

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
(ФИЦ КНЦ РАН)

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И.В. ТАНАНАЕВА
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)



На правах рукописи

Соколов Артем Юрьевич

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

Специальность 2.6.2 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

*Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук*

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
доцент
Касиков А.Г.

Апатиты
2023

Содержание

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	15
1.1 Очистка растворов от железа	15
1.1.1 Гидролитическое осаждение.....	15
1.1.2 Сорбция	16
1.1.3 Экстракция.....	18
1.1.3.1 Экстракция железа катионообменными экстрагентами	18
1.1.3.2 Экстракция железа анионообменными экстрагентами.....	21
1.1.3.3 Экстракция железа нейтральными экстрагентами и их смесями ..	24
1.2 Промышленные методы железоочистки хлоридных растворов	31
Выводы главы 1	37
2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	38
2.1 Используемые реактивы.....	38
2.2 Методика экспериментов	39
2.2.1 Жидкостная экстракция.....	39
2.2.2 Получение Fe_2O_3 и NiFe_2O_4	41
2.2.3 Методы химического и физико-химического анализа.....	42
2.3 Методика расчета количественных параметров экстракции.....	43
3 ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ АЛИФАТИЧЕСКИМИ КЕТОНАМИ, СПИРТАМИ И ИХ СМЕСЯМИ	45
3.1 Экстракция железа(III) алифатическими кетонами.....	45
3.1.1 Экстракция Fe(III) из раствора соляной кислоты октаном-2	46
3.1.2 Экстракция Fe(III) из солянокислого раствора ундеканом-2	51
3.2 Экстракция железа(III) смесями на основе спиртов.....	52
3.2.1 Извлечение Fe(III) алифатическими спиртами в присутствии инертных разбавителей	52

3.2.2 Физико-химическое обоснование экстракции Fe(III) смесями спиртов и кетонов	56
3.2.3 ИК-спектрометрическое исследование экстрагентов и экстрактов на их основе	62
3.3 Влияние высаливателей на экстракцию железа(III)	66
3.3.1 Одновалентные высаливатели	66
3.3.2 Двухвалентные высаливатели	69
3.3.3 Трехвалентные высаливатели	72
Выводы главы 3	75
4 ЭКСТРАКЦИЯ ЖЕЛЕЗА(III) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ	77
4.1 Экстракция железа(III) из хлоридных алюминатных растворов	77
4.2 Извлечение железа(III) из солянокислых растворов выщелачивания железистых отходов	83
4.2.1 Выделение Fe(III) из раствора выщелачивания металлургического шлака	83
4.2.1.1 Окисление с извлечением железа в растворе выщелачивания металлургического шлака	83
4.2.1.2 Экстракция Fe(III) из раствора выщелачивания шлака	88
4.2.2 Получение Fe ₂ O ₃ и NiFe ₂ O ₄ из растворов выщелачивания остатков дожига синтеза карбонильного никеля	90
Выводы главы 4	95
5 ЭКСТРАКЦИЯ ЖЕЛЕЗА(III) ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА	97
5.1 Извлечение железа(III) из раствора гидрохлоридного выщелачивания никелевого порошка трубчатых печей смесью C ₈ +C ₁₀ (70%) + ундеканон-2 (30%)	101
5.2 Разработка технологии экстракции железа(III) ундеканон-2 из раствора гидрохлорирования магнитной фракции медно-никелевого фاینштейна ...	106
5.2.1 Получение данных для технологической схемы	106

5.2.2 Разработка исходных данных для организации извлечения железа(III) и оценка эффективности технологии	110
Выводы главы 5	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	118
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	120
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт о результатах укрупненных лабораторный испытаний процесса экстракции железа из хлоридных никелевых растворов	144
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Баланс основных металлов и хлора по переделу получения раствора хлорного железа	149
ПРИЛОЖЕНИЕ В Схема передела экстракции железа(III) с получением раствора FeCl ₃ и перечень оборудования к ней	150
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Титульный лист технологического регламента на проектирование производства товарного хлорного железа	152
ПРИЛОЖЕНИЕ Д Акт о результатах испытаний хлорного железа в составе цементного раствора.....	153

Список сокращений и условных обозначений

Д2ЭГДТФК – ди-2-этилгексилдитиофосфорная кислота

Д2ЭГФК – ди-2-этилгексилфосфорная кислота

М2ЭГФК – моно-2-этилгексилфосфорная кислота

МИБК – метилизобутилкетон

НПТП – никелевый порошок трубчатых печей

ТБФ – три-н-бутилфосфат

ТОА – триоктиламин

ТХУ – тетрахлоруглерод

ЧАО – четвертичные аммониевые основания

Alamine 336 – смесь триоктил- и тридециламина

Aliquat 336 – смесь триоктил- и тридециламмониевых оснований

C₈+C₁₀ – промышленная смесь октанола-1 и деканола-1

Суанех 272 – 2,4,4-триметилпентилфосфорная кислота

Суанех 921 – три-н-октилфосфиноксид (ТОФО)

Суанех 923 – смесь триоктил- и тригексилфосфиноксидов

DZ988N – смесь 5-нонилсолицилальдоксима и 2-гидрокси-5-нонилацетофеноноксима

МОС-55 – экстрагент на основе 5-додецилсалицилальдоксима

N₁₉₂₃ – экстрагент с общей формулой (C_nH_{2n+1})₂CHNH₂ (n = 9-11)

РС-88А – 2-этилгексил-2-этилгексилфосфат

Primene 81R – 8,8-диметилнониламид

T2EHDGA – N,N,N',N'-тетра-2-этилгексилдигликолиамид

TBDGA – N,N,N',N'-тетрабутил-3-окси-глутарамид

TBMA – N,N,N',N'-тетрабутилмалонамид

TBSA – N,N,N',N'-тетрабутилсукцинамид

О:В – соотношение объема органической фазы к водной

C – концентрация

D – коэффициент распределения

E – степень извлечения

R – коэффициент синергизма

t – температура

V – объем

τ – время

Введение

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 чистых железосодержащих соединений.

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 деканола-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 файнштейна 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 спектromетрии, масс-спектриметрии, хромато-масс-спектриметрии, 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.

1 Литературный обзор

1.1 Очистка растворов от железа

Железо является загрязняющим элементом при получении цветных металлов, поэтому его удаление из растворов является обязательной операцией. Существует несколько способов железоочистки.

1.1.1 Гидролитическое осаждение

Метод гидролитического осаждения железа(III) является наиболее распространенным для очистки растворов в цветной металлургии. Например, при электрорафинировании черновых никелевых анодов, полученных в ходе переработки сульфидных медно-никелевых концентратов, загрязненный анолит очищают от железа окислением Fe(II) до Fe(III) хлором или воздухом с последующим гидролитическим осаждением [1].

Аналогичным методом происходит удаление железа(III) в ходе переработки окисленных никелевых руд Урала. По окончании выщелачивания проводят гидролитическое осаждение железа и алюминия при значениях pH 3,5-4,5 с последующей фильтрацией железистого кека [2].

Существуют две технологии железоочистки цинковых растворов – гетитная и ярозитная. При применении гетитной технологии железо осаждается в виде FeOОН. Данный метод обладает рядом преимуществ: низкая себестоимость реагентов-осадителей (сырой цинковый концентрат, огарок, отработанный электролит, воздух) и высокая скорость фильтрации гетитного остатка.

При использовании ярозитной технологии в раствор вводится сода, поташ или аммиачная вода, в зависимости от того, какой ярозит необходимо получить ($\text{Me}_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-4Fe(OH)}_3$, где $\text{Me} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$). При осаждении ярозита происходит очистка раствора от многих примесей, есть возможность регулировать баланс растворов по сульфат-иону и по ионам Na^+

и K^+ [3]. Кроме того, для осаждения железа из сульфатных цинковых растворов используют гематит в качестве осадителя [4].

Известен способ гидролитической очистки никелевых растворов от железа и других примесей с использованием в качестве осадителей растворов $NaOH$, NH_4OH и Na_2CO_3 . Среди представленных реагентов наилучшие показатели по удалению $Fe(III)$ из раствора получены при использовании карбоната натрия [5]. Кроме того, данный метод применим для обезжелезивания питьевой воды.

Гидролитический способ удаления железа из сульфатных растворов показан на примере его осаждения из рафината после экстракции рения, в ходе которого в железистый кек переходит мышьяк, сурьма, алюминий и кремний, в то время как раствор, содержащий медь, кадмий и цинк, отправляют на дальнейшую переработку с целью извлечения цветных металлов [6].

Для удаления $Fe(III)$ существует также безреагентный метод, при котором происходит окисление железа(II) в железо(III) в ходе реакции с кислородом воздуха с последующим осаждением гидроксида железа(III) [7].

1.1.2 Сорбция

Сорбционные методы извлечения железа(III) не нашли широкого применения в промышленности, но ведутся исследования по изучению и развитию данного метода. Так, для очистки растворов медного производства от $Fe(III)$, опробованы иониты Purolite D5140 и S957 [8]. В результате степень извлечения железа катионитом S957 при Т:Ж=1:10 составила 75%, а степень десорбции – 92%.

Изучена возможность сорбционного извлечения и разделения $Zn(II)$, $Fe(III)$ и $In(III)$ из сернокислых растворов ионообменными смолами Purolite S955, Lewatit TP260, Lewatit TP272. Установлено, что извлечение металлов в фазу сорбента при их одинаковой концентрации составляет, %: In и Fe – 88-99%, Zn – 2-87%, что говорит о возможности отделения цинка от железа и

индия, но при этом разделить Fe и In после сорбции не представляется возможным [9]. Показана эффективность сорбционного извлечения железа(III) из хлоридных многокомпонентных растворов производной салициловой кислоты привитой к кремнезему при значениях pH, близких к гидролизу Fe(III) [10].

Наибольшее распространение сорбционный метод извлечения железа получил для очистки сточных вод. Авторы [11] изучали возможность очистки питьевой воды от железа(III) неорганическим сорбентом на основе диоксида кремния, углерода и серебра.

Установлено, что в качестве сорбента для удаления железа из природных вод перспективно использование глауконита уральского месторождения. При этом для достижения максимальной полной динамической обменной емкости сорбента необходима его модификация смесью KMnO_4 и MnCl_2 [12].

С недавнего времени началось активное изучение природных компонентов в качестве сорбентов для очистки промышленных сточных вод от ионов трехвалентного железа. Изучалась возможность сорбционной очистки модельных водных растворов от Fe(III), Pb(II), Cd(II), Cu(II) с использованием в качестве сорбента рисовой шелухи, подверженной предварительной термообработке. Показано, что при предварительном прокаливании при температуре 600 °C наблюдается наибольшая сорбционная емкость для железа, составляющая 40,04 мг/г [13]. Также установлено, что перспективными природными сорбентами для железа являются каолинит и монтмориллонит [14, 15].

Стоит отметить, что сорбционные методы очистки растворов от железа являются эффективными лишь в случае малой концентрации Fe(III) в растворе, что говорит об ограниченной возможности их применения.

1.1.3 Экстракция

В настоящий момент широко изучаются способы очистки растворов от железа как посредством промышленных экстрагентов, так и специально синтезированных соединений.

1.1.3.1 Экстракция железа катионообменными экстрагентами

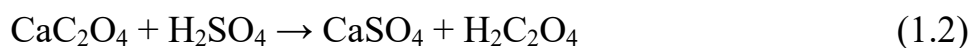
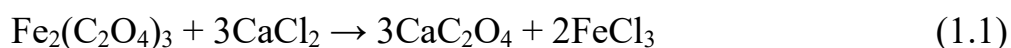
Д2ЭГФК является одним из наиболее распространенных экстрагентов для извлечения железа(III), подробно изучена кинетика его экстракции [16]. Однако чистая Д2ЭГФК (без модификатора) плохо извлекает железо(III) из сульфатных растворов [17], на основании чего предложена схема экстракционного извлечения титана из раствора выщелачивания ильменита серной кислотой. Согласно результатам исследований титан полностью переходит в органическую фазу, а железо(III) соэкстрагируется не более чем на 15% [18].

