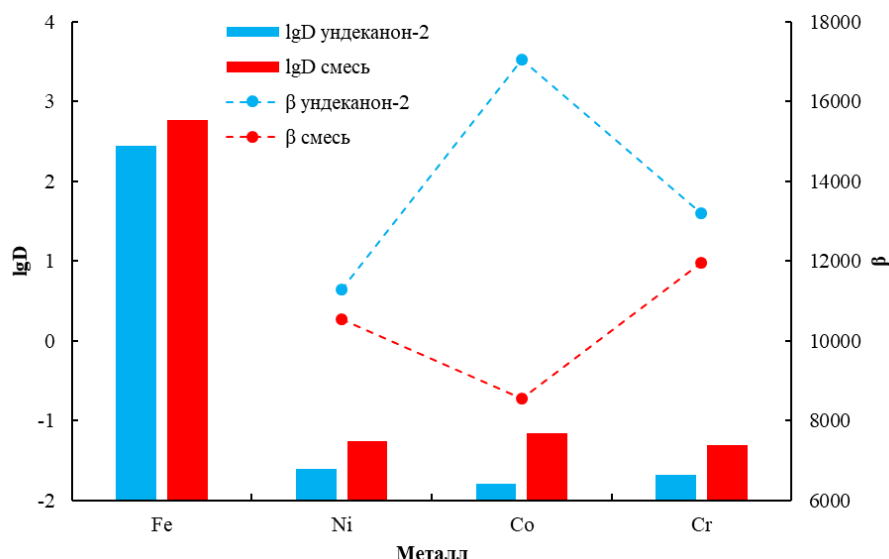


Рисунок 8 – Распределение металлов при экстракции Fe(III) из раствора выщелачивания остатков дожигания. 3 ступени, O:B = 3:1

Пятая глава включает изучение экстракции железа(III) из хлоридных никелевых растворов, полученных при переработке медно-никелевого сырья в АО «Кольская ГМК». Исследована экстракция железа(III) октанол-2, октанол-1 и их смесью в соотношении 1:1 из хлоридного никелевого раствора при постоянной концентрации железа(III) от концентрации никеля в интервале $C(\text{Ni}^{2+}) = 59\text{--}235$ г/л с добавлением 0,1 моль/л HCl (рис. 9). Изменение концентрации хлорид-иона варьировалось посредством изменения концентрации хлорида никеля. Установлено, что с ростом концентрации хлорид-иона увеличивается и извлечение железа(III), причем смесь кетона со спиртом является наиболее эффективным экстрагентом. Стоит отметить, что чистый октанол-1 не только хуже всего извлекает железо(III), но и в большей степени экстрагирует никель, что приводит к загрязнению экстракта.

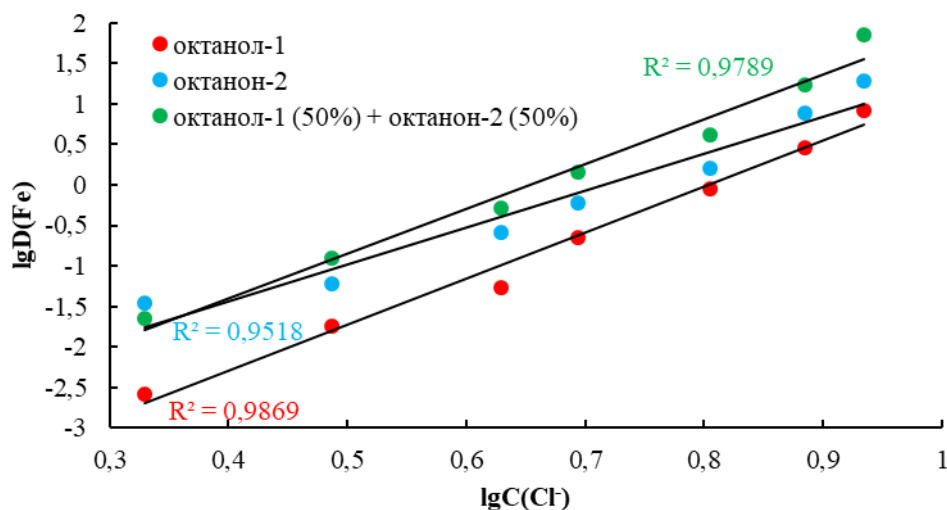


Рисунок 9 – Влияние концентрации хлорид-иона на экстракцию Fe(III) из раствора NiCl_2 . $C(\text{Fe}^{3+}) = 10$ г/л, $C(\text{Ni}^{2+}) = 59\text{--}235$ г/л, $C(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л

