

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»

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Апатиты
2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН).

Научный руководитель: **Громов Петр Борисович**, кандидат технических наук, доцент, ИХТРЭМС КНЦ РАН, заместитель директора по научной работе

**Официальные
оппоненты:**

Чекмарев Александр Михайлович, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, РХТУ им. Д. И. Менделеева;

Афонин Михаил Александрович, кандидат химических наук, доцент, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)

Ведущая организация: Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

Защита состоится «__» _____ 201_ г. в _____ ч. на заседании диссертационного совета Д 002.105.01 при Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН по адресу: 184209, г. Апатиты Мурманской обл., Академгородок, 26 а

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН (адрес сайта: chemy-ksc.ru)

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.105.01,
кандидат технических наук



П. Б. Громов

ПРИНЯТЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

МК - минеральная кислота;

ТМ - титаномагнетитовый концентрат;

a – коэффициент пропорциональности;

C – концентрация, моль/л;

D – коэффициент распределения;

E – степень извлечения, %;

t – температура, °С;

V – объем, мл;

χ - удельная электропроводность, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$;

ν - кинематическая вязкость, $\text{м}^2\cdot\text{с}^{-1}$;

ρ - плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$;

τ - время, ч;

C_{n-5} - 1-пентанол;

C_{i-5} - 3-метилбутанол-1;

C_{n-6} - 1-гексанол;

C_{n-7} - 1-гептанол;

C_{n-8} - 1-октанол;

C_{i-8} - 2-этилгексанол-1;

C_{n-9} - 1-нонанол;

C_{n-10} - 1-деканол;

Индексы

O, B – соответственно органическая и водная фазы;

экстр – экстракт.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 апатитонепелиновой 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 , H_2SO_4 , H_3PO_4) – одноатомный алифатический спирт ROH ($\text{R} = \text{C}_5\text{--C}_{10}$) – 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_{H₃PO₄} = 0.1–14.7 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 C₅–C₁₀ 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.

Автор выражает глубокую благодарность своему наставнику старшему научному сотруднику, доценту Копковой Елене Константиновне за активное участие в обсуждении результатов исследований и ценные советы.

Особую признательность за проведение физико-химических исследований и обсуждение результатов работы автор выражает Г. И. Кадыровой, Ю. Н. Нерадовскому, А. Т. Беляевскому, В. Я. Кузнецову, а также лаборатории химических и оптических методов анализа в лице Г. С. Скибы за проведение аналитических исследований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проанализированы основные способы экстракционного извлечения МК как из чистых растворов, так и из растворов, содержащих различные неорганические примеси, экстрагентами различных классов. Приведено описание основных пиро- и гидрометаллургических способов переработки титаномагнетитового сырья. Показана возможность применения сольвометаллургического подхода к различному виду сырья.

Во второй главе дается характеристика исходных веществ и приведены методики проведения экспериментов. При выполнении работы использованы результаты рентгенофазового, микрографического, гранулометрического, минералогического, микронзондового анализов, а также методы атомно-адсорбционного и химического анализа. 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. Для измерения удельной электропроводности растворов использован кондуктометр SevenEasyCond (Mettler Toledo Instruments (Shanghai) Co. Ltd. (China)), 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”. Инфракрасные спектры поглощения (ИК) органических растворов записывали на спектрометре Specord M 80 в тонких пленках между стеклами KBr или CaF₂ в интервале 400–3800 см⁻¹.

В третьей главе приведены результаты физико-химических исследований процесса экстракции МК спиртами. В качестве экстрагентов для экстракции МК были использованы: 1-пентанол (C_{n-5}), 3-метилбутанол-1 (C_{i-5}), 1-гексанол (C_{n-6}), 1-гептанол (C_{n-7}), 1-октанол (C_{n-8}), 2-этилгексанол-1 (C_{i-8}), 1-нонанол (C_{n-9}), 1-деканол (C_{n-10}).

Установлено, что зависимость плотности (ρ) спиртовых экстрактов от содержания в них МК носит линейный характер, найдены эмпирические уравнения, связывающие ρ органической фазы и концентрацию МК. Кинематическая вязкость (η) экстрактов 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}. При одинаковом химическом составе и молекулярном весе η спиртовых экстрактов с разветвленной структурой, содержащих МК, выше вязкости спиртовых экстрактов МК с линейной

структурой радикала ($\eta(C_{i-8}) > \eta(C_{n-8}), \eta(C_{i-5}) > \eta(C_{n-5})$). В ряду кислот $\text{HCl} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$, т. е. с увеличением основности кислоты, наблюдается рост показателей как ρ , так и η для одного типа экстрагента, что связано с ростом степени структурированности раствора. Результаты измерения удельной электропроводности (χ) спиртовых экстрактов фиксировали ее уменьшение в ряду $C_{n-5} > C_{i-5} > C_{n-6} > C_{n-7} > C_{n-8} > C_{i-8} \cong C_{n-9} \cong C_{n-10}$, что взаимосвязано с уменьшением диэлектрической проницаемости спиртов, увеличением η экстрактов и уменьшением экстракционной способности спиртов по отношению к МК. Показано, что χ экстрактов МК определяется содержанием электролита (или ионной силой раствора) и рост χ спиртовых экстрактов во всем интервале концентраций МК особенно выражен для спиртов с низкой молекулярной массой ($R = C_5 - C_7$). Удельная электропроводность зависит от степени диссоциации МК и в системе $\text{RON} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ существенно ниже, чем в системах $\text{RON} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{RON} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Так, электропроводность C_{i-8} -экстрактов, содержащих 2.5 моль/л МК, изменялась от $0.10 \cdot 10^{-5}$ до $2.76 \text{ мОм}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (для хлороводородного экстракта), до $0.71 \text{ мОм}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (для серноокислотного экстракта) и до $0.19 \text{ мОм}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (для фосфорнокислого экстракта). Более низкие значения χ фосфорнокислых спиртовых экстрактов свидетельствуют о присутствии фосфорной кислоты в неводном растворителе в слабо диссоциированном состоянии.