Однако экстракционная способность Д2ЭГФК возрастает при добавлении модификаторов – аминов типа NRH_2 и триалкилфосфиноксидов. Также показано, что амины являются эффективными модификаторами лишь при pH раствора более 1. При pH менее 0,8 не наблюдается повышения степени извлечения железа по сравнению с чистой Д2ЭГФК [19, 20]. При использовании смеси Д2ЭГФК и амина N235 также наблюдается синергетический эффект при извлечении железа(III), максимум которого достигается при значении $\text{pH} = 1,8$ [21]. В качестве модификаторов для увеличения экстракционной способности Д2ЭГФК по отношению к железу(III) возможно применение и нейтральных экстрагентов, например, ТБФ [22].

При использовании Д2ЭГФК в качестве экстрагента необходимо учитывать затрудненную реэкстракцию. Так, например, невозможна количественная реэкстракция железа H_2SO_4 различных концентраций, в связи с чем к ней необходимо добавлять H_2SO_3 или Na_2SO_3 [23]. Более эффективным реагентом для удаления железа из фазы Д2ЭГФК является HCl

[24]. Hirato и соавт. установили, что для удаления железа(III) из фазы чистой Д2ЭГФК предпочтительнее использовать HCl концентрацией 6 моль/л, в то время как для реэкстракции из смеси 10% Д2ЭГФК и 20% ТБФ оптимальной является концентрация HCl 2 моль/л [25]. Также улучшению реэкстракции способствует использование в качестве реэкстрагента смеси соляной кислоты и хлорида натрия [26].

Показана эффективность щавелевой кислоты для реэкстракции железа(III) из органической фазы, содержащей 1,5 моль/л Д2ЭГФК и 0,2 моль/л ТБФ [27]. Предложен способ регенерации $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, заключающийся в осаждении оксалата кальция с последующим переводом его в сульфат (уравнения 1.1 и 1.2 соответственно) [28]:



Опробованы неклассические способы реэкстракции. Известен способ гальванической реэкстракции железа, однако, по сравнению с классическими реагентными методами, процесс более длительный и менее эффективный [29]. Lupi и соавт. изучили восстановительную реэкстракцию в вакууме серной кислотой концентрацией 0,05 моль/л, однако для достижения максимального извлечения железа из органической фазы процесс вели в течение часа со стехиометрическим избытком цинка 300% и при давлении 60-80 кПа [30], что в значительной степени понизило технологичность способа.

Наличие в технической Д2ЭГФК примесей М2ЭГФК создает синергетический эффект, и техническая кислота проявляет повышенную экстракционную способность по отношению к железу при экстракции из серноокислых растворов, что позволило использовать ее для извлечения Fe(III) из электролитов медного производства Кольской ГМК [31].

При замене 2-этилгексил-радикала в Д2ЭГФК на 2,4,4-триметилпентил-радикал извлечение железа(III) из сульфатных растворов при pH = 1-2 практически не меняется и составляет более 80% [32]. Также

высокой экстракционной способностью по отношению к железу(III) обладает и моно-2-этилгексилловый эфир 2-этилгексилфосфорной кислоты [33].

Несмотря на то, что Д2ЭГФК зачастую используют для экстракции железа из сульфатных растворов, показана возможность его эффективного удаления из фосфатно-хлоридного раствора при концентрации Д2ЭГФК в керосине 1,5 моль/л и концентрации железа(III) в водной фазе 0,03 моль/л [34]. Так, степень извлечения железа 10%-ным раствором Д2ЭГФК в керосине возрастает с увеличением pH [35].

Установлена возможность извлечения железа и кобальта из раствора сульфата никеля 20%-ным раствором Cyanex 272 в Shelsol D70, предварительно насыщенным никелем. Показано, что степень извлечения железа и кобальта составила более 70% при времени контакта фаз 5 минут. По мере увеличения времени контакта фаз возрастает и степень извлечения указанных металлов. К тому же никель, которым была насыщена органическая фаза, переходит в рафинат, обогащая его [36]. При использовании керосина в качестве разбавителя установлено, что для полной реэкстракции 2,21 г/л Fe^{3+} необходимо 3 ступени при соотношении О:В = 1:1. В качестве реэкстрагента наиболее эффективным является раствор серной кислоты концентрацией 0,5 моль/л. Азотная и соляная кислоты оказались менее эффективны [37]. Также известно о синергетическом эффекте смесей Kelex 100 (экстрагент на основе хинолина) с Д2ЭГФК, Cyanex 272 и PC-88A [38].

Для очистки растворов чанового бактериально-химического выщелачивания кобальтовых медно-никелевых руд от железа(II) изучались экстракционные смеси на основе неodeкановой и олеиновой кислот из сульфатных растворов. В результате установлена возможность удаления железа из водной фазы с сохранением в рафинате большей части никеля и кобальта [39]. Помимо этого, установлена возможность эффективного извлечения Fe(III) из хлоридного раствора карбоновой кислотой Versatic 10 при pH = 2 [40].

К катионообменным экстрагентам также относятся и хелатные экстрагенты, отличающиеся высокой эффективностью при извлечении железа(III) из сульфатных растворов. Так, например, 4-изопропилтрополон эффективно извлекает железо(III) из солянокислых растворов при концентрации HCl не более 1 моль/л [41], а 1,1,1-трифторопентадион-2,4 – из растворов перхлората натрия [42]. Альдоксим МОС-55 является эффективным реагентом для экстракции железа(III) из водных сульфатных растворов при pH выше 1, при этом железо экстрагируется в виде комплексов FeR_3 и FeOHR_2 по катионообменному механизму [43]. Однако железо практически не извлекается экстрагентом DZ988N в алифатическом разбавителе [44].

Наиболее распространенными оксимными экстрагентами являются экстрагенты марки LIX [45, 46]. Показано, что введение сульфат-иона в виде сульфата натрия подавляет экстракцию железа экстрагентом LIX 64N: так, максимальное значение степени извлечения превышает 80% при pH = 1,8 в отсутствии сульфат-иона, в то время как при введении 0,6 моль/л SO_4^{2-} максимальная степень извлечения составляет менее 50% и достигается при pH = 2,2. Однако увеличение температуры не оказывает влияния на степень извлечения железа(III) [45]. Zhang и соавторы изучали возможность разделения молибдена и ванадия от примесных компонентов, в том числе и железа, из сульфатных растворов 20%-ным раствором LIX 63 в керосине. Установлено, что максимальная степень извлечения железа не достигает 40% при оптимальном значении pH в изученных условиях [46].

1.1.3.2 Экстракция железа анионообменными экстрагентами

Анионообменные экстрагенты на основе аминов являются эффективными реагентами для извлечения железа из сернокислых растворов. Уже в 60-е годы было установлено, что железо(III) экстрагируется ди-3,5,5-триметилгексиламином в виде анионного комплекса с образованием соединения $(\text{R}_2\text{NH}_2)_2\text{FeOH}(\text{SO}_4)_2$, где R – 3,5,5-триметилгексил [47, 48].

Также предположено строение комплексного соединения, образующегося при экстракции железа из раствора серной кислоты 3,5,5-тригексиламином [49]. Установлен состав синергетической смеси ТОА и ТБФ для извлечения железа(III) из сульфатных сточных вод и отработанной серной кислоты [50]; изучена кинетика экстракции Fe(III) первичным амином N₁₉₂₃ и ТБФ [51].

Изучалась возможность экстракции железа(III) из сернокислых растворов промышленным амином Primene 81R в керосине. Во избежание образования третьей фазы при экстракции и реэкстракции использовались алифатические спирты в качестве модификатора. При изучении влияния спиртов в качестве модификатора на экстракционную способность экстрагента установлено, что наибольшее извлечение в органическую фазу достигается при использовании деканола-1. С уменьшением длины углеродной цепи усиливается подавление экстракции железа(III). Известно, что модификатор зачастую подавляет экстракцию металлов, однако в данном случае обнаружено, что при введении малых концентраций спирта (до 15%) увеличивается и экстракционная способность органической фазы [52].

Так же показано влияние состава разбавителя на экстракционное извлечение железа(III) из раствора сульфата алюминия (табл. 1.1).

Установлено, что железо наиболее полно извлекается в присутствии ароматических разбавителей. Использование спиртов в качестве разбавителей является нецелесообразным в связи с их низкой эффективностью [53]. Кроме того, ароматические амины практически полностью извлекают микроколичества железа(III) из сернокислых растворов с pH = 1-2 [54]. На основе данных по экстракции железа(III) аминами из сульфатных растворов предложен способ экстракционной очистки промышленных слабокислых сточных вод, заключающийся в совместной экстракции железа(III) и серной кислоты ТОА с последующим их разделением на стадии реэкстракции [52].

Таблица 1.1. Влияние разбавителя на экстракцию Fe(III) Primene 81R из раствора $Al_2(SO_4)_3$. C(Ме), г/л: Al – 45, Fe – 15. C(амин) = 0,203 моль/л

Разбавитель	Доля ароматических соединений, %	C(Fe) в о.ф., г/л	D(Fe)	D(Al)	$\beta(Fe/Al)$
Бензол	100	10,97	2,73	$11,2 \cdot 10^{-3}$	244
Толуол	100	10,79	2,57	$12,1 \cdot 10^{-3}$	212
ТХУ	0	10,75	2,53	$2,45 \cdot 10^{-3}$	1033
Solvesso-150	99	10,45	2,30	$8,74 \cdot 10^{-3}$	263
Керосин	20	10,02	2,01	$7,16 \cdot 10^{-3}$	281
Escaid-110	0,3	10,13	2,08	$6,26 \cdot 10^{-3}$	332
Escaid-100	20	9,98	1,99	$6,49 \cdot 10^{-3}$	307
Нитробензол	100	10,56	2,38	$2,67 \cdot 10^{-3}$	891
Escaid-120	0,3	9,81	1,89	$5,14 \cdot 10^{-3}$	368
Хлороформ	0	9,64	1,80	$2,00 \cdot 10^{-3}$	900
Деканол-1	0	7,41	0,98	$4,24 \cdot 10^{-3}$	231
Октанол-1	0	6,89	0,85	$2,67 \cdot 10^{-3}$	318
Гексанол-1	0	6,01	0,67	$3,57 \cdot 10^{-3}$	188
Бутанол-1	0	4,86	0,48	$2,23 \cdot 10^{-3}$	215
Изобутанол	0	5,51	0,58	$1,78 \cdot 10^{-3}$	326

Немаловажным классом соединений для экстракции железа являются и ЧАО, которые получают кватернизацией третичных аминов, в частности экстрагенты серии Aliquat. Поскольку кватернизованный амин всегда положительно заряжен, анионная экстракция ЧАО не зависит от pH, как это происходит с третичными аминами. В результате некоторые основные растворы для выщелачивания металлов могут быть успешно обработаны реагентами типа Aliquat без корректировки pH. Основной недостаток использования данных реагентов заключается в том, что эти реагенты не депротонируют, поэтому реэкстракцию провести сложнее, чем с соответствующими аминами [55].

Экстрагент Aliquat 336 опробован для извлечения Fe(III) из хлоридного раствора после выщелачивания железа из бедных железных руд [56]. В качестве растворителя использовали очищенный керосин, в качестве модификатора – 30%-ный нонилфенол. Установлена зависимость степени извлечения железа(III) от концентрации HCl, H^+ , Cl^- .