Важным качеством любого экстрагента является селективность извлечения элемента в органическую фазу. Для изучения соэкстракции элементов, обычно присутствующих в растворах никелевого производства, экстракцию проводили из многокомпонентного хлоридного раствора (табл. 4). Из таблицы следует, что с ростом числа атомов углерода в углеводородной цепи экстракционная способность кетонов падает и для ундеканона-2

становится сравнимой со смесью спиртов C_8+C_{10} . Однако сопоставление значений коэффициентов разделения показывает, что все представленные кетоны являются более селективными экстрагентами по отношению к Fe(III). Они практически не экстрагируют примесные металлы Cu и Co. Кобальт слабо экстрагируется всеми представленными органическими соединениями, но извлечение кобальта спиртами более чем в 20 раз превышает извлечение кетонами. Величина экстракции Ni для всех экстрагентов примерно одинакова, кроме смеси спиртов, которая извлекает никель на порядок выше.

Таблица 4 – Значения коэффициентов распределения железа(III) и коэффициентов разделения $\beta_{Fe/Me}$ при экстракции Fe(III) из модельного хлоридного никелевого раствора, содержащего, г/л: Ni – 192, Fe(III) – 12, Cu – 2,8, Co – 2,3 при O:B = 1:1.

Экстрагент	C(Fe) в рафинате, г/л	$D_{Fe(III)}$	Коэффициент разделения (β)		
			Fe/Ni, $\cdot 10^3$	Fe/Cu, $\cdot 10^3$	Fe/Co, $\cdot 10^3$
Октанон-2	0,99	11,1	47,4	3,10	51,1
Нонанон-2	1,40	7,6	26,4	4,20	34,8
Деканон-2	2,00	5,0	12,0	4,70	11,5
Ундеканон-2	2,70	3,4	10,2	4,80	7,9
Спирты C_8+C_{10}	2,70	3,4	0,4	0,08	0,3

Проведено сравнение экстракции железа(III) ундеканон-2, смесью C_8+C_{10} (70%) с ундеканон-2 (30%) и 80%-ным раствором ТБФ за одну ступень (табл. 5), экстракционная способность которых увеличивается в ряду: ундеканон-2 < смесь < ТБФ. Чистый кетон является наиболее селективным экстрагентом, в то время как ТБФ извлекает значительное число примесей. Помимо кремния, извлекаемого всеми экстрагентами, в фазу ТБФ также переходит 15% Cu, 74% Zn, 5% Co, что говорит о необходимости более глубокой отмывки экстракта от цветных металлов.

На текущий момент на Кольской ГМК железоочистка никелевого электролита проходит посредством гидролитического осаждения железа(III) в виде отвального кека. В работе показано, что применение экстракционной смеси спиртов C_8+C_{10} (70%) и ундеканона-2 (30%) позволяет на 94% извлечь железо(III) с получением реэстракта, содержащего 69,6 г/л Fe(III) и менее 10 мг/л примесных металлов, что способствует значительному снижению объема образованного железистого кека. Из полученного реэстракта посредством пирогидролиза возможно получение чистых Fe_2O_3 и HCl.

Таблица 5 – Экстракция Fe(III) и цветных металлов из раствора $NiCl_2$ состава, г/л: Ni – 212, Fe – 9,25, Co – 5,74, Cu – 1,97; мг/л: Si – 19,1, Mn – 3,81, Zn – 2,32. O:B = 1:1.

Экстрагент	Степень извлечения элемента, %						
	Fe	Ni	Co	Cu	Si	Mn	Zn
80% ТБФ	99,95	0,38	5,47	15,79	81,57	1,44	74,14
Ундеканон-2	80,22	0,24	0,27	0,10	67,70	0,34	0,82
C_8+C_{10} (70%) + ундеканон-2 (30%)	89,84	0,25	2,71	3,73	31,94	0,81	4,01

Для повышения эффективности производства и снижения выделяемых отходов на Кольской ГМК ранее была предложена принципиальная схема хлорной технологии переработки магнитной фракции, образующейся при флотации медно-никелевого фаянштейна. Схема подразумевает хлорное выщелачивание магнитной фракции с объединением полученного раствора с никелевым электролитом. Однако, в результате концентрация железа(III) в полученном никелевом электролите возрастает до 20 г/л, в связи с чем

увеличиваются как эксплуатационные затраты на гидролитическую железоочистку, так и потери цветных металлов с отвальным железистым кеком. В связи с этим опробован метод экстракционного извлечения железа(III) ундеканом-2 из раствора гидрохлоридного выщелачивания магнитной фракции медно-никелевого файнштейна, объединенного с никелевым электролитом.