Изучение экстракции МК алифатическими спиртами показало, что экстракционная способность спиртов зависит от содержания и основности МК, от длины и структуры углеводородного радикала спирта. На рисунке 1 (а, б) представлены изотеры экстракции МК на примере 1-пентанола, 1-деканола и изомеров октанола (1-октанол и 2-этилгексанол-1).

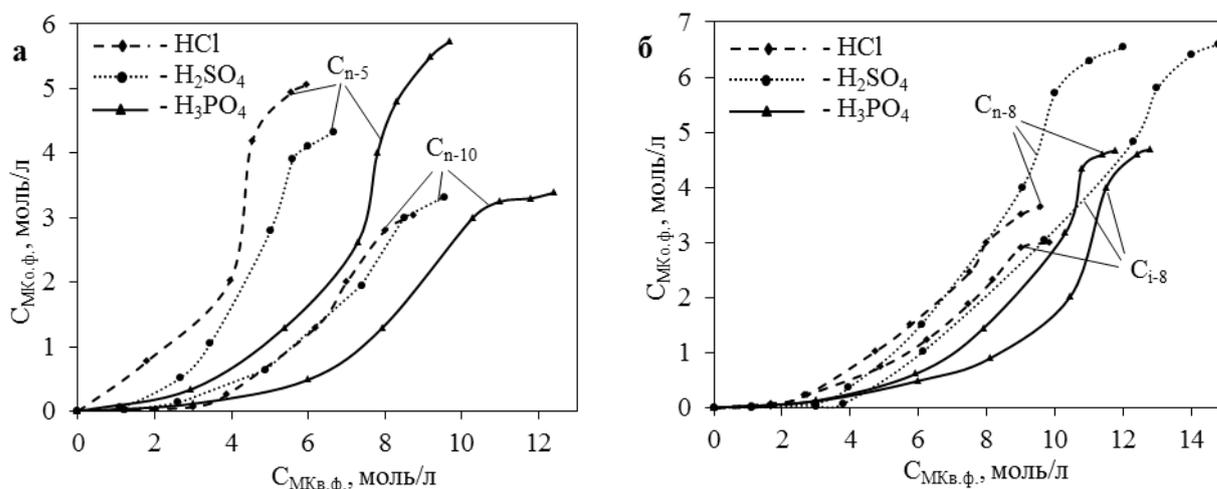


Рисунок 1 – Изотермы экстракции МК 1-пентанолом и 1-деканолом (а) и 1-октанолом и 2-этилгексанолом-1 (б)

Как видно из представленных на рисунке 1 данных, ход изотерм экстракции МК спиртами определяется строением углеводородного радикала и формой нахождения МК в растворе. Экстракционную способность спиртов по отношению к кислотам можно

представить следующей убывающей последовательностью: $C_{n-5} > C_{i-5} > C_{n-6} > C_{n-7} > C_{n-8} > C_{i-8} \cong C_{n-9} \cong C_{n-10}$. В интервале концентраций 0.1–6 моль/л эффективность экстракции кислот спиртами возрастает с увеличением константы диссоциации кислоты. Область эффективной экстракции кислот начинается свыше 3 моль/л для спиртов ряда C_5 – C_7 и свыше 4 моль/л – для спиртов C_8 – C_{10} .

Характерной особенностью полученных изотерм экстракции МК является отсутствие участков «плато», которые обычно характеризуют область насыщения экстрагента. Это объясняется тем, что при экстракции спиртами с увеличением концентрации МК наблюдается значительное увеличение равновесного объема органической фазы, при этом при высоких концентрациях МК (таблица 1) происходит полное смешение фаз. 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. В системе с 2-этилгексанолом подобных превращений не наблюдалось, так как 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.

Установлены концентрационные границы полного смешения фаз для изученных систем (таблица 1) и определены значения емкости спиртов по отношению к МК (таблица 2).

Таблица 1 – Граничные концентрации МК, при которых происходит полное смешение фаз ($V_O : V_B = 1:1$)

Спирт $C_{МК}$, моль/л	C_{n-5}	C_{i-5}	C_{n-6}	C_{n-7}	C_{n-8}	C_{n-9}	C_{n-10}
C_{HCl}	10.14	9.43	–	–	–	–	–
$C_{H_2SO_4}$	8.29	8.54	9.93	12.47	13.71	13.64	9.81
$C_{H_3PO_4}$	11.82	12.29	13.94	14.63	13.31	12.54	12.85

Таблица 2 – Емкость одноатомных спиртов по отношению к МК

Спирт $C_{МК}$, 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_{HCl}	5.05	4.66	7.20	5.63	4.93	4.13	4.49	3.66
$C_{H_2SO_4}$	4.33	4.46	4.55	5.95	6.54	6.60	6.12	3.03
$C_{H_3PO_4}$	5.74	6.37	6.92	6.80	4.67	7.45	3.94	3.39

Получены экспериментальные данные по взаимной растворимости в системах ROH ($R = \text{C}_5\text{--C}_{10}$) – H_2O и ROH ($R = \text{C}_5\text{--C}_{10}$) – МК (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4) – H_2O . Согласно полученным данным, растворимость спиртов в водных растворах МК падает с ростом длины основного углеводородного радикала спирта (рисунки 2, 3). Спирты с длиной углеводородного радикала более 9 практически не растворимы в водных растворах МК (растворимость составляет менее 10^{-3} мас. %; рисунок 2, б). 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 (рисунок 3).