Также установлено влияние натриевых высаливателей (Na_2SO_4 , NaCl , NaNO_3 , $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) на степень извлечения Fe(III) . С увеличением концентрации любой из исследуемых солей, возрастает и извлечение, которое максимально при использовании NaCl , а минимально в присутствии $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Резэкстракцию железа из органической фазы, содержащей 0,338 моль/л Fe(III) , проводили дистиллированной водой при соотношении $\text{O:B}=2:1$ и за три ступени резэкстракции достигли степени извлечения железа из органической фазы на 99,98% [57]. Также для эффективной резэкстракции целесообразно применять раствор Na_2SO_3 концентрацией 0,8 моль/л, посредством которого возможно удаление 95% Fe из органической фазы при его концентрации в экстракте 70 г/л [58]. Помимо этого показана возможность разделения железа(III) и марганца(II) из хлоридного раствора экстрагентом Aliquat 336 при концентрации $\text{HCl} = 2$ моль/л [59].

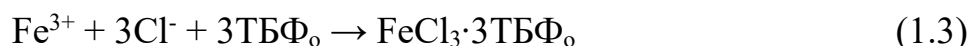
Nasu и соавт. изучалась экстракция железа(II) и железа(III) ионами тетрабутиламмония в хлороформе из тиоционатных сред. Показано, что увеличение концентрации экстрагента ведет к росту извлечения как Fe(III) , так и Fe(II) [60]. При экстракции тартратных комплексов железа(III) хлоридом метил-триоктиламмония установлено, что с ростом pH от 6 до 12 уменьшается доля тартрат-иона в извлекаемом комплексе в органической фазе с увеличением доли гидроксил-иона [61].

1.1.3.3 Экстракция железа нейтральными экстрагентами и их смесями

ТБФ – один из первых изученных экстрагентов, в котором основным элементом является фосфор. На сегодняшний день является наиболее широко применяемым экстрагентом. Его используют для извлечения урана и плутония, разделения редкоземельных элементов (США и Франция), извлечения высокочистого циркония из смеси с гафнием (США и Канада),

выделения платины (Канада), выделения и разделения иридия от родия (Западная Германия), извлечения иридия (ЮАР) и др. [55].

Известно, что ТБФ практически не экстрагирует железо(II) [62], однако он является эффективным экстрагентом для извлечения железа(III) [63-71]. Хорошо изучено равновесие системы FeCl_3 – ТБФ. Ниже приведены реакции, отображающие механизм жидкостной экстракции FeCl_3 трибутилфосфатом из хлоридных растворов (уравнения 1.3 и 1.4):



Уравнение (1.4) описывает жидкостную экстракцию при значении концентрации соляной кислоты 6-9 моль/л. При концентрации соляной кислоты менее 6 моль/л экстракция описывается уравнением (1.3) [64].

Также изучалась экстракция железа и дибутилбутилфосфонатом [70], однако, несмотря на его большую эффективность по сравнению с ТБФ, он не нашел широкого применения.

В работе [72] для экстракции железа применяли экстрагенты класса Суанех. Проведен сравнительный анализ экстракции Fe(III) из хлоридных растворов выщелачивания экстрагентами Суанех 921, Суанех 923 и ТБФ. В качестве растворителя использовали дистиллированный керосин, а в качестве модификатора – 2-этилгексанол-1.

Установлено влияние концентрации HCl , H^+ , Cl^- и экстрагента на степень извлечения железа. При увеличении концентрации HCl от 0,78 до 9,29 моль/л степень извлечения возрастает от 49,8 до 99,8% для Суанех 921, от 54,1 до 99,9% для Суанех 923 и от 13,6 до 99,7% для ТБФ. С повышением концентрации Cl^- от 4,58 до 6,08 моль/л при $[\text{H}^+] = 4,58$ моль/л степень извлечения железа увеличилась от 64,7 до 84,9%, от 66,0 до 86,4% и от 7,9 до 44,1% с Суанех 921, Суанех 923 и ТБФ соответственно. При повышении концентрации экстрагента степень извлечения резко возрастает для Суанех 921 и Суанех 923, а для ТБФ увеличивается более плавно. При увеличении концентрации H^+ степень извлечения для ТБФ и Суанех 921 возрастает

незначительно, а для Cyanex 923 практически не изменяется; при этом извлечение Cyanex 923 выше, чем при экстракции иными исследуемыми реагентами. Таким образом, эффективность экстрагентов при экстракции железа(III) возрастает в ряду: ТБФ < Cyanex 921 < Cyanex 923.

Несмотря на то, что Cyanex 921 проявляет высокую экстракционную способность по отношению к цинку(II) и железу(III) при извлечении из солянокислых растворов [73], разработана технологическая схема по разделению Zn(II), Fe(II) и Fe(III) с использованием ТБФ и Cyanex 921 в керосине [74], установлена возможность разделения железа(III) и титана(IV) за счет экстракции железа из водной фазы при концентрации HCl = 4-6 моль/л [75]. Также эффективное экстракционное разделение Fe(III) от Pb(II) и Zn(II) посредством Cyanex 921 возможно из глубокого эвтектического растворителя – эталина – смеси хлорида холина и этиленгликоля в молярном соотношении 1:1. Степень извлечения железа достигает 95%, цинка – 4,3, а свинец не переходит в фазу экстрагента [76].

При экстракции Fe(III) смесями на основе ТОФО и ТБФ из раствора солянокислотного выщелачивания железной руды из резэкстрактов получены магнитные нанопорошки, размер которых составил 10-18 нм при резэкстракции железа(III) из ТБФ и 26-42 нм – из ТОФО [77]. Также показано, что с целью повышения экстракционной способности ТОФО в качестве разбавителей рекомендовано использовать нейтральные экстрагенты, например, МИБК, а не керосин [78]. Исследована возможность экстракции Fe(III) из сернокислых растворов экстрагентом Cyanex 923 в керосине. Извлечение железа уменьшается с 89 до 36% с ростом его концентрации [79].

В последние годы наблюдается значительный интерес к использованию амидов в качестве перспективной альтернативы фосфорорганическим экстрагентам, так как по сравнению с фосфорсодержащими экстрагентами продукты радиолитической и гидролитической деградации амидов менее вредны для процесса разделения [80]. Причем амиды, как и ТБФ, экстрагируют металлы из растворов по сольватному механизму [81].

Для понимания взаимосвязи между химической структурой экстрагентов и экстракцией изучено извлечение Fe(III) из HCl амидами TBMA, TBDGA и TBSA. В качестве растворителя использовали толуол. Коэффициент распределения железа(III) экспоненциально увеличивается с ростом концентрации HCl для всех амидов. По увеличению экстракционной способности к железу(III) в исследуемом диапазоне концентраций HCl экстрагенты расположены в порядке: TBMA < TBSA < TBDGA [82].

Авторы [83] изучали экстракцию и реэкстракцию Fe(III) из соляной кислоты T2ENDGA в различных растворителях: толуол, н-гексан, н-октан, н-додекан. В работе показано, что экстракция Fe(III) возрастает с увеличением концентрации соляной кислоты. Кроме того, значение коэффициента распределения зависит от растворителя: он увеличивается в ряду толуол < н-гексан < н-октан < н-додекан.

Перспективными классами нейтральных экстрагентов являются также спирты и кетоны, извлекающие железо(III) по гидратно-сольватному механизму [84]. В работе [85] изучена экстракционная способность деканола-1 в керосине по отношению к Fe(III) из модельных растворов. Установлено влияние концентрации спирта, Cl⁻ и H⁺ на степень извлечения, а также изучена кинетика процесса экстракции. С ростом концентрации экстрагента, ионов водорода и хлора степень извлечения Fe(III) увеличивается. Степень извлечения железа(III) деканолом достигает 75% за 5 минут, дальнейшего возрастания извлечения с увеличением времени контакта фаз не наблюдается.

Изучена возможность экстракции Fe(III) и другими спиртами, а именно пентанолом-1, пентанолом-2, гептанолом-1, октанолом-1, ундеканолом-1, а также смесью октанола-1 и хлороформа. Степень извлечения Fe(III) растет с увеличением концентрации соляной кислоты и достигает максимального значения при C(HCl) ≥ 8 моль/л для всех экстрагентов. При этом зависимости извлечения Fe(III) имеют идентичный характер для всех

изучаемых спиртов, что свидетельствует об одинаковом механизме экстракции [86].

Чукреевым и соавт. изучена экстракция железа(III) из соляной кислоты ундеканолом-1. При концентрации $\text{HCl} > 4$ моль/л наблюдается уменьшение угла наклона зависимости LgD-C(HCl) , что авторы связывают как со строением комплексных соединений Fe(III) в солянокислых растворах, так и с экстракцией HCl в более концентрированных растворах кислоты, в результате чего наблюдается конкурирующая экстракция HCl и HFeCl_4 . Построена математическая модель экстракции железа(III) из солянокислых растворов более высокомолекулярным спиртом – ундеканолом-1, согласно которой железо(III) экстрагируется в форме сольватов $\text{H[FeCl}_4\text{]}\cdot\text{Ex}$ и $\text{H[FeCl}_4\text{]}\cdot 2\text{Ex}$ [87].

Изучена экстракция Fe(III) из растворов выщелачивания минерального сырья. Wang и соавт. предложили технологическую схему переработки ильменита, которая включает в себя экстракцию железа(III) из хлоридного титанового раствора октанолом-2 [88]. Показана возможность эффективного выделения Fe(III) из солянокислого раствора выщелачивания ильменитового концентрата за счет экстракции железа(III) октанолом-1, который, в отличие от ТБФ, не экстрагирует титан и ванадий в изучаемых условиях [89].

МИБК и ацетофенон являются эффективными экстрагентами по отношению к железу, которые позволяют получить растворы высокочистого хлорного железа [90-93], однако высокая температура вспышки и растворимость затрудняют их применение на практике. Показана возможность извлечения железа(III) аклиларилкетонами как из солянокислых, так и из сульфатных растворов [94]. Кроме того, для аналитических целей возможно применение 2-тиноил-3-фторацетона, который количественно экстрагирует железо(III) при $\text{pH} = 2$ [95].

Краун-эфирь давно известны как эффективные экстрагенты, в том числе и для железа(III) [96]. Изучена возможность экстракции Fe(III) из солянокислых растворов следующими краун-эфирями: дициклогексил-18-

краун-6, дибензо-18-краун-6, 18-краун-6, 15-краун-5 и 12-краун-4. В качестве растворителя краун-эфиров использовали хлороформ.

Обнаружено, что в ходе экстракции, которую проводили при концентрации HCl 10 моль/л и концентрации экстрагентов в хлороформе 0,05 моль/л, более 99% железа перешло в органическую фазу следующих краун-эфиров: дициклогексил-18-краун-6, дибензо-18-краун-6, 18-краун-6. Результаты экстракции эфирами 15-краун-5 и 12-краун-4 оказались неудовлетворительными. Реэкстракцию Fe(III) проводили раствором 0,1 моль/л HCl в течение 0,5-5 минут. Степень реэкстракции железа(III) – 95%.