Для определения эффективности экстракции Fe(III) из хлоридного никелевого раствора получена изотерма экстракции (рис. 10). Для практически количественного извлечения необходимо 8 ступеней экстракции при О:В = 1:1 и 3 ступени при О:В = 2:1 при концентрации Fe(III) 20 г/л. Увеличение соотношения О:В способствует более глубокому извлечению при меньшем числе ступеней экстракции, однако при этом снижается содержание Fe(III) в экстракте, что приводит к необходимости роста числа ступеней на стадии реэкстракции для получения концентрированного раствора FeCl₃.

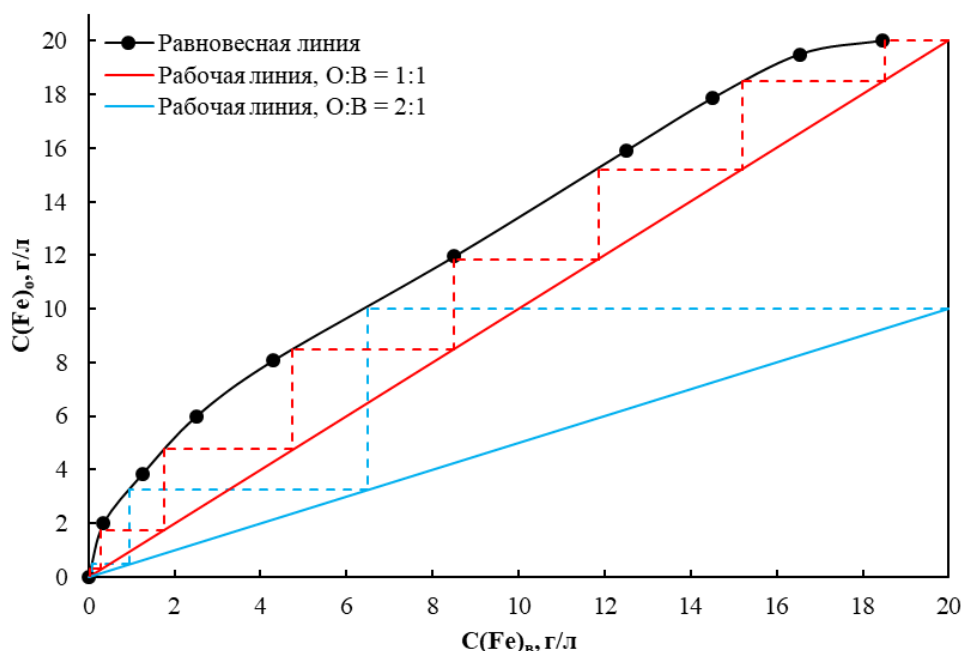


Рисунок 10 – Изотерма экстракции Fe(III) ундеканом-2 при различном соотношении О:В.
 $C(\text{Fe}^{3+}) = 20 \text{ г/л}$, $C(\text{Ni}^{2+}) = 190 \text{ г/л}$, $C(\text{HCl}) = 0,5 \text{ моль/л}$

Для снижения содержания примесей в экстракте с целью получения более чистого реэкстракта может быть введена дополнительная операция промывки экстракта. В таблице 6 представлены результаты промывки ундеканона-2 от никеля соляной кислотой концентрацией 7,8 моль/л после экстракции Fe(III) из никелевого раствора при различных О:В. Введение дополнительной операции промывки экстракта при О:В = 15-20:1 за одну ступень позволяет уменьшить содержание примеси Ni более чем на 99%.

Таблица 6 – Промывка экстракта раствором HCl концентрацией 7,8 моль/л. Состав исходного экстракта, г/л: Fe³⁺ – 18,96, Ni²⁺ – 1,41.

О:В	C(Me) в промывном растворе, г/л		E(Me) в промывной раствор, %		C(Me) в промытом экстракте	
	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe, г/л	Ni, мг/л
20:1	0,51	7,2	0,1	99,3	18,95	10,0
15:1	0,49	6,15	0,1	99,5	18,94	7,6
10:1	0,12	3,15	0,1	99,6	18,93	5,1
5:1	0,125	3,00	0,1	99,6	18,93	5,1

На основании полученных результатов проведены лабораторные испытания в непрерывном режиме по экстракции железа(III) из раствора гидрохлорирования магнитной фракции медно-никелевого файнштейна на каскаде экстракторов. Целью испытаний являлось удаление из никелевого раствора основной части Fe(III) ундеканом-2 с получением чистого концентрированного раствора хлорида железа(III) на стадии реэкстракции.