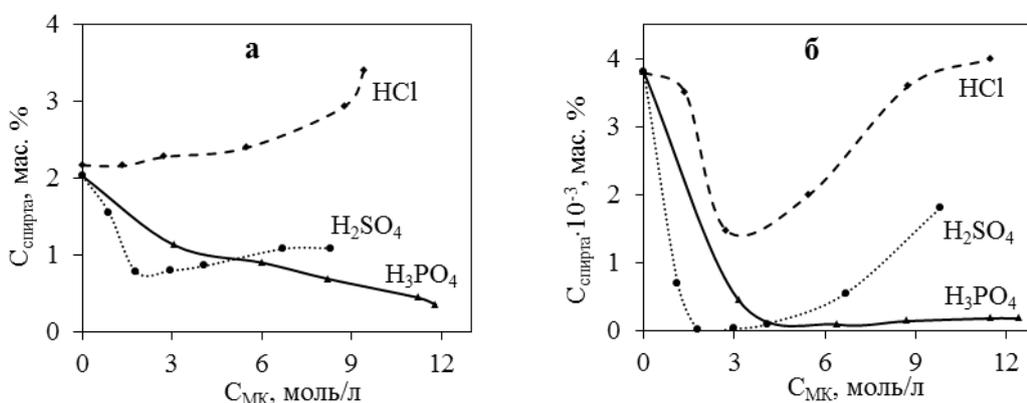


Рисунок 2 – Растворимость 1-пентанола (а) и 1-деканола (б) в растворах МК

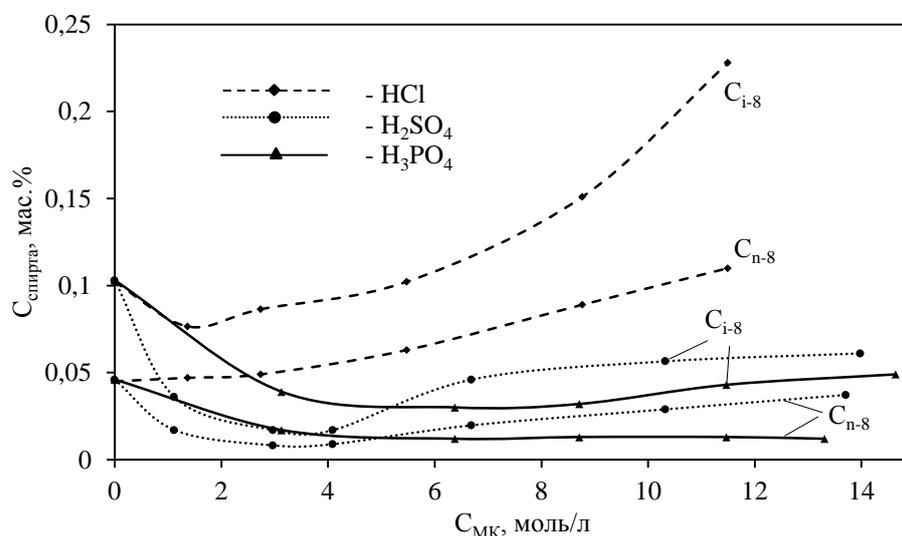


Рисунок 3 – Растворимость 1-октанола и 2-этилгексанола-1 в растворах МК

Установлено, что 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 H_2SO_4 ~ 2.0 моль/л. Полученные результаты

коррелируют с 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. Растворимость спиртов в водных растворах трехосновной фосфорной кислоты монотонно убывает с ростом концентрации кислоты. Это связано с тем, что с ростом концентрации фосфорной кислоты в водных растворах происходит самоассоциация H_3PO_4 с образованием димеров $H_6P_2O_8$.

Получены количественные данные по переходу воды в органическую фазу с ростом содержания кислоты в исходном растворе. Отмечено увеличение с ростом концентрации кислоты содержания воды в органическом растворителе, перешедшей в органическую фазу за счет водородных связей спирта с водой, и в составе гидратно-сольватного комплекса (таблица 3).

Таблица 3 – Зависимость содержания воды в органическом растворителе от концентрации МК в исходном растворе

$C_{MKисх}$, моль/л	Содержание H_2O в органическом растворителе, 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}
0	0.62	0.56	0.44	0.39	0.37	0.28	0.11	0.09
Хлороводородный экстракт								
1.37	1.68	1.60	0.80	0.72	0.50	0.31	0.18	0.17
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
Насыщ.	21.96	20.28	12.93	8.22	7.81	6.71	6.63	5.71
Сернокислый экстракт								
1.12	2.68	2.56	2.39	1.66	1.98	0.30	2.13	2.34
4.09	4.89	5.18	3.56	2.25	2.43	0.76	2.32	1.34
6.69	10.90	10.51	7.49	5.52	5.58	2.18	5.38	4.27
Насыщ.	16.48	19.47	11.61	11.24	8.74	6.70	8.64	7.22
Фосфорнокислый экстракт								
3.13	3.83	2.12	1.80	0.68	0.47	0.34	0.70	0.41
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
Насыщ.	11.69	11.85	11.29	5.44	3.76	2.92	3.23	3.45

На примере экстракции HCl 1-октанолом подтверждено, что введение в экстракционную систему высаливателей (солей металлов), уменьшение соотношения $V_0:V_B$ и проведение процесса при температуре не более $20\text{ }^\circ C$ позволяет не только повысить эффективность извлечения МК алифатическими спиртами, но и сократить потери экстрагента за счет растворимости. Полученные данные о взаимной растворимости

фаз в изученных системах позволяют оценить потери экстрагента в процессе экстракции МК, а также судить о составе системы, используемой для неводного разложения.

При изучении реэкстракции кислот из насыщенных экстрактов было установлено, что эффективность водной реэкстракции составляет более 90 % за одну ступень при $V_0:V_B = 1:1$. В целом на стадии реэкстракции процессы десольватации и гидратации кислоты имеют аналогичный характер для всех рассмотренных спиртов. МК экстрагируется спиртами C_5-C_7 с большими гидратными числами (таблица 3), вследствие этого при реэкстракции из данных экстрактов происходит разбавление реэкстрактов.

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 с образованием экстрагируемого комплекса следующего состава: $[H_3O(H_2O)_nS_m]^+ \cdot An^-$ (где An^- – анион кислоты, S – молекула экстрагента в органической фазе), в котором в качестве аниона в зависимости от концентрации кислоты и природы спирта может выступать как сульфат-, так и бисульфат-ион (рисунок 4, 5). Установлено, что с увеличением концентрации серной кислоты в экстрактах спирты претерпевают структурные изменения, о чем свидетельствует практически отсутствие характеристической полосы группы OH -спирта в области $3320-3340\text{ см}^{-1}$ (рисунок 4, 5, линии 4).