Широко изучена возможность применения смеси различных экстрагентов для увеличения их экстракционной способности и селективности. Особенно это касается смесей на основе ТБФ [97-108]. Так, например, изучали экстракцию Fe(III) из хлоридных растворов смесью ТБФ и МИБК [97]. При экстракции железа индивидуальными МИБК и ТБФ степень извлечения составляла 72,0% и 95,7% соответственно. При добавлении ТБФ к кетону, содержание которого варьировалось от 20 до 90%, степень извлечения железа увеличилась с 74,8% до 94,1%. Синергетический коэффициент при этом повышался с ростом концентрацией ТБФ до 70 об.%, однако при более высокой концентрации ТБФ проявления синергизма не наблюдалось. При концентрации трибутилфосфата 70 об.% смесь ТБФ и МИБК проявляла максимальный эффект синергизма с синергетическим коэффициентом 2,23. Полученная смесь опробована для извлечения железа из многокомпонентного раствора. Экстракцию проводили при $\text{C(HCl)} = 5,27$ моль/л, $\text{O:B} = 1:1$ в течение 2 мин при $T = 25^\circ\text{C}$. Полученные результаты представлены в таблице 1.2. Очевидно, что селективность данной смеси к железу достаточно высока, наблюдается лишь соэкстракция небольшого количества ванадия, остальные же элементы не экстрагируются.

Авторами [100] изучено экстракционное извлечение железа(III) из сульфатных растворов смесью ТБФ и Cyanex 272 в растворителе Escaid 110 в процентном соотношении 30:30:40 соответственно. При экстракции

железа(III) на шести ступенях из раствора состава, г/л: Fe – 43,1, Zn – 13,6, Cu – 0,31; H₂SO₄ – 0,5 моль/л получен рафинат, содержащий 0,09 г/л Fe(III). Определен синергетический коэффициент смесей катионообменной Д2ЭГФК и нейтральных экстрагентов МИБК и ТБФ в керосине. Установлено, что наибольшим синергизмом обладает смесь Д2ЭГФК и МИБК в соотношении 3:2. Изучен механизм экстракции железа(III) данными смесями реагентов различных классов [101]. При использовании смеси ТОА и деканола-2 с концентрацией 0,16 и 0,86 моль/л соответственно, железо(III) при экстракции из HCl концентрацией 8 моль/л образует комплексное соединение вида HFeCl₄·ТОА·деканол-2, который разрушается при контакте с растворами соляной кислоты малой концентрации, в результате чего происходит резэкстракция [107]. Показано, что использование в качестве разбавителей для ТБФ алифатических кетонов и ацетофенона приводит к значительному улучшению совместной экстракции железа(III) и лития по сравнению с применением керосина в качестве разбавителя [108].

Таблица 1.2. Экстракция железа и других катионов из хлоридного раствора выщелачивания с высокой кислотностью

Компонент	C _{исх.} , г/л	C _{раф.} , г/л	E, %
Fe	37,87	5,03	86,7
Cr	3,432	3,432	0,0
V	0,952	0,945	0,7
Ca	3,902	3,902	0,0
Mg	9,988	9,988	0,0
Al	9,968	9,967	0,0
Mn	1,854	1,854	0,0
Ti	0,579	0,578	0,2
Si	0,357	0,356	0,3
HCl	192,38	137,65	28,5

Высокую эффективность экстракции железа(III) демонстрируют и бинарные экстрагенты. Для извлечения Fe(III) из хлоридных растворов использовались смеси на основе Д2ЭГДФК и ЧАО, которые показали высокую эффективность при pH менее 0,25 [109], при этом процесс протекал

и из раствора HCl 0,1 моль/л [110]. Кроме того, высокую эффективность показали диалкилфосфат, каприлат и алкилфенолят метилтриалкиламмония при экстракции Fe(III) из солянокислых растворов в интервале $\text{pH} = -0,5-3$ [111], причем каприлат метилтриоктиламмония экстрагирует Fe(III) и из сульфатных растворов при $\text{pH} > 3$ [111, 112]. Показана эффективность каприлата метилтриоктиламмония при извлечении микропримесей железа и меди из сульфатных никелевых растворов [113]. Предложена принципиальная технологическая схема железоочистки алюминиевых хлоридных растворов раствором карбоксилата триалкиламина концентрацией 0,3 моль/л в синтетических жирных кислотах [114, 115].

1.2 Промышленные методы железоочистки хлоридных растворов

На сегодняшний день актуальным остается вопрос очистки никелевого анолита от железа(III). В настоящее время на большинстве предприятий, производящих никель, производят железоочистку гидролитическим методом с получением железистого кека (рис. 1.1). При получении железистого кека в никелевый анолит с высоким содержанием серной кислоты с целью нейтрализации вводят карбонат никеля до значения $\text{pH} = 3,6-3,9$ с одновременным пропусканием кислорода в качестве окислителя. В результате достигается повышение pH и происходит совместное окисление и гидролитическое осаждение железа(III), содержащегося в анолите. Для полного перевода железа из раствора в осадок пульпу нагревают и проводят термовыдержку с последующим отделением осадка.

При железоочистке в среднем получают 160 кг железистого кека (влажность 50%) в расчете на 1 т выпускаемого никеля. Полученный кек отправляют на захоронение, что негативно влияет на окружающую среду. Кроме того, железистый кек содержит соосажденные цветные и благородные металлы, которые в дальнейшем не извлекаются [116]. Помимо этого, в качестве отхода выступают сточные воды сульфата натрия, которые

регулярно сбрасываются в окрестные озера, соединенные реками и ручьями с рыбохозяйственным озером Имандра [117].

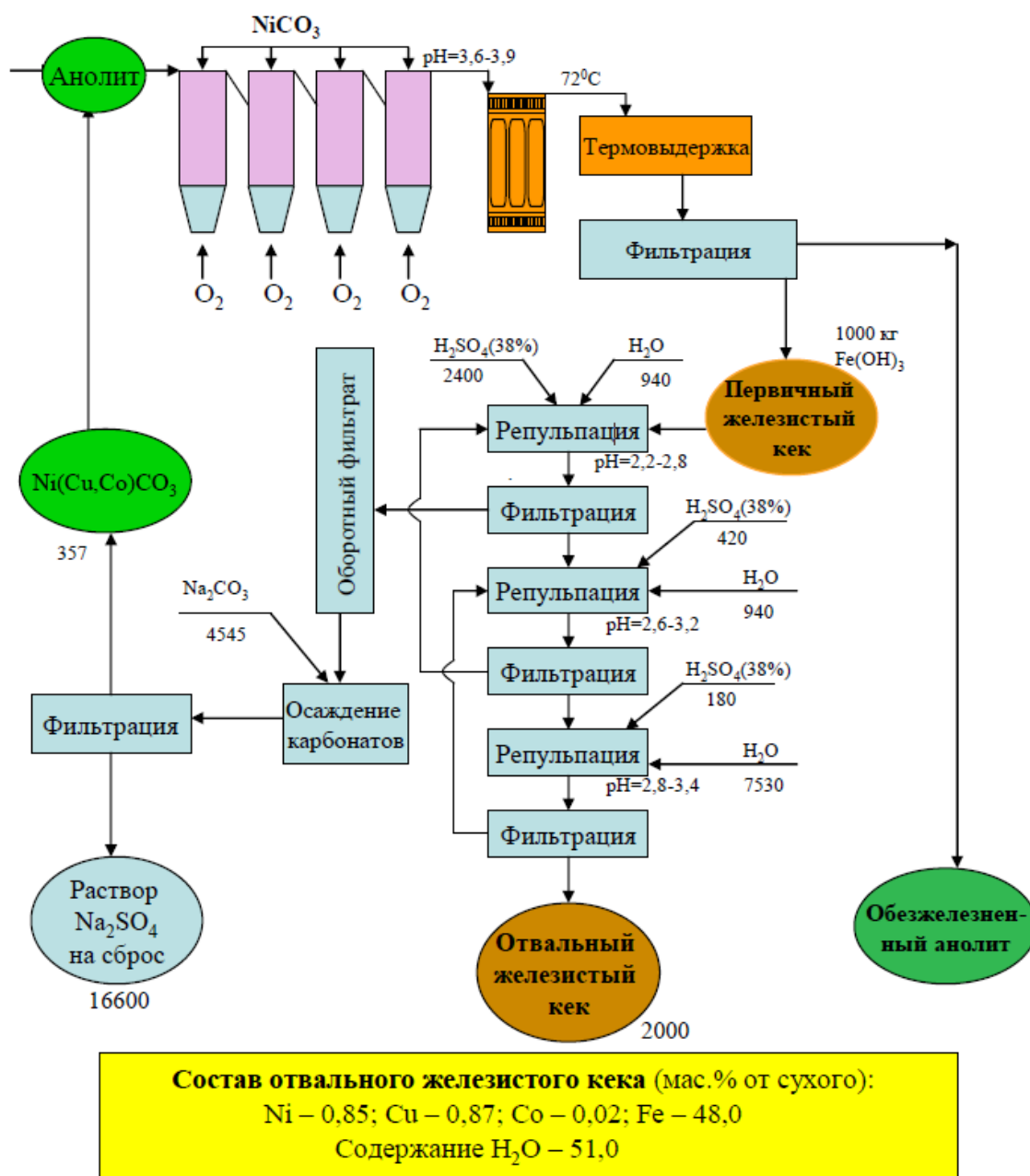


Рисунок 1.1 – Технологическая схема железоочистки никелевого анолита с выделением железистого кека.

Материальный поток – в кг на 1000 кг Fe(OH)₃ [116]

В кобальтовом производстве комбината «Североникель» также образуется железистый кек, однако его получение оправдано производственными процессами, т.к. с железом происходит соосаждение

вредных примесей в виде мышьяка, марганца, а также растворенного в кобальтовом растворе экстрагента (рис. 1.2) [118].

Существует способ переработки железистого кека с получением пигментного Fe_2O_3 , в ходе которого проводят пептизацию кека, его активацию серной кислотой, обработку сульфитом натрия, термогидролиз и термообработку [116]. Однако в полученный продукт переходит мышьяк, что осложняет дальнейшее применение пигмента.

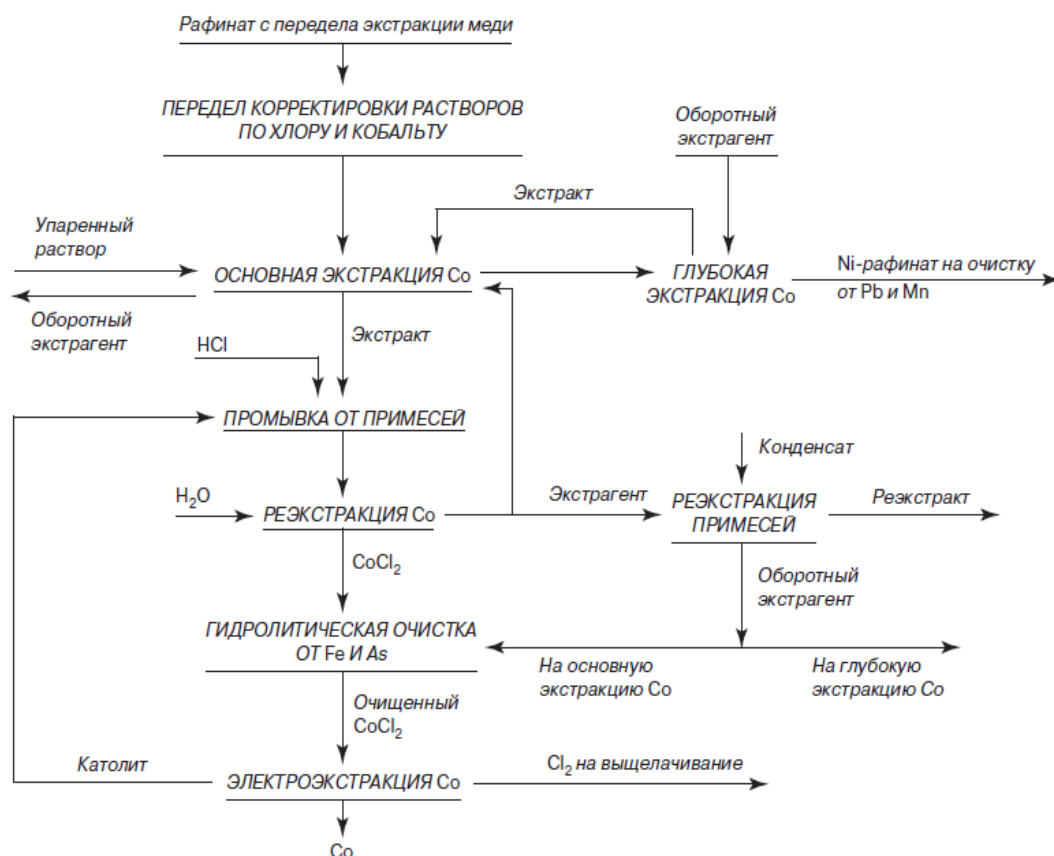


Рисунок 1.2 – Принципиальная технологическая схема передела корректировки растворов, экстракции и электроэкстракции кобальта [118]

Перспективным направлением железоочистки является экстракция, которая позволяет многократно уменьшать объем получаемых железистых кеков. Кроме того, имеется возможность перерабатывать кеки по экстракционной технологии.