На экстракцию подавали хлоридный никелевый раствор состава, г/л: Ni – 196, Fe(III) – 20,6, Co – 3,8, Cu – 0,05. В качестве промывного раствора использовали раствор HCl, содержащий 284 г/л хлорид-иона. В качестве реэкстрагента – дистиллированную воду. Лабораторный экстракционный каскад непрерывного действия состоял из 8 камер: 3 камеры экстракции, 2 камеры промывки и 3 камеры реэкстракции. Соотношение органической и водной фаз на экстракции поддерживалось на уровне О:В = 2:1, на стадии промывки – О:В = 1:15, реэкстракции – О:В = 1:7. Принципиальная схема экстракционного каскада изображена на рис. 11.

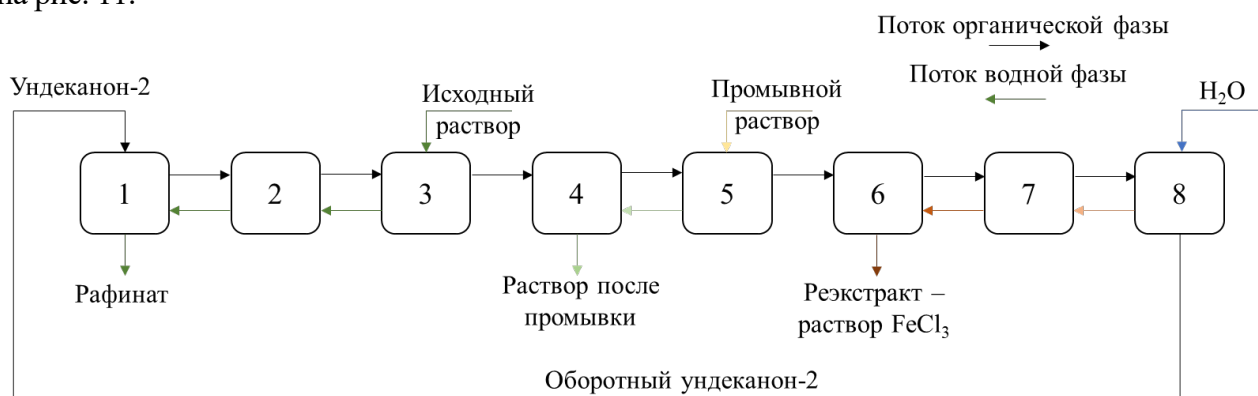


Рисунок 11 – Схема 8-ступенчатого экстракционного каскада для извлечения и Fe(III)

Состав исходного хлоридного никелевого раствора и некоторых растворов, полученных на экстракционном каскаде в процессе непрерывной работы, приведены в табл. 7. Из представленных в таблице данных видно, что экстракционным способом удастся снизить содержание железа(III) в исходном хлоридном никелевом растворе до 0,2 г/л, что соответствует извлечению в реэкстракт более 97% железа(III), и получить достаточно концентрированный раствор хлорного железа. После упарки реэкстракта получен 40% раствор хлорида железа(III), соответствующий ТУ 2152-081-5685680708. Промывной раствор поступает на операцию гидрохлоридного выщелачивания магнитной фракции файнштейна взамен чистой соляной кислоты, а рафинат подается на дальнейшую переработку в никелевое производство.

Таблица 7 – Состав некоторых растворов лабораторного экстракционного каскада непрерывного действия.

Раствор	Концентрация металлов, г/л			
	Fe	Ni	Co	Cu
Исходный раствор	20,60	196,0	3,8	0,05
Рафинат	0,20	193,20	4,0	0,05
Промраствор	0,42	9,60	0,064	0,066
Реэкстракт	76,80	0,02	<0,001	<0,001

На основании полученных данных разработана технологическая схема экстракции железа(III) из раствора гидрохлоридного выщелачивания магнитной фракции никелевого файнштейна с последующим получением раствора хлорного железа или оксида железа(III) (рис. 12).