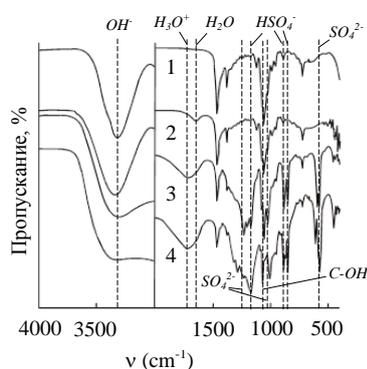


Рисунок 4 – ИК-спектры C_{n-8} экстрактов:
1 – чистый C_{n-8} ; 2 – $C_{n-8} + H_2O$;
 $C_{n-8} + H_2SO_4$, моль/л: 3 – 1.5; 4 – 4.0

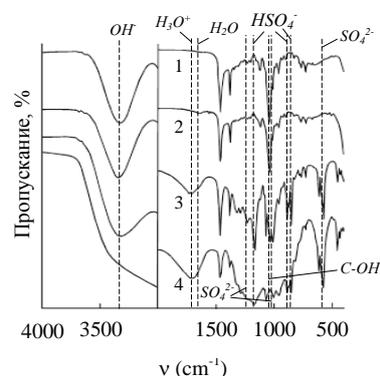


Рисунок 5 – ИК-спектры C_{i-8} экстрактов:
1 – чистый C_{i-8} ; 2 – $C_{i-8} + H_2O$;
 $C_{i-8} + H_2SO_4$, моль/л: 3 – 1.0; 4 – 4.8

На основании анализа данных ИК-спектров фосфорнокислых экстрактов был сделан вывод о том, что фосфорная кислота извлекается спиртами по двум механизмам: гидратно-сольватному и механизму химического взаимодействия. Учитывая, что фосфорная кислота является слабой кислотой и диссоциация H_3PO_4 идет, в основном, по первой ступени, а также принимая во внимание увеличение диссоциации по мере разбавления раствора, можно утверждать, что при низких концентрациях кислоты более вероятно доминирование гидратно-сольватного механизма (рисунки 6, 7, кривая 3). При более высокой $C_{H_3PO_4}$ механизм экстракции основан преимущественно на химическом

взаимодействии недиссоциированной кислоты со спиртами по реакции этерификации (рисунки 6, 7, кривые 4, 5).

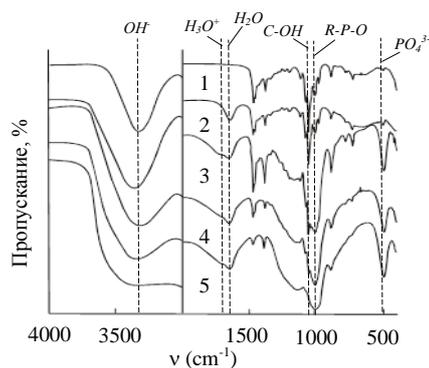


Рисунок 6 – ИК-спектры C_{n-5} экстрактов H_3PO_4 : 1 – чистый C_{n-5} ; 2 – $C_{n-5} + H_2O$; $C_{n-5} + H_3PO_4$, моль/л: 3 – 1.3; 4 – 2.6; 5 – 5.7

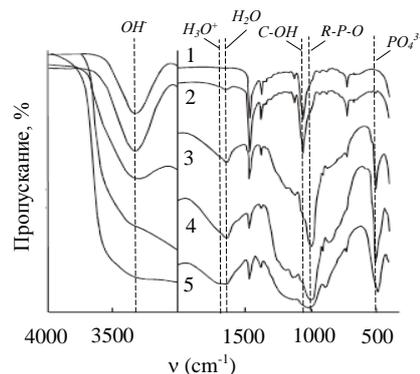


Рисунок 7 – ИК-спектры C_{n-10} экстрактов H_3PO_4 : 1 – чистый C_{n-10} ; 2 – $C_{n-10} + H_2O$; $C_{n-10} + H_3PO_4$, моль/л: 3 – 1.3; 4 – 3.4; 5 – 5.7

На примере 1-октанола была исследована устойчивость спиртов во времени при различных температурных нагрузках в многократном режиме «экстракция – реэкстракция». В ИК-спектрах отмытых 1-октанольных экстрактов, содержащих МК, после 6-месячного контакта фаз в интервале температур 50–90 °С в нескольких циклах видимых изменений в структуре спирта не зафиксировано. Основные физико-химические и экстракционные характеристики растворителя (показатель преломления, плотность, вязкость, емкость по металлу и кислоте) сохраняются.

Полученные данные по систематическому изучению экстракции фосфорной кислоты спиртами были использованы для усовершенствования экстракционного способа очистки фосфорной кислоты, получаемой из хибинского апатитового концентрата. Изучено влияние наиболее характерных примесей (железо, кальций, сульфат- и фтор-ион), присутствующих в экстракционной фосфорной кислоте, на экстракцию кислоты 1-октанолом и 2-этилгексанола-1. Полученные значения коэффициентов разделения $\beta_{к-та/примесь} = 7-20$ свидетельствуют о высокой селективности данных спиртов по отношению к фосфорной кислоте, что позволяет рекомендовать их для осуществления глубокой очистки фосфорной кислоты.

Лабораторные испытания в непрерывном режиме, проведенные на каскаде смесительно-отстойного типа, показали воспроизводимость параметров разработанного способа экстракционной очистки фосфорной кислоты, получаемой при сернокислотном разложении хибинского апатитового концентрата, а также технической фосфорной кислоты производства ОАО «Воскресенский НИУиФ».