Существует несколько способов экстракционного извлечения железа(III) [119, 120] с его последующим концентрированием. В основном

все действующие технологии основаны на использовании ТБФ в качестве экстрагента. Его использовали для извлечения железа из растворов от солянокислотного выщелачивания никелевых штейнов на заводе Фолконбридж. Исходный раствор содержал, г/л: Ni – 120, HCl – 160, Cu – 2, Co – 2, Fe – 2. После экстракции на 2 ступенях и реэкстракции на 3 ступенях получали раствор 92 г/л FeCl₃, который содержал, г/л: Cu – 0,016; Ni – 0,05 и Co – 0,003. Несмотря на то, что раствор железа был достаточно чистым, его отправляли в отходы [120]. Способ переработки хлоридных никелевых растворов с использованием ТБФ запатентован в США [121]. С помощью ТБФ из никелевого раствора экстрагировали медь и цинк в присутствии железа(II). Как видно из таблицы 1.3, ТБФ не экстрагирует железо(II), но частично извлекает соляную кислоту. После удаления меди и цинка железо(II) окисляли до железа(III) и извлекали с помощью ТБФ.

Таблица 1.3. Результаты экстракции примесей меди и цинка с помощью 35% ТБФ в Solvesso 150 из хлоридного никелевого раствора

Раствор	Концентрация элементов, г/л					
	Ni	Co	Cu	Fe	Zn	HCl
Исходный	90	4,4	0,22	2,6	1,8	79
Рафинат	92	4,4	<0,002	2,8	0,02	61

До 2018 года проводилась экстракция железа из хлоридных растворов посредством ТБФ по гидрохлоридной технологии получения никеля на заводе «Sandouville» (Франция) компании Eramet [122, 123]. Согласно схеме (рис. 1.3) низкомедистый файнштейн выщелачивается в 2 стадии с использованием раствора железа(III) при одновременной подаче хлора. Из полученного раствора железо экстрагируют ТБФ и получают чистый раствор хлорида железа(III), часть которого возвращается на выщелачивание, а остальной раствор после упарки является товарной продукцией предприятия.

Экстракционная схема переработки растворов от гидрохлорирования вторичных материалов, содержащих, г/л: Ni – 90-110; Co – 25-35; Fe – 30-45;

Cr – 30-35; Cu – 0,7-4,0; Mo – 1,5-3,0; Mn – 0,4; Zn – 0,03, а также 300 г/л Cl^- , была разработана и испытана в 2000 году в непрерывном режиме на каскаде лабораторных экстракторов в ИХТРЭМС КНЦ РАН [124]. Очистку никель-кобальтовых растворов от примесей проводили смесью на основе трибутилфосфата (80% ТБФ + 20% разбавитель).



Рисунок 1.3 – Технологическая схема завода «Sandouville» [122]

Горным бюро США разработан процесс экстракции железа(III) из электролита, содержащего, г/л: Cl^- – 100, SO_4^{2-} – 60, Cu – 0,01, Fe – 0,13 с помощью вторичного амина Amberlite LA-1 [120]. Экстракцию проводили при концентрации экстрагента 0,25 моль/л на 4 ступенях при О:В=1:4, а резэкстрагировали железо на 3 ступенях при 10 кратном избытке водной фазы.

Описан процесс экстракции железа(III) из хлоридных растворов 25%-ным раствором Alamine 336 в разбавителе с добавкой 15% изодеканола. Экстракцию проводили на 3 ступенях, а реэкстракцию на 8 [120]. Большое число ступеней на реэкстракции связано с тем, что железо плохо реэкстрагируется из третичных аминов.

Улучшить реэкстракцию железа(III) возможно, если использовать для экстракции раствор триалкиламина в октаноле. Данная смесь может быть использована для экстракции железа(III) из слабокислых хлоридно-сульфатных растворов, полученных при сернокислотном выщелачивании железистых кеков (рис. 1.4).

При использовании для выщелачивания растворов промывной серной кислоты повышается эффективность переработки железистых кеков, т.к. кислота содержит практически те же примеси, что и кеки, что говорит об уменьшении затрат на их утилизацию [124].



Рисунок 1.4 – Технологическая схема экстракционной переработки железистых кеков с одновременной утилизацией промывной серной кислоты [124]

Выводы главы 1

1. Экстракция, как способ извлечения и концентрирования железа, изучается более 60 лет, при этом применяются как наиболее популярные промышленные экстрагенты (ТБФ, Д2ЭГФК, ТОА, различные марки Cyanex, LIX и др.), так и новые специально синтезированные (TBDGA, T2ENDGA и др.). Среди нейтральных кислородсодержащих экстрагентов наиболее изученными являются ТБФ, МИБК и некоторые жирные спирты.

2. Среди всех экстрагентов, способных эффективно извлекать железо, практическое применение для извлечения железа нашел только ТБФ. Однако его нельзя назвать универсальным экстрагентом для извлечения железа из-за отсутствия селективности к металлу. В связи с этим актуален вопрос поиска нового экстрагента или смеси экстрагентов для выделения Fe(III) из хлоридных растворов и его концентрирования. Экстракция перспективна для выделения железа(III) из хлоридных растворов с получением дополнительной товарной продукции вместо отвальных железистых кеков, что положительно скажется на экономике предприятий и экологии. Кроме того, с помощью экстракции возможна переработка уже имеющихся железистых отходов.

2 Методика проведения экспериментов

2.1 Используемые реактивы

Модельный раствор хлорида железа(III) с концентрацией 250 г/л готовили растворением навески $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («ч», «Ленреактив», Россия) в дистиллированной воде. В дальнейшем полученный раствор использовался в качестве исходного. Модельные растворы хлоридных растворов готовили растворением солей:

- $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ «х.ч.», $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ «ч.д.а.», $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «ч.», $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «ч.», $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ «ч.» (все «Ленреактив», Россия);
- KCl «ч.», NH_4Cl «ч.», $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «ч.», CaCl_2 «ч.», $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «ч.», $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ «ч.», ZnCl_2 «ч.», $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ «ч.» (все «Реахим», Россия);
- $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «х.ч.», $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «ч.» (все «Вектон», Россия);
- NaCl «х.ч.» («Химреактивснаб», Россия);
- $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ «ч.» («Невареактив», Россия).

Также в работе использовались HCl («ч.», «Вектон», Россия) и Na_2CO_3 («ч.», «Ленреактив», Россия).

В качестве экстрагентов использовали:

- алифатические спирты: октанол-1 «ч.», деканол-1 «ч.» (все «Вектон», Россия), октанол-2 «ч.д.а.» («Acros Organics», США), октанол-3 «х.ч.» («Merck Schuchardt OHG», Германия), 2-этилгексанол-1 «х.ч.» («SIGMA-ALDRICH», США), техническую смесь спиртов $\text{C}_8 + \text{C}_{10}$ (октанол-1 (50%) и деканол-1 (50%), Crestmont Sdn Bhd, Малайзия);
- алифатические кетоны: МИБК «ч.», октанон-2 «ч.», нонанон-4 «ч.» (все «Вектон», Россия), гептанон-4 «ч.» («Реахим», Россия), нонанон-2 «х.ч.», деканон-2 «х.ч.» («Haihang», Китай) и ундеканон-2 «ч.д.а.» («Treatt», Англия);
- ТБФ «х.ч.» («Невареактив», Россия);
- Alamine336 «ч.» («BASF», Германия).

В качестве инертных разбавителей – октан «ч.» («Реахим», Россия), додекан «ч.» («Вектон», Россия), а также импортные промышленные разбавители Solvesso 150 ND, представляющий собой 99% смесь ароматических соединений, и Shellsol 2046 NA, содержащий смесь углеводородов (33%), нафтенов (46%) и ароматических соединений (19%). Некоторые физико-химические свойства экстрагентов и разбавителей представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Некоторые физико-химические свойства реагентов [125-129]

Реагент	Молярная масса, г/моль	T вспышки, °C	Растворимость, г/л, 20 °C	Плотность, г/мл, 20 °C
Октанол-1	130,136	81	0,54	0,829
Октанол-2	130,136	76	1,12	0,819
Октанол-3	130,136	67	1,25	0,825
2-этилгексанол-1	130,136	73	0,88	0,834
Деканол-1	158,285	108	0,04	0,830
МИБК	100,161	14	19,01	0,802
Гептанон-4	114,188	49	3,19	0,817
Октанон-2	128,20	56	0,90	0,809
Нонанон-2	142,24	64	0,37	0,832
Нонанон-4	142,24	-	0,284	0,819
Деканон-2	156,26	82	0,08	0,825
Ундеканон-2	170,30	89	0,02	0,817
ТБФ	266,32	145	0,280	0,979
Октан	114,232	13	0,66	0,703
Додекан	170,203	71	0,005	0,749
Shellsol 2046 NA	189,000*	84	-	0,837
Solvesso 150 ND	134,000*	64	-	0,890

* расчетная молярная масса разбавителей, приведенная в [127] и [128] для Shellsol 2046 NA и Solvesso 150 ND соответственно

2.2 Методика экспериментов

2.2.1 Жидкостная экстракция

Жидкостная экстракция проводилась интенсивным встряхиванием смеси водной и органической фаз при различных соотношении О:В при комнатной температуре в течение 5 минут. После отстаивания фаз отделяли водную фазу от органической и проводили реэкстракцию дистиллированной водой в течение 5 минут при различных соотношениях О:В при комнатной

температуре. При необходимости перед рекстракцией проводили промывку органической фазы от соэкстрагирующихся с железом примесей. После расслоения фаз отделяли водную фазу от органической. Для определения в ней элементов ее предварительно фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента».

Укрупненные лабораторные испытания экстракционного извлечения железа(III) из модельного никелевого раствора проводили в непрерывном режиме на установке, представляющей собой лабораторный экстракционный каскад производства ИХТРЭМС КНЦ РАН (рисунок 2.1). Установка состоит из экстракторов смесительно-отстойного типа, микродозировочных насосов Masterflex Pump Controller и вспомогательного оборудования (приемные и расходные емкости). Схема экстрактора представлена на рисунке 2.2.



Рисунок 2.1 – Лабораторный каскад экстракторов
смесительно-отстойного типа

Экстракторы лабораторного каскада имеют камеры смешения и отстоя объемом ~60 мл и ~400 мл соответственно, и выполнены из стекла или кварца. В ходе работы установки экстрагент и исходный водный раствор подавались микродозирующими перестальтическими насосами в камеру смешения органической и водной фаз, в которой протекала экстракция. Образующаяся после экстракции эмульсия перетекала в отстойную камеру экстрактора, где происходило расслаивание органической и водной фаз. В последствии разделенные водная и органическая фазы покидают экстрактор.