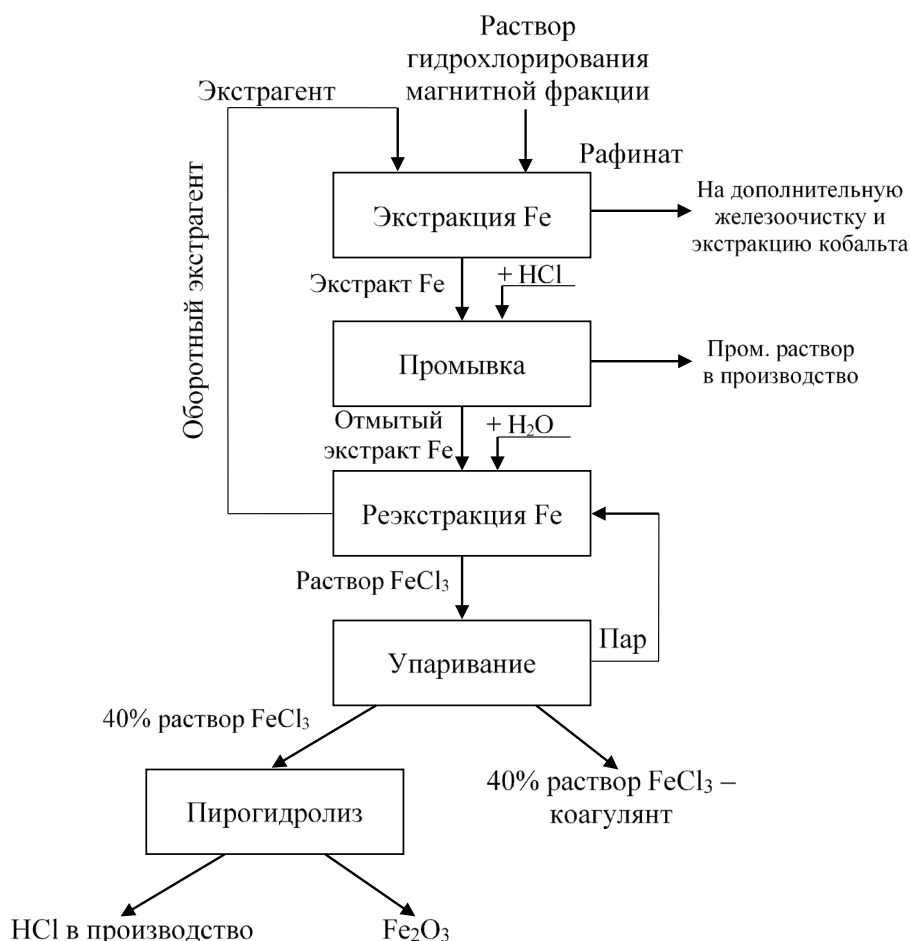


Рисунок 12 – Технологическая схема экстракции Fe(III) ундеканом-2 из раствора гидрохлорирования магнитной фракции

На рисунке 13 представлен узел получения 40%-ного раствора хлорного железа, включающий подачу исходного никелевого раствора (1) и экстрагента (2) на 4 ступени экстракции (3-6) с выведением рафината (7) на последующие стадии получения никеля, промывку экстракта (8) на 3-х ступенях (10-12) соляной кислотой (9) с направлением полученного промраствора (14) в производство; реекстракцию Fe(III) из органической фазы (13) на 5 ступенях (16-20) водой (15) с последующей рециркуляцией экстрагента из отстойника (21) после реекстаркции и направление реекстракта в отстойник (22) с последующим упариванием раствора (23) с рециркуляцией пара на реекстракцию, и получением готовой продукции (24).

При потоке исходного никелевого раствора 40 м³/ч состава, г/л: Ni – 200, Fe – 20, Co – 4, Cu – 0,05 предложенная схема позволяет получить более 50 тыс. т/год 40%-ного раствора FeCl₃, а также избежать потери 124,1 т/год никеля, 127,0 т/год меди и 2,9 т/год кобальта, соосаждаемых с железистым кеком.

Таким образом, технология экстракции железа(III) из раствора гидрохлоридного выщелачивания магнитной фракции медно-никелевого фاینштейна является более предпочтительной по сравнению с гидролитической очисткой раствора от железа(III) как за счет образования кондиционной продукции в виде раствора хлорного железа, так и снижения затрат на утилизацию железистых отходов, содержащих соосажденные с железом(III) цветные металлы. Полученные данные легли в основу технологического регламента на проектирование производства товарного хлорного железа. Образующийся раствор хлорного железа опробован для затворения цемента, что привело к ускорению процесса гидратации, а также росту прочности образцов бетона на изгиб и на сжатие, что подтверждено актом «О результатах испытаний хлорного железа в составе цементного раствора».