Для испытаний использовались: экстракционная фосфорная кислота 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 и техническая фосфорная кислота состава, г/л: H_3PO_4 – 1153; $Fe_{общ}$ – 0.37; Al – 0.09; Mg – 0.072; Mn – 0.011. Для очистки первого объекта был предложен и опробован в качестве

экстрагента 2-этилгексанол-1. Указанная схема предусматривает извлечение из производственных растворов самой фосфорной кислоты на стадии экстракции с последующей промывкой и реэкстракцией частью реэкстракта фосфорной кислоты. При этом катионные и анионные примеси концентрируются в рафинате и промывном растворе. Установлено, что при использовании 2-этилгексанола-1 в качестве экстрагента достигается высокая степень очистки экстракционной фосфорной кислоты, содержание примесей при этом снижается почти в 9.5 раз. Извлечение фосфорной кислоты составляет 75.2 %.

Для очистки технической фосфорной кислоты в качестве экстрагента опробован 1-октанол. Экстракцию проводили в противоточном режиме на 5 ступенях экстракционного каскада при $V_0:V_B = 4:1$. Насыщенный экстракт подавали на 2 ступени водной промывки при $V_0:V_B = 10:1$, после чего проводили реэкстракцию деминерализованной водой на 3 ступенях каскада в первом варианте при $V_0:V_B = 3:1$, а во втором – при $V_0:V_B = 4.8:1$. Промывную воду возвращали во вторую камеру экстракции. В результате были получены реэкстракты фосфорной кислоты с содержанием основных примесей на уровне 10^{-3} – 10^{-4} мас. %.

Предложен способ очистки фосфорной кислоты с использованием метода жидкостной экстракции, включающий в себя следующие операции:

- 1) экстракция кислоты с использованием алифатического спирта ROH ($R = C_8$ – C_{10} или их смесей),
- 2) промывка экстракта частью реэкстракта ($C_{H_3PO_4} = 8$ моль/л),
- 3) реэкстракция разбавленным реэкстрактом ($C_{H_3PO_4} = 0.2$ моль/л),
- 4) очистка реэкстракта от органических примесей на активных углях (БАУ),
- 5) упаривание.

Результаты лабораторных работ и испытаний в непрерывном режиме получения очищенных растворов ФК с использованием в качестве экстрагента 2-этилгексанола-1 были переданы в ОАО «НПК «Русредмет» г. Санкт-Петербурга для разработки аппаратурно-технологической схемы, составления материального баланса опытно-промышленной установки (ОПУ) и экономического обоснования создания производства.

В четвертой главе представлены результаты исследований распределения компонентов ТМ в процессе его разложения водными и неводными растворами хлороводородной кислоты в различных температурных и концентрационных режимах.

В результате физико-химического исследования ТМ Хибинского месторождения было установлено, что концентрат представляет собой полидисперсную систему частиц сложного минерального состава, включающую помимо титаномагнетита, нефелин, эгирин, полевои шпат, апатит и сфен. Причем в ходе изучения минерального и химического состава фракций концентрата было установлено, что содержание зерен собственно титаномагнетита с уменьшением крупности концентрата растет. Нерудная, в основном силикатная, часть концентрируется в более крупных фракциях +125, –125+100 (выход ее составляет 2.6 %). Для исследований условий разложения ТМ была

использована фракция 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. При обработке ТМ соляной кислотой в раствор переходят титан(IV), железо(II,III), кальций, марганец, ванадий, а также магний и алюминий. Твёрдый остаток после обработки ТМ HCl представляет собой смесь кремнезема, диоксида титана и нескрытых примесных минералов, в частности полевых шпатов и эгирина.

С целью оптимизации технологии разложения ТМ и повышения концентрирования железа, титана и ванадия в конечных продуктах изучена возможность разложения ТМ в среде неводного растворителя, содержащего хлороводородную кислоту. На основании результатов изучения экстракции МК и физико-химических свойств экстрактов МК в качестве среды протекания химических реакций были выбраны спирты ROH (R = C₇–C₈): 1-гептанол и изомеры октанола (1-октанол и 2-этилгексанол-1), предварительно насыщенные HCl. Приготовление исходного неводного растворителя осуществляется путем 1–3-кратного насыщения выбранного алифатического спирта или их смеси с хлороводородной кислотой с концентрацией HCl 320–450 г/л при соотношении V₀:V_B = 3:1.

Установлено, что после обработки ТМ неводным растворителем на основе алифатического спирта происходит его разложение с разделением на три фракции: обогащенная ванадием и железом водная микрофаза (рафинат), железосодержащий экстракт и неразложившийся Ti-Si-остаток. Как видно из результатов, представленных на рисунке 8, процесс разложения в неводной среде в целом характеризуется достаточно высокой скоростью реакции: продолжительность процесса, необходимая для достижения равновесия, составляет порядка 1.5 часов. Одной из причин повышения скорости разложения ТМ является снижение солевой массы в кислотной фазе за счет перехода выщелачивающего компонента в органическую фазу.

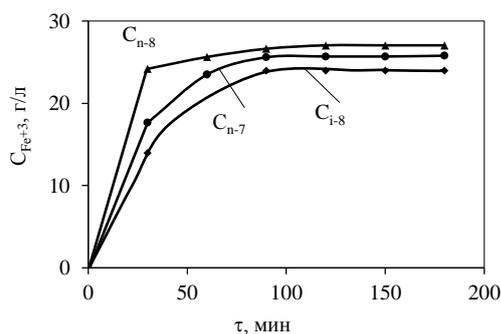


Рисунок 8 – Растворение Fe³⁺ в хлороводородных спиртовых экстрактах.

Условия эксперимента: $t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{HCl}} = 2.5\text{ моль/л}$, $T:V_{\text{ж}} = 1:10$.

Соотношение экстракта и водной фазы после разложения ТМ определялось структурой алифатического спирта. Так, при использовании органической смеси на основе 1-гептанола отношение составляло V₀:V_B = 7:1, на основе 2-этилгексанола-1 – V₀:V_B = 16:1, а в случае использования смеси на основе 1-октанола водная фаза образовывалась

в микроколичествах ($V_0:V_B = 29:1$). Полученная зависимость коррелирует со значениями растворимости воды в соответствующем спирте (таблица 4) и экстракционной способностью экстрагента к Fe^{3+} . 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 Fe^{3+} и создавались оптимальные условия для эффективной его экстракции 1-октанолом.