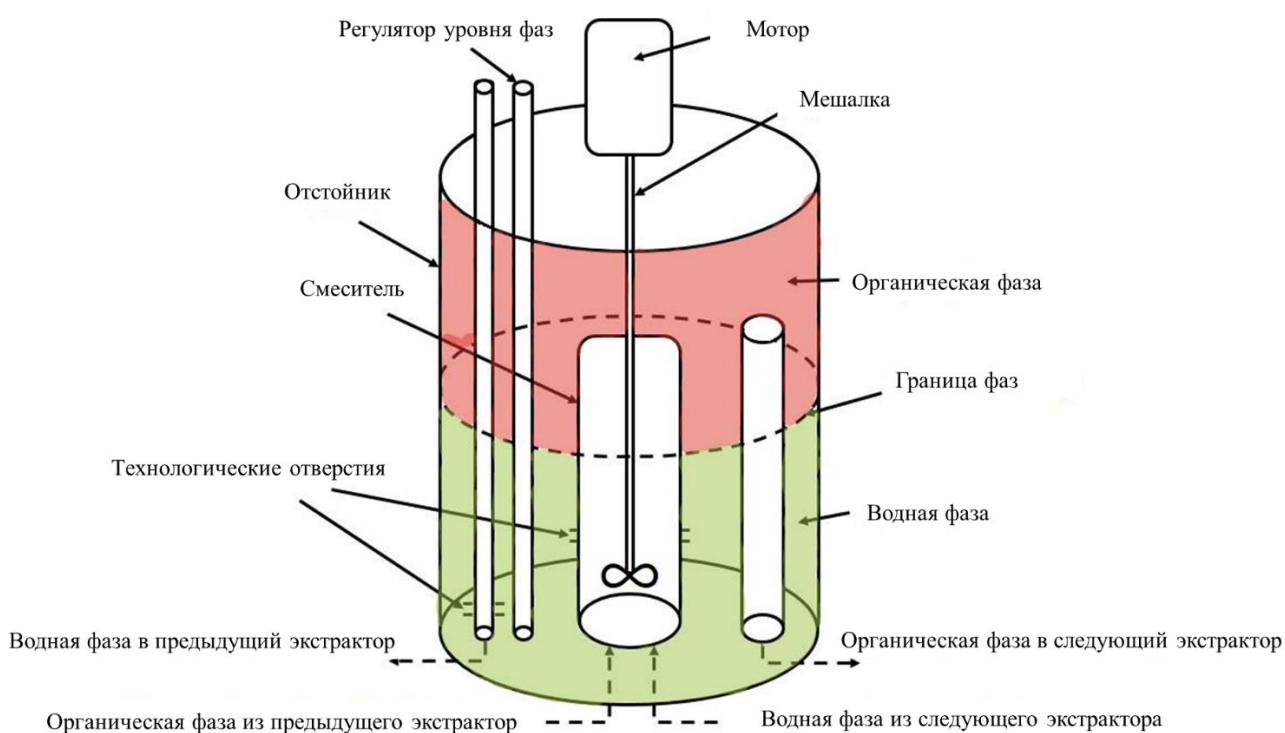


Рисунок 2.2 – Схема экстрактора смесительно-отстойного типа

2.2.2 Получение Fe_2O_3 и NiFe_2O_4

Для получения оксида железа(III) проводилась обработка раствора хлорного железа раствором Na_2CO_3 концентрацией 1 моль/л до получения в растворе $\text{pH} = 5$ при температуре 80 °С. Полученная твердая фаза отфильтровывалась, промывалась горячей дистиллированной водой до достижения нейтральной реакции промывной воды и сушилась при температуре 102 °С до постоянной массы. Полученный безводный $\text{Fe}(\text{OH})_3$

подвергался термолизу при температуре 700 °С в течение часа с получением Fe₂O₃.

Для получения феррита никеля смешивали растворы хлорного железа и хлорида никеля при мольном соотношении Fe:Ni = 2:1. Полученный раствор при температуре 80 °С обрабатывался раствором соды до pH = 10 с целью образования гидроксидов всех металлов. Последующие операции по промывки остатка, сушке и фильтрации проводились по аналогии с получением Fe₂O₃ при тех же параметрах.

2.2.3 Методы химического и физико-химического анализа

Концентрацию железа в солянокислых растворах определяли методом комплексонометрического титрования. К аликвоте добавляли 10-15 мл ацетатного буферного раствора и сульфосалициловую кислоту в качестве индикатора. Титрование проводили 0,1 моль/л раствором Трилона Б до перехода окраски из красной в желтую [130].

Концентрацию металлов в растворах сложного состава определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе AAnalyst 400 (Perkin Elmer, США) и атомно-эмиссионной спектроскопии на приборе ICPS-9000 (Shimadzu, Япония), концентрацию кислоты в растворе – титриметрически с использованием смешанного индикатора метиленового голубого и метилового красного. Концентрацию металлов и кислоты в органической фазе рассчитывали по разности между содержанием в водной фазе до и после экстракции.

Концентрацию органических веществ в водной фазе определяли методом хромато-масс-спектрометрии на приборе GCMS-QP2010 (Shimadzu, Япония). Инфракрасные спектры поглощения (ИК) органических растворов записывали на спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific, США) в тонких пленках между стеклами KBr или в интервале 400-4000 см⁻¹.

Анализ фаз полученных оксидов и ферритов проводили на рентгеновском дифрактометре XRD 6000 (Shimadzu, Япония).

2.3 Методика расчета количественных параметров экстракции

Количественная оценка экстракции проводилась посредством вычисления степени извлечения (E) и коэффициента распределения (D) металла по формулам 2.1 и 2.2 соответственно:

$$E = \frac{C_o}{C_{и}} \times 100\% \quad (2.1),$$

$$D = \frac{C_o}{C_p} \quad (2.2),$$

где $C_{и}$ – концентрация вещества в исходном растворе, C_o – концентрация вещества в органической фазе, C_p – концентрация вещества в рафинате. Концентрация вещества в органической фазе рассчитана как разница его концентрации в исходном растворе и концентрации в рафинате.

Синергетический эффект смесей экстрагентов оценивался по величине коэффициента синергизма (R), рассчитанного по формуле 2.3:

$$R = \frac{D_{см}}{D_1 + D_2} \quad (2.3),$$

где $D_{см}$ – коэффициент распределения для смеси, D_1 и D_2 – коэффициенты распределения для отдельных компонентов смеси. Чем больше значение коэффициента, тем эффективнее извлекает целевой компонент экстракционная смесь.

Для оценки селективности экстрагента по отношению к железу(III) проводился расчет коэффициента разделения (β) по формуле 2.4:

$$\beta = \frac{D_{Fe}}{D_{Me}} \quad (2.4),$$

где D_{Fe} – коэффициент распределения для Fe(III), D_{Me} – коэффициент распределения для других соэкстрагирующихся металлов.

Степень реэкстракции (S), позволяющая оценить эффективность перехода вещества из органической фазы в водную, рассчитана по уравнению 2.5:

$$S = \frac{C_B}{C_o} \times 100\% \quad (2.5),$$

где C_B – концентрация вещества в водной фазе (реэкстракте), C_o – концентрация вещества в органической фазе.

3 Экстракционное извлечение железа(III) из модельных растворов алифатическими кетонами, спиртами и их смесями

3.1 Экстракция железа(III) алифатическими кетонами

Исследования по экстракционному извлечению железа(III) кетонами (МИБК и циклогексаноном) уже проводились ранее [119, 120]. Однако эти кетоны являются легковоспламеняющимися жидкостями [131], в связи с чем для их промышленного применения необходимо проводить дополнительные меры по обеспечению безопасности на производстве. Помимо указанных реагентов, экстракционными свойствами обладают и высокомолекулярные кетоны, изучению которых посвящен данный раздел [132, 133].

В ходе изучения экстракционной способности кетонов (рис. 3.1) установлено, что с увеличением длины углеводородного радикала экстракционная способность кетонов постепенно уменьшается.

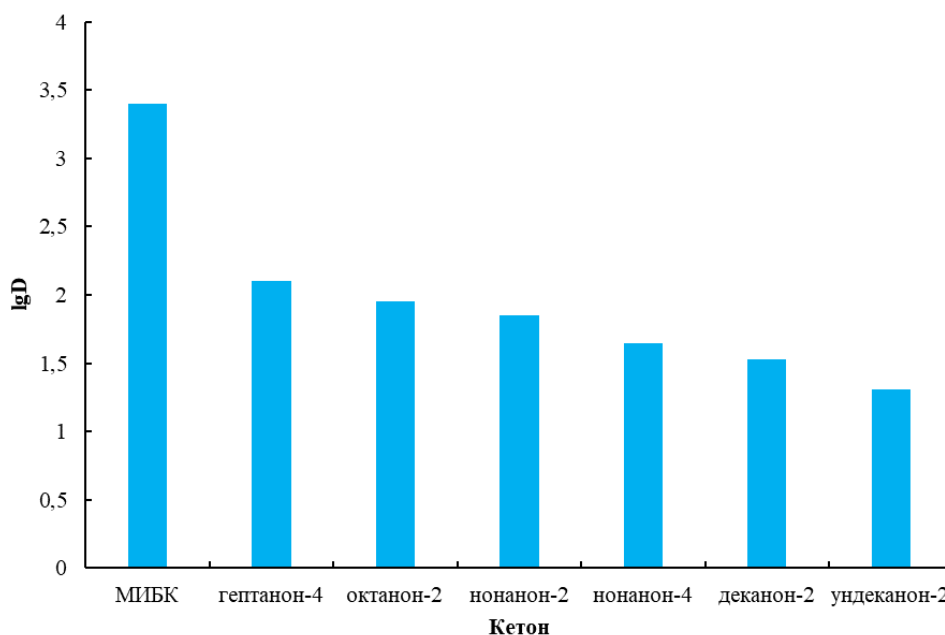


Рисунок 3.1 – Экстракция железа(III) различными кетонами. 1 ступень,
 $O:B=1:1$, $C(HCl) = 6$ моль/л, $C(Fe^{3+})=10$ г/л

Для изучения экстракции Fe(III) в лабораторных условиях использовался октанон-2, обладающий наибольшей экстракционной способностью по сравнению с остальными кетонами с числом атомов углерода 9-11.

3.1.1 Экстракция Fe(III) из раствора соляной кислоты октаном-2

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 (табл. 3.1). Степень извлечения при экстракции превышает 98% за 0,5 мин, а при реэкстракции – 96% за 1 мин.

Изучено влияния температуры на экстракцию и реэкстракцию железа(III) (рис. 3.2). С ростом температуры степень извлечения Fe(III) в органическую фазу незначительно снижается в интервале 20-50 °С, в то время как повышение температуры способствует слабому росту реэкстракции от 96,3% при 20 °С до 97% при 50 °С.