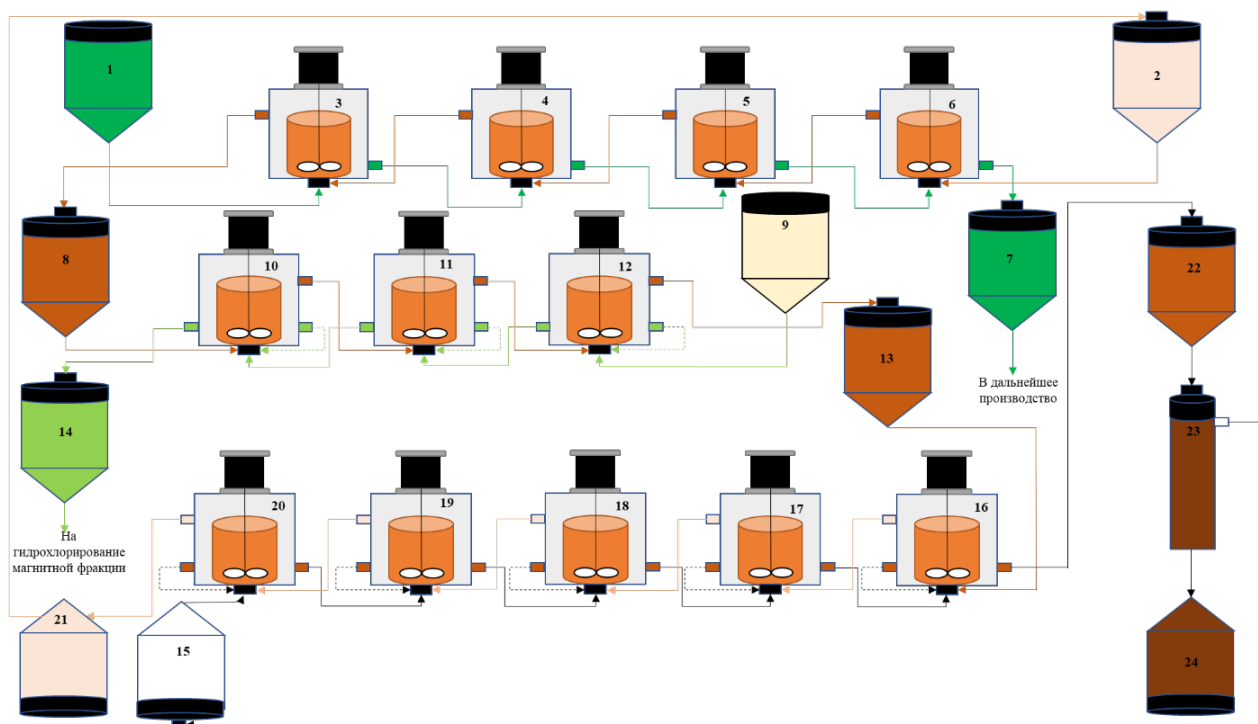


Рисунок 13 – Узел экстракционного извлечения Fe(III) с получением раствора FeCl₃

Выводы

1. Изучена экстракция железа(III) высокомолекулярными алифатическими кетонами из солянокислых и хлоридных растворов. При изучении кинетики процессов экстракции и реэкстракции железа(III) октаном-2 установлено, что при экстракции Fe(III) за 0,5 минуты в экстракт переходит 98,5% железа(III). В ходе реэкстракции железо(III) переходит в водную фазу на 96% за 1 минуту. Установлено, что для эффективной экстракции железа(III) октаном-2 необходимо наличие в исходном растворе не менее 6 моль/л хлорид-иона. Показано, что при экстракции железа(III) из раствора соляной кислоты высокую эффективность демонстрирует не только октанон-2, но и ундеканон-2, который в большей степени подходит для промышленного применения по физико-химическим характеристикам.

2. Изучена экстракция железа(III) смесями высокомолекулярных алифатических спиртов и кетон. Впервые установлено, что при экстракции Fe(III) смесями проявляется синергетический эффект при концентрации кетона в смеси 20-80 об.%. Максимальное проявление эффекта наблюдается при концентрации кетона 50-80 об.%. Синергетический эффект возникает за счет образования менее прочных межмолекулярных водородных связей между кетоном и спиртом, вместо связи спирт-спирт, что приводит к повышению активности спирта. Установлено, что синергетический эффект проявляется не только при экстракции из растворов соляной кислоты, но и из хлоридных растворов цветных металлов.

3. Разработаны и опробованы в укрупненном лабораторном масштабе гидрометаллургические схемы извлечения и концентрирования железа(III) из промежуточных растворов, макрокомпонентом которых является железо(III): солянокислый раствор выщелачивания боксита, солянокислый раствор выщелачивания шлака и солянокислый раствор выщелачивания кубовых остатков дожигания синтеза карбонильного никеля. Предложена принципиальная технологическая схема экстракции железа(III) из раствора выщелачивания боксита. В ходе экстракционной переработки остатков дожигания производства карбонильного никеля получен Fe₂O₃ с чистотой более 99,9%.