В таблице 4 приведены обобщенные результаты разложения ТМ спиртовыми экстрактами, содержащими HCl.

Таблица 4 – Сравнительная оценка эффективности разложения ТМ спиртами

РОН	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 / 3.6	80.00 / 57.9	–	2.96 / 59.8	27.00 / 84.9	–	0.07 / 23.5
C_{n-8}	6.27 / 3.4	102.92 / 61.1	1.13 / 4.9	6.98 / 75.6	25.50 / 87.8	0.06 / 0.7	0.05 / 10.4
C_{i-8}	13.65 / 7.1	52.10 / 44.9	–	4.67 / 11.6	22.02 / 74.6	–	0.03 / 21.7

Проведено сравнение кинетических закономерностей разложения концентрата в водной и неводной среде. Кинетику процесса растворения макрокомпонента Fe^{3+} при разложении ТМ исследовали в водных (раствор HCl) и неводных растворах (1-октанольный экстракт HCl) с концентрацией $C_{HCl} = 4.1$ моль/л. Полученные экспериментальные данные представлены на рисунке 9.

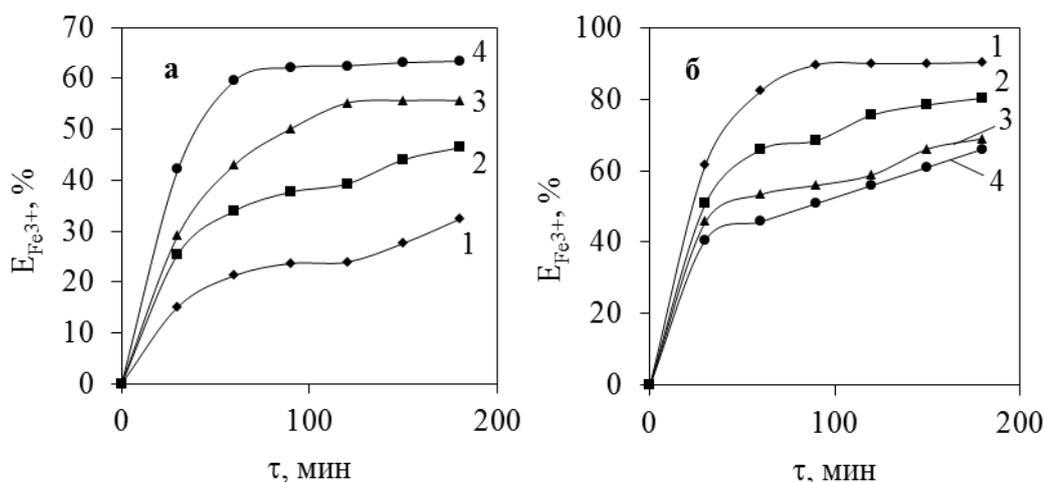


Рисунок 9 – Растворение Fe^{3+} при разложении ТМ: а – в водном растворе соляной кислоты; б – 1-октанольном хлороводородном экстракте; t , °C: 1 – 40; 2 – 60; 3 – 80; 4 – 98

Рассматривая разложение ТМ как гетерогенный процесс, описание кинетической модели проводили по уравнению Ерофеева – Колмогорова: $E_{\text{текущее}} = E_{\text{max}} \cdot (1 - e^{-K \cdot \tau^n})$, где E_{max} – максимальная степень извлечения Fe^{3+} ; $E_{\text{текущее}}$ – степень извлечения Fe^{3+} в момент времени τ ; n – постоянная, определяющая характер процесса ($n > 1$ – кинетический процесс, $0.5 \leq n \leq 1$ – диффузионный процесс); K – постоянная, связанная с константой скорости равенством: $k = n \cdot K^{1/n}$. Математическая обработка осуществлялась на ПК с помощью программы Microsoft Office Excel 2010. Рассчитанные величины K и n приведены в таблице 5. После построения зависимостей констант скорости от температуры были определены значения кажущейся энергии активации (по тангенсу угла наклона прямой) $\lg k = f(1/T)$.

Таблица 5 – Кинетические показатели для реакции растворения Fe^{3+} в водной и неводной средах

№	$t, ^\circ\text{C}$	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

Таким образом, уравнение Аррениуса:

– для растворения Fe^{3+} при разложении ТМ 1-октанолом, насыщенным HCl , принимает вид: $k = 0.08 \cdot e^{-\frac{2030}{R \cdot T}}$, и, соответственно, $E_{\text{акт.}} = 2.03$ кДж/моль;

– для растворения Fe^{3+} при разложении ТМ водным раствором HCl : $k = 2.76 \cdot e^{-\frac{10280}{R \cdot T}}$, а $E_{\text{акт.}} = 10.28$ кДж/моль.

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 ТМ и отвода продуктов взаимодействия из зоны реакции в объем реакционной массы. Этим и объясняется снижение температуры проведения процесса разложения ТМ в неводной среде. 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.

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^+ , что подтверждает реализацию гидратно-сольватного механизма перехода целевого

компонента в фазу неводного растворителя и определяет важную роль микрофазы воды в совмещенном процессе «экстракция – выщелачивание» (рисунок 10).

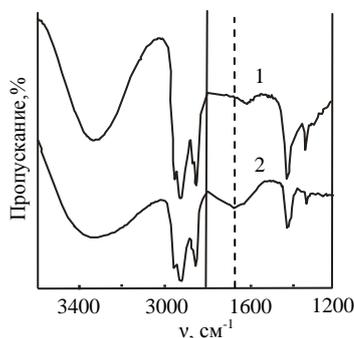


Рисунок 10 – ИК-спектры 1-октанольного экстракта после сольвопроцесса (2) и отмытого 1-октанола (1)

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 ТМ был использован метод факторного планирования эксперимента и реализована дробная реплика полного факторного эксперимента 2^{5-1} .