Таблица 3.1. Кинетика экстракции и реэкстракции железа(III) при 20 °С. $C(\text{HCl}) = 6$ моль/л, $\text{O:B} = 1:1$, $C(\text{Fe})_{\text{в исх.}} = 10$ г/л, $C(\text{Fe})_{\text{о исх.}} = 9,8$ г/л

τ , мин	Экстракция		Реэкстракция	
	E, %	D	S, %	D
0,5	98,5	65,67	88,34	7,57
1	98,6	70,43	96,04	24,25
3	98,6	70,43	96,31	24,35
5	98,9	83,91	96,31	24,35
10	98,9	83,91	96,31	24,35
15	98,9	83,91	96,31	24,35

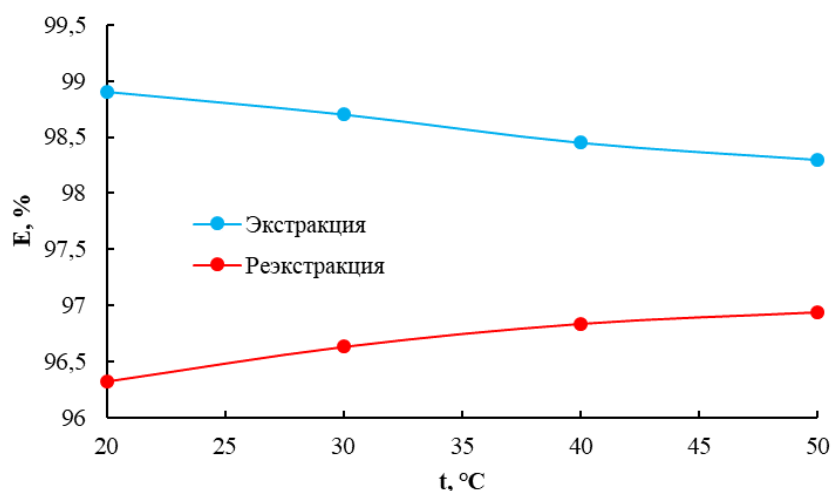


Рисунок 3.2 – Влияние температуры на экстракцию и реэкстракцию Fe(III).

$\tau = 5$ мин, $\text{O:B} = 1:1$, $C(\text{HCl}) = 6$ моль/л, $C(\text{Fe})_{\text{в исх.}} = 10$ г/л, $C(\text{Fe})_{\text{о исх.}} = 9,8$ г/л

По температурной зависимости $\lg D_{\text{Fe}} - 1/T$ (рис. 3.3) оценены значения термодинамических характеристик экстракции и реэкстракции железа(III) октаноном-2 [134].

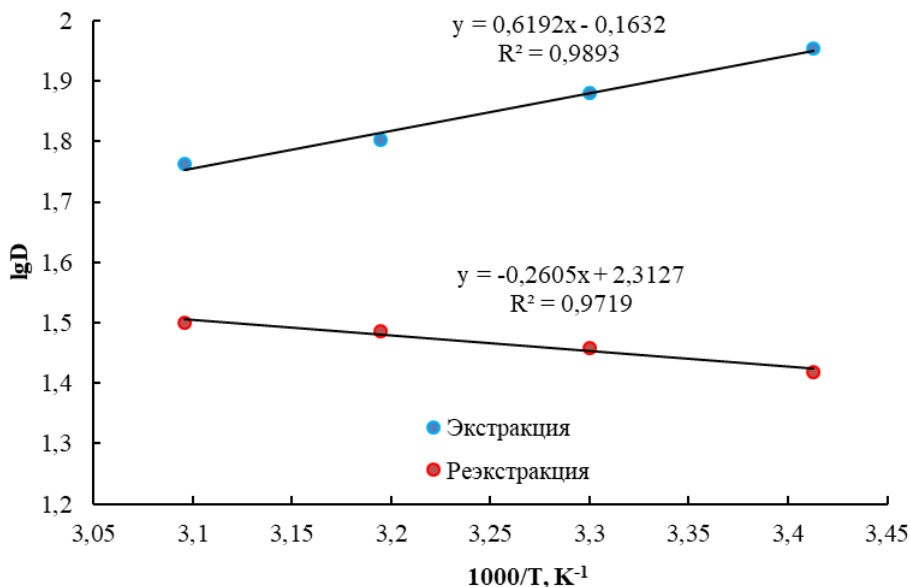


Рисунок 3.3 – Зависимость $\lg D$ от температуры

Обработка результатов зависимости коэффициентов распределения в логарифмических координатах от обратной температуры проводилась по методу наименьших квадратов с использованием уравнения 3.1:

$$\lg D_{\text{Me}} = -\frac{\Delta H}{2,3026RT} + \frac{\Delta S}{2,3026R} \quad (3.1),$$

где D_{Me} – коэффициент распределения, ΔH – изменение энтальпии при экстракции, ΔS – изменение энтропии при экстракции, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Кажущаяся стандартная энергия Гиббса и константа экстракции железа(III) вычислены по уравнению 3.2:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_p \quad (3.2)$$

Полученные данные по энтальпии, энтропии, кажущейся энергии Гиббса и константы экстракции и реэкстракции железа(III) представлены в

таблице 3.2. Таким образом установлено, что в данном случае экстракция – процесс экзотермический, а реэкстракция – эндотермический, причем последняя протекает с многократно большей эффективностью. Разница тепловых эффектов экстракции и реэкстракции коррелирует с термодинамическими исследованиями экстракционных процессов [135, 136].

Таблица 3.2. Термодинамические параметры экстракции и реэкстракции железа(III) октаном-2 из солянокислого раствора

Процесс	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль	K_p
Экстракция	-3,53	-3,12	-2,60	2,86
Реэкстракция	1,49	44,27	-11,71	112,77

Зависимость влияния концентрации HCl на экстракцию железа(III) октаном-2 представлена на рис 3.4. Видно, что при концентрации соляной кислоты меньше 2 моль/л экстракция практически не происходит, а при увеличении концентрации соляной кислоты от 2 до 6 моль/л экстракция Fe(III) резко увеличивается. При дальнейшем увеличении концентрации HCl экстракция остается практически неизменной.

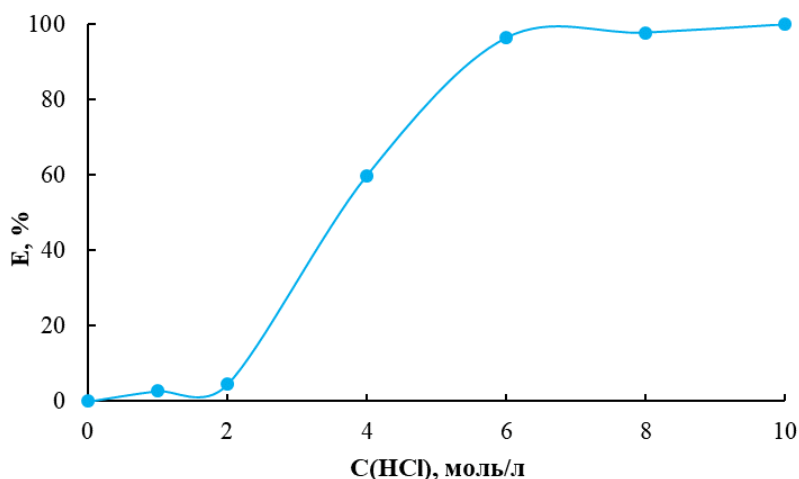


Рисунок 3.4 – Влияние концентрации соляной кислоты на экстракцию железа(III). О:В = 1:1, C(Fe) = 10 г/л

Из зависимости экстракции Fe(III) от концентрации октанона-2 (рис. 3.5) можно прийти к выводу, что при добавлении минимального количества

инертного разбавителя экстракционная способность октанона-2 начинает снижаться. Если при использовании неразбавленного октанона-2 степень извлечения составляет 98,9%, то при добавлении 20% октана она уменьшается до 91,7%, а для 50% раствора октанона-2 извлечение составляет 48%.

Из зависимости $\lg D$ от $\lg C$ (октанон-2) определено сольватное число, равное 5,5 при экстракции железа(III) из 6-молярной HCl (рис. 3.6), что говорит о возможности описания процесса экстракции уравнением 3.3.

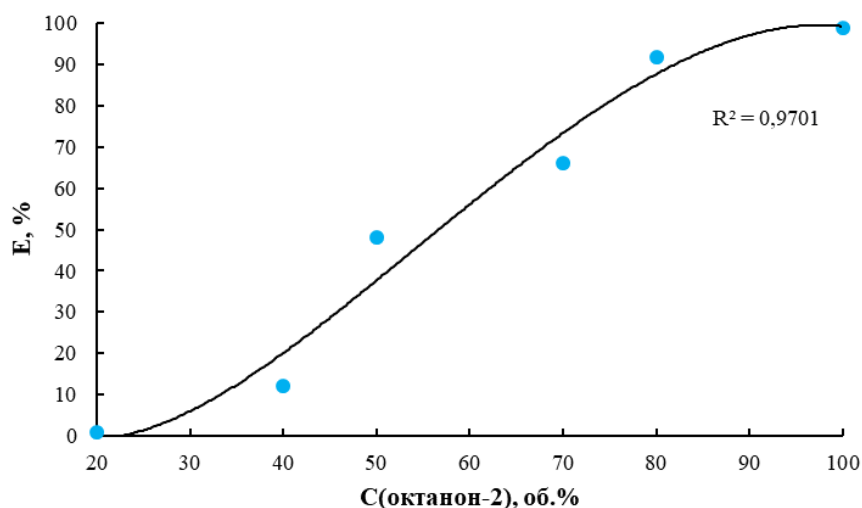


Рисунок 3.5 – Влияние разбавления на экстракционную способность октанона-2. $\tau = 5$ мин, O:B = 1:1, $C(\text{HCl}) = 6$ моль/л, $C(\text{Fe}) = 10$ г/л

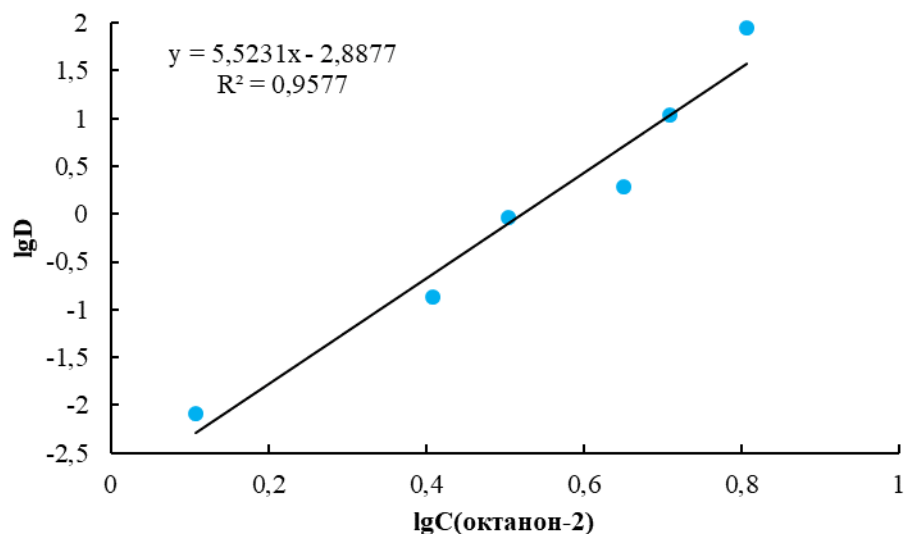


Рисунок 3.6 – Влияние концентрации октанона-2 на экстракцию Fe(III).

$\tau = 5$ мин, O:B = 1:1, $C(\text{Fe}) = 10$ г/л, $C(\text{HCl}) = 6$ моль/л

Для определения полноты экстракции Fe(III) из растворов HCl получена изотерма экстракции железа (рис. 3.7). Установлено, что для количественного извлечения железа(III) в органическую фазу необходимы две ступени экстракции при концентрации железа(III) в растворе 10 г/л и О:В = 1:3. При этом, экстракция железа из раствора, содержащего 40 г/л Fe(III) при О:В = 1:1 протекает за две ступени, что говорит о высокой емкости октанона-2.