4. Проведен ряд испытаний по экстракции железа(III) из хлоридных никелевых растворов ундеканом-2 и смесью C₈+C₁₀ (70%) с ундеканом-2 (30%). Оба экстрагента показали себя эффективными как с точки зрения экстракции железа(III), так и для его реэкстракции с целью получения концентрированного раствора. При проведении укрупненных лабораторных испытаний на каскаде экстракторов смесительно-отстойного типа степень

извлечения железа составила 97 и 94% соответственно для кетона и смеси. При этом суммарная концентрация примесей в полученных резэкстрактах не превышала 25 мг/л при концентрации железа(III) более 69 г/л для обоих экстрагентов.

5. Разработана технология экстракции железа(III) из раствора выщелачивания магнитной фракции файнштейна. Сравнение экстракционной технологии с гидролитической очисткой показало, что использование ундеканона-2 в качестве экстрагента позволяет не только избежать потери ~ 250 т/г цветных металлов, но и получить 51 тыс. т/г товарного 40%-ного раствора хлорного железа вместо 30 тыс. т/г отвального железистого кека.

6. Полученные данные по экстракционному извлечению железа(III) из различных хлоридных растворов иллюстрируют возможность применения изучаемых экстрагентов при переработке разнообразного сырья с различным содержанием железа.

7. Результаты работы по получению чистых железистых продуктов из отходов и промежуточных продуктов гидрометаллургического производства способствуют развитию стратегического направления металлургической промышленности в области комплексной переработки техногенных отходов.

Список публикаций

В журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и рекомендованных ВАК:

1. Экстракция железа(III) из хлоридных никелевых растворов алифатическими кетонами / А.Г. Касиков, **А.Ю. Соколов**, Е.А. Щелокова, И.В. Глуховская // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92. – В. 8. – С. 1015-1020.

2. Касиков, А.Г. Экстракционное извлечение железа(III) из растворов хлороводородной кислоты изомерами октанола в инертных разбавителях / А.Г. Касиков, **А.Ю. Соколов** // Современные наукоемкие технологии. – 2019. – № 3. – С. 187-192.

3. Переработка и повторное использование железистых отходов медно-никелевого производства / А.Г. Касиков, Е.А. Щелокова, **А.Ю. Соколов**, Е.А. Майорова // Горный журнал. – 2020. – № 9. – С. 91-95.

4. **Sokolov, A.** Solvent Extraction of Iron(III) from Al Chloride Solution of Bauxite HCl Leaching by Mixture of Aliphatic Alcohol and Ketone / **A. Sokolov**, D. Valeev, A. Kasikov // Metals. – 2021. – V. 11. – Article N. 321.

5. Mechanism and kinetics of iron extraction from high silica boehmite-kaolinite bauxite by hydrochloric acid leaching / D. Valeev, D. Pankratov, A. Shoppert, **A. Sokolov**, A. Kasikov, A. Mikhailova, C. Salazar-Concha, I. Rodionov // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2021. – V. 31. – Is. 10. – P. 3128-3149.

6. Kasikov, A. Extraction of Iron(III) from Nickel Chloride Solutions by Mixtures of Aliphatic Alcohols and Ketones / A. Kasikov, **A. Sokolov**, E. Shchelokova // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2022. – V. 40. – Is. 3. – P. 251-268.

7. Utilization of Converter Slag from Nickel Production by Hydrometallurgical Method / A.G. Kasikov, E.A. Shchelokova, O.A. Timoshchik, **A.Yu. Sokolov** // Metals. – 2022. – V. 12 – Article N. 1934.

Патенты:

8. Пат. 2683405 РФ, МПК C01G 49/10, C22B 3/26 (2006.01). Способ получения раствора хлорного железа / Касиков А.Г., **Соколов А.Ю.**, Щелокова Е.А.; Федер. гос. бюджетное учреждение науки Федер. исследоват. центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН). – № 2018125416; заявл. 10.07.18; опубл. 28.03.19, Бюл. № 10.

9. Пат. 2711068 РФ, МПК C01G 53/09 C22B 7/00 C22B 1/08 (2006.01) Способ получения хлорида никеля / А.Г. Касиков, Е.С. Кшуманева, **А.Ю. Соколов**; Федер. гос. бюджетное учреждение науки Федер. исследоват. центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН). – № 2019122228; заявл. 11.07.2019; опубл. 15.01.2020, Бюл. № 2.