Параметрами варьирования были выбраны следующие технологические параметры:

X_1 – температура процесса, t °С; X_2 – концентрация хлороводородной кислоты в 1-октанольном экстракте, C_{HCl} , г/л; X_3 – соотношение Т:V_ж; X_4 – продолжительность процессат, ч.

Нулевыми уровнями для каждого из факторов были определены следующие точки плана: X_1 – 45°С; X_2 – 105 г/л; X_3 – 1:6; X_4 – 1.75 ч.

Областью определения факторов были приняты следующие интервалы: X_1 – 30–60 °С; 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.

На основании полученных результатов были составлены уравнения регрессии, позволяющие оценить совокупное влияние параметров неводного разложения на степень извлечения металлов:

$$E_{Fe(III)}, \% = 88.094 + 0.774 \cdot t + 4.264 \cdot (C_{HCl}) + 6.089 \cdot (T:V_{ж}) - 0.746 \cdot \tau,$$

$$E_{Fe(II)}, \% = 63.745 - 0.010 \cdot t + 10.302 \cdot (C_{HCl}) + 19.520 \cdot (T:V_{ж}) - 1.635 \cdot \tau,$$

$$E_V, \% = 59.825 + 1.953 \cdot t + 9.573 \cdot (C_{HCl}) + 18.338 \cdot (T:V_{ж}) - 3.658 \cdot \tau,$$

$$E_{Ti}, \% = 3.476 - 0.091 \cdot t + 1.071 \cdot (C_{HCl}) + 2.374 \cdot (T:V_{ж}) + 0.166 \cdot \tau.$$

Сделан вывод о том, что основными параметрами, влияющими на разложение ТМ в неводной среде на основе алифатических спиртов и хлороводородной кислоты, являются: концентрация последней в органическом растворителе и соотношение фаз (расход

органического растворителя), которые определяют селективность процесса и общую эффективность разложения.

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 результате были получены продукты, состав которых представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Состав продуктов от неводного разложения ТМ

Продукт	Масса, г, объем, мл	Содержание, мас. % или г/л			
		Извлечение, %			
		TiO ₂	SiO ₂	Fe ₃ O ₄	V ₂ O ₅
Исходный ТМ	70	16.7	11.03	64.33	0.41
Осадок	20.6	51.8 / 91.4	37.5 / 99.9	4.85 / 2.4	0.12 / 9.2
Экстракт	475	1.90 / 7.9	–	88.02 / 92.8	0.54 / 88.5
Рафинат	15	5.34 / 0.7	–	146.64 / 4.9	0.45 / 2.3

Промывка полученного экстракта водой при $V_0:V_B = 10:1$ позволила снизить содержание примесей почти в 50 раз. Процесс реэкстракции железа из 1-октанольного экстракта протекает эффективно за 2-3 ступени при $V_0:V_B = 3:1$. Содержание примесей в конечном реэкстракте находится на уровне 10^{-2} – 10^{-3} г/л. Раствор хлорида Fe³⁺ упаривают с выделением осадка FeCl₂, который подвергается пиролизу с получением регенерированной соляной кислоты и оксида железа состава, мас. %: 99.9 Fe₂O₃.

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: 43.1 FeO, 8.31 TiO₂, 2.4 V₂O₅. После обработки раствора аммиаком концентрацией 120 г/л при pH 2.4–2.8 получен осадок оксохлоридов и гидроксидов титана и ванадия и раствора FeCl₂. Состав титанованадиевого продукта после промывки и прокаливания при температуре 750–800 °С, мас. %: 81.74 TiO₂, 12.5–16.0 V₂O₅. Раствор хлорида Fe²⁺ упаривается с выделением осадка FeCl₂, который подвергается пиролизу с получением регенерированной соляной кислоты и оксида железа состава, мас. %: 99.2 Fe₂O₃; 0.04 V₂O₅.

Проведено определение 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 °С)

водой при $T:V_{\text{ж}} = 1:10$, промывка осадка на фильтре легколетучим органическим растворителем (ацетон, этиловый спирт), глубокий отжим осадка путем центрифугирования, а также пропаривание осадка пароводяной смесью (таблица 7).

Таблица 7 – Оценка потерь 1-октанола при неводном разложении ТМ

Обработка твердой фазы	Содержание неводного растворителя	
	кг/т осадка	снижение потерь, раз
Фильтрация	32	1
Репульпация горячей водой	23	1.4
Центрифугирование	15	8.8
Промывка легколетучим растворителем		
	ацетон	2.5
	спирт	1.4
Пропаривание	0.15	210

Наиболее эффективным оказался метод обработки твердого остатка пароводяной смесью, позволяющий на 2 порядка снизить концентрацию неводного растворителя в остатке после сольвопроцесса. При этом выделенный и сконденсированный неводный растворитель может быть использован повторно в технологическом цикле.

По результатам проведенных исследований были определены основные параметры и показатели технологических операций, составы конечных и промежуточных продуктов, разработана и предложена принципиальная технологическая схема сольвометаллургического передела ТМ, изображенная на рисунке 11. По предложенному способу достигается высокая степень разложения и разделения целевых компонентов ТМ. Сквозное извлечение железа, ванадия, титана и кремния в конечные продукты составляет 97.6, 91.4, 90.8 и 99.9 % соответственно. Произведен расчет материального потока (на 1000 кг ТМ) с учетом использования основных оборотных водных и органических растворов. Показано, что при переработке 1000 кг ТМ может быть получено 3 продукта в виде: триоксида железа (99.7 мас. % Fe_2O_3) – 667 кг; Ti-Si-концентрата (52 мас. % TiO_2 , 38 мас. % SiO_2) – 294 кг и титанованадиевого концентрата (81.7 мас. % TiO_2 , 12.5–16.0 мас. % V_2O_5) – 16 кг. Сквозное извлечение железа, ванадия, титана и кремния в конечные продукты при переработке ТМ по предложенной схеме составляет, %: 98, 92, 91 и 99 соответственно.

Разработанная технологическая схема включает в себя следующие основные операции:

- насыщение экстрагента хлороводородной кислотой на экстракционном каскаде;
- разложение ТМ в среде неводного растворителя при температуре 35 °С в течение 1.5 ч;

- разделение пульпы на твердую и жидкие фазы с получением титанокремниевых осадков, который может быть использован при получении продуктов на основе титана;
- разделение водной фазы (рафината) и экстракта;
- промывка от примесей Fe-содержащего экстракта и реэкстракция железа;
- осаждение титана и ванадия из промывного раствора и рафината с получением титанованадиевого 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;
- 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 железистого пигмента.

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

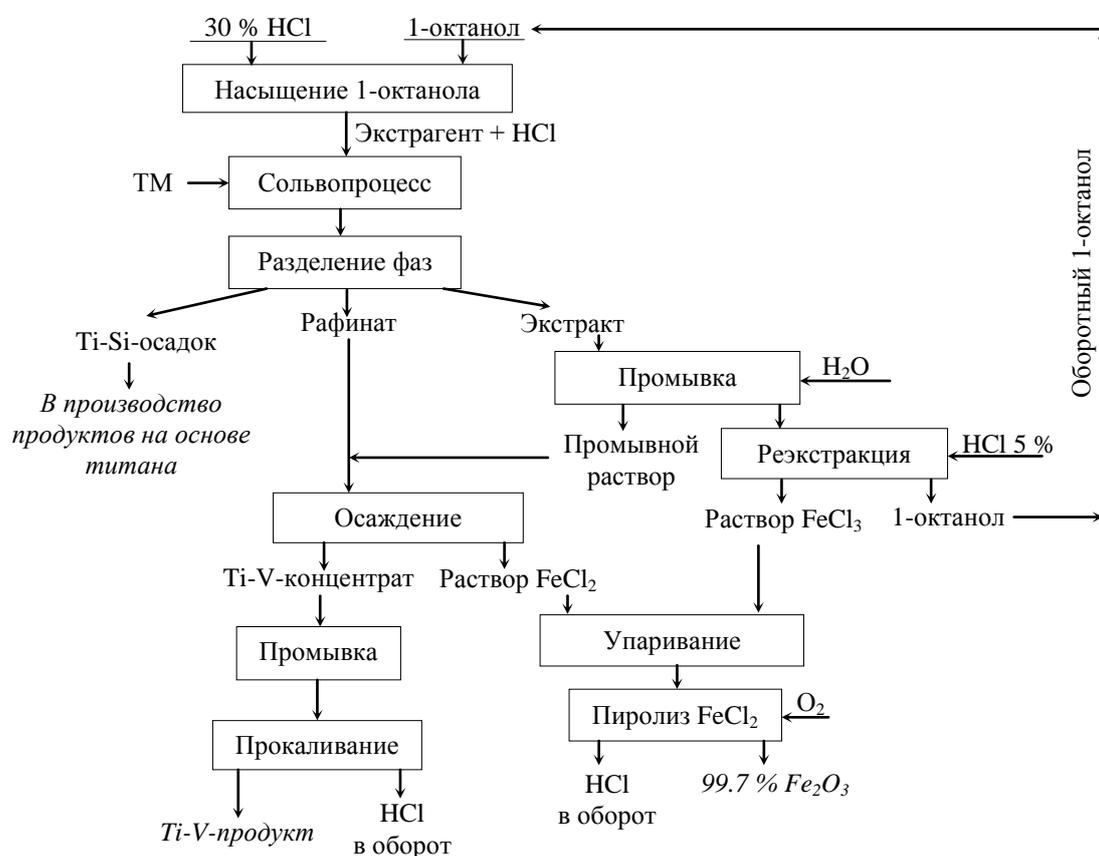


Рисунок 11 – Принципиальная схема сольвометаллургического передела ТМ с использованием 1-октанольного хлороводородного экстракта

ВЫВОДЫ

1. Получены количественные данные по распределению хлороводородной, серной и фосфорной кислот в системах $RON - MK (HCl; H_2SO_4; H_3PO_4) - H_2O$ в широком диапазоне концентраций кислот для алифатических спиртов гомологического ряда RON ($R = C_5-C_{10}$) 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 активация 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: $35\text{ }^\circ\text{C}$, $T:V_{\text{ж}} = 1:8$, $C_{\text{HCl}} = 3.5$ 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.

Основные положения диссертации отражены в публикациях:

1. 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.
2. Пат. 2394926 РФ, МПК⁶ С 22 В 1/36, С 25 В 310. Способ переработки титаномагнетитового концентрата / Седнева Т. А., Локшин Э. Ф., Громов П. Б., Копкова Е. К., **Щелокова Е. А.** № 2009107802/02; опубл. 04.03.09.
3. Громов, П. Б. Плотность, вязкость и удельная электропроводность хлороводородных экстрактов высокомолекулярных одноатомных алифатических спиртов в экстракционной системе HCl – спирт (C₅–C₁₀) – вода при 20 °С / П. Б. Громов, Е. К. Копкова, **Е. А. Щелокова** // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54, № 10. С. 45–49.
4. Копкова, Е. К. Разложение ванадийсодержащего титаномагнетита 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.
5. **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.
6. 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.
7. Копкова, Е. К. Взаимодействие хибинского титаномагнетитового 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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, Г. И. Кадырова // Теоретические основы химической технологии. 2014. Т. 48, № 2. С. 228.

11. Копкова, Е. К. Processing of titanomagnetite concentrate with a hydrochloric extract of n-octanol / Е. К. Копкова, **Е. А. Shchelokova**, Р. В. Gromov // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 156. P. 21–27.
12. 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) (Верхняя Пышма, 19–24 сент. 2011 г.): тез. докл. в 3 т. Т.3. Верхняя Пышма, 2011. С. 25.
13. **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: тез. докл. в 4 т. Т.3. Волгоград: ИУНЛ ВолгТГУ, 2011. С. 516.
14. **Щелокова, Е. А.** Экстракция минеральных кислот из водных растворов высокомолекулярными одноатомными алифатическими спиртами // XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов» (Москва, 16–19 сентября 2014 г.). М., 2014. С. 486–487.