10. Пат. 2725322 РФ, МПК C22B 3/26 C01G 49/10 C22B 7/00 (2006.01) Способ очистки хлоридного раствора от железа / А.Г. Касиков, **А.Ю. Соколов**, Е.А. Щелокова; Федер. гос.

бюджетное учреждение науки Федер. исследоват. центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН). – № 2020107657; заявл. 18.02.2020; опубл. 02.07.2020, Бюл. № 19.

11. Пат. 2796484 РФ, МПК C01G 49/10, C22B 3/26 (2006.01) Способ извлечения хлорида железа(III) из хлоридного раствора / А.Г. Касиков, **А.Ю. Соколов**; Федер. гос. бюджетное учреждение науки Федер. исследоват. центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН). – № 2022123349/05; заявл. 31.08.2022; опубл. 24.05.2023, Бюл. № 15.

В других изданиях, индексируемых в РИНЦ

12. **Соколов, А.Ю.** Экстракция железа(III) из растворов хлороводородной кислоты 2-октанолом / **А.Ю. Соколов**, А.Г. Касиков // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. – 2018. – Т. 9. – № 6. – С. 60-66.

13. **Соколов, А.Ю.** Экстракция железа(III) из растворов хлороводородной кислоты алифатическими кетонами / **А.Ю. Соколов**, А.Г. Касиков // Сборник материалов всероссийской студенческой научно-технической конференции Мурманского государственного технического университета. – 2018. – С. 140-142.

14. **Соколов, А.Ю.** Экстракция железа (III) октиловым спиртом и его смесью с алифатическим разбавителем из растворов от выщелачивания боксита хлороводородной кислотой / **А.Ю. Соколов**, Д.В. Валеев, А.Г. Касиков // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. – 2019. – Т. 1. – В. 3. – № 1. – С. 333-340.

15. Касиков, А.Г. Экстракционное извлечение железа из растворов медно-никелевого производства / А.Г. Касиков, **А.Ю. Соколов**, Е.Г. Багрова // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции с межд. участием «Техническая химия. От теории к практике», Пермь, 20-24 мая 2019. – С. 133.

16. К проблеме утилизации продуктов дожигания кубовых остатков производства карбонильного никеля / А.Г. Касиков, Е.А. Щелокова, М.В. Железнова, **А.Ю. Соколов** // Материалы международной конференции Современные проблемы комплексной и глубокой переработки минерального сырья природного и техногенного происхождения (Плаксинские чтения – 2020), Апатиты, 21-26 сентября 2022. – С. 350-352

17. **Соколов, А.Ю.** Влияние однозарядных высаливателей на экстракционное извлечение железа(III) из хлоридных растворов кислородсодержащими экстрагентами / **А.Ю. Соколов**, А.Г. Касиков // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. – 2021. – Т. 12. – В. 5. – № 2. – С. 243-246.

18. Применение и перспективы расширения использования экстракционных технологий при переработке отходов и промпродуктов цветной металлургии арктической зоны / А.М. Дворникова, Е.А. Щелокова, **А.Ю. Соколов**, А.Г. Касиков // Вестник Кольского научного центра РАН. – 2021. – Т. 13. – № 6. – С. 12-17.

19. Изучение растворимости некоторых кислородсодержащих экстрагентов в растворах хлороводородной кислоты / Т.Д. Кузина, **А.Ю. Соколов**, Г.В. Короткова, А.Г. Касиков // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. – 2022. – Т. 13. – В. 6. – № 3. – С. 131-136.

20. **Соколов, А.Ю.** Влияние элементов-высаливателей подгруппы железа на экстракционное извлечение железа (III) из хлоридных растворов кислородсодержащими экстрагентами / **А.Ю. Соколов**, А.Г. Касиков // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. – 2022. – Т. 13. – В. 6. – № 3. – С. 216-220.

21. **Соколов, А.Ю.** Применение жидкостной экстракции для извлечения железа из растворов гидрометаллургической переработки медно-никелевого сырья / **А.Ю. Соколов**, А.Г. Касиков // Материалы международной конференции Современные проблемы комплексной и глубокой переработки минерального сырья природного и техногенного происхождения (Плаксинские чтения – 2022), Владивосток, 4–7 октября 2022. – С. 319-322.

22. Получение солей цветных металлов и железа из продуктов и отходов медно-никелевого производства / А.Г. Касиков, Л.В. Дьякова, **А.Ю. Соколов**, Н.С. Арешина // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. – 2023. – Т. 14. – № 1. – С. 57–63.