На рис. 3.8 представлена изотерма реэкстракции железа(III). Для полного извлечения Fe(III) в водную фазу необходимо 6 ступеней реэкстракции при соотношении О:В = 2:1. При этом получен реэкстракт с концентрацией железа(III) 80 г/л, что говорит о возможности проводить не только глубокую экстракцию Fe(III) из солянокислых растворов посредством применения октанона-2, но и получать на стадии водной реэкстракции концентрированные по железу растворы.

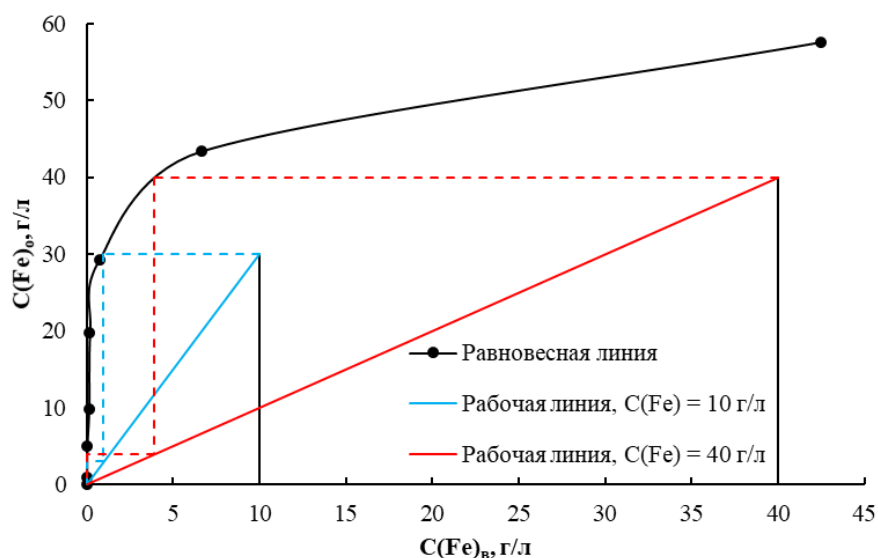


Рисунок 3.7 – Изотерма экстракции Fe(III) при изменении концентрации железа(III). О:В = 1:1, $C(\text{HCl}) = 6$ моль/л

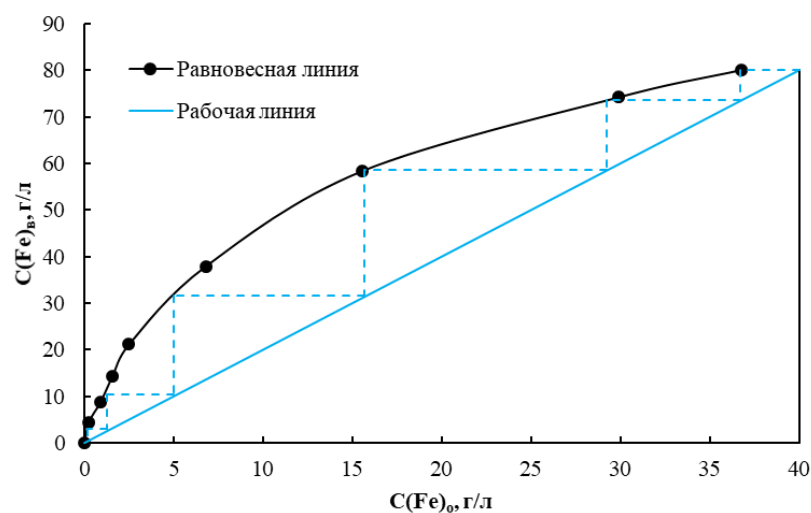


Рисунок 3.8 – Изотерма реэкстракции Fe(III) из экстракта. $C(Fe)_o = 40$ г/л

3.1.2 Экстракция Fe(III) из солянокислого раствора ундеканом-2

Помимо октанона-2, исследованы экстракция и реэкстракция железа(III) ундеканом-2, т.к. данный кетон среди изучаемых является наименее растворимым, а также имеет наибольшую температуру вспышки [125]. Для него построены изотермы экстракции и реэкстракции железа(III) (рис. 3.9 и 3.10 соответственно).

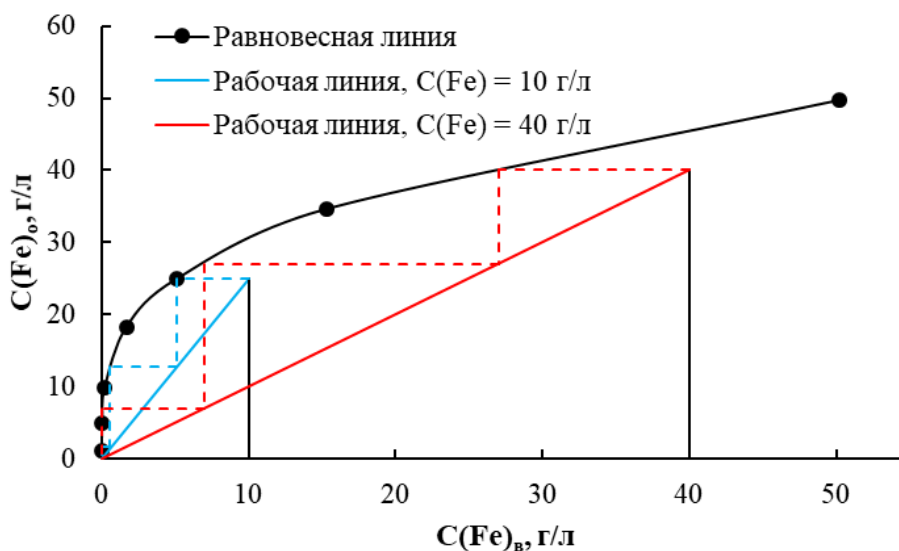


Рисунок 3.9 – Изотерма экстракции железа(III) ундеканом-2 при изменении концентрации Fe(III). О:В = 1:1, $C(HCl) = 6$ моль/л

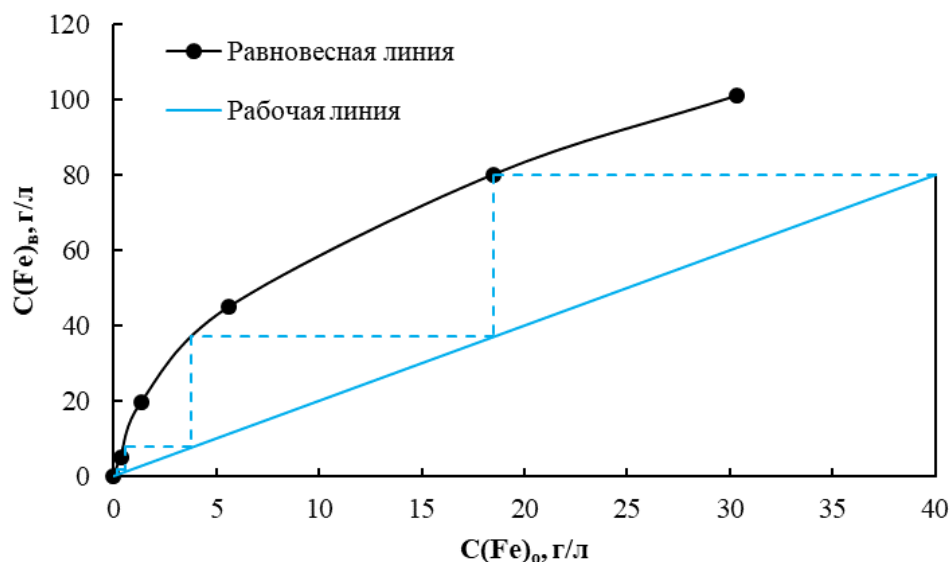


Рисунок 3.10 – Изотерма реэкстракции Fe(III) из ундеканона-2 при различных соотношениях О:В. $C(Fe)_0 = 40$ г/л

Установлено, что для полного перехода железа(III) в органическую фазу необходимо 2 ступени экстракции при концентрации железа(III) 10 г/л и О:В = 1:2,5 и 3 ступени при 40 г/л и О:В = 1:1. Для количественной реэкстракции необходимо 4 ступени при О:В = 2:1 и концентрации Fe(III) в органической фазе 40 г/л.

Полученные данные экстракционного извлечения железа(III) кетонами, содержащими 8-11 атомов углерода, свидетельствуют о возможности эффективного извлечения Fe(III) из растворов соляной кислоты с получением концентрированных по железу реэкстрактов.

3.2 Экстракция железа(III) смесями на основе спиртов

3.2.1 Извлечение Fe(III) алифатическими спиртами в присутствии инертных разбавителей

Помимо ТБФ и кетонов, эффективными экстрагентами для железа(III) являются алифатические спирты. Эти экстрагенты, как правило, используют в неразбавленном виде [119, 137]. Однако известно, что при экстракции ванадия(V) из соляной кислоты наблюдали увеличение его извлечения при разбавлении спирта керосином [138]. Подобный эффект обнаружен и

Дегтевым при разбавлении октанола-1 ТХУ, который не способен экстрагировать железо [139]. Поэтому в работе исследовано влияние разбавления изомеров октанола инертными углеводородами на экстракцию железа(III).

Проведено исследование экстракции железа(III) из солянокислых растворов изомерами октанола различной концентрации в додекане (рис. 3.11) [140]. Установлено, что при экстракционном извлечении спиртами с линейной структурой наибольшая степень извлечения достигается при добавлении к экстрагенту 20% разбавителя. Однако концентрированный 2-этилгексано-1 извлекает железо(III) более полно, чем разбавленный.

Для определения причины максимума изучена экстракция соляной кислоты при различной концентрации спирта в додекане (рис. 3.12). Обнаружено резкое повышение экстракционной способности октанола-1 по отношению к кислоте в отсутствии разбавителя, в то время как при экстракции 2-этилгексано-1 зависимость экстракционной способности от концентрации спирта более пологая.

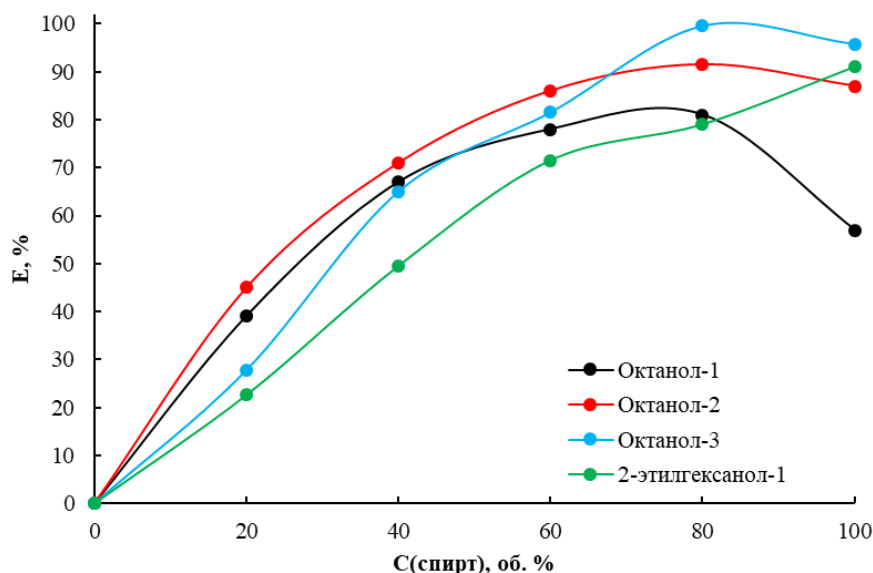


Рисунок 3.11 – Зависимость извлечения Fe(III) от концентрации экстрагента.

О:В = 1:1, C (HCl) = 6 моль/л, C(Fe³⁺) = 10 г/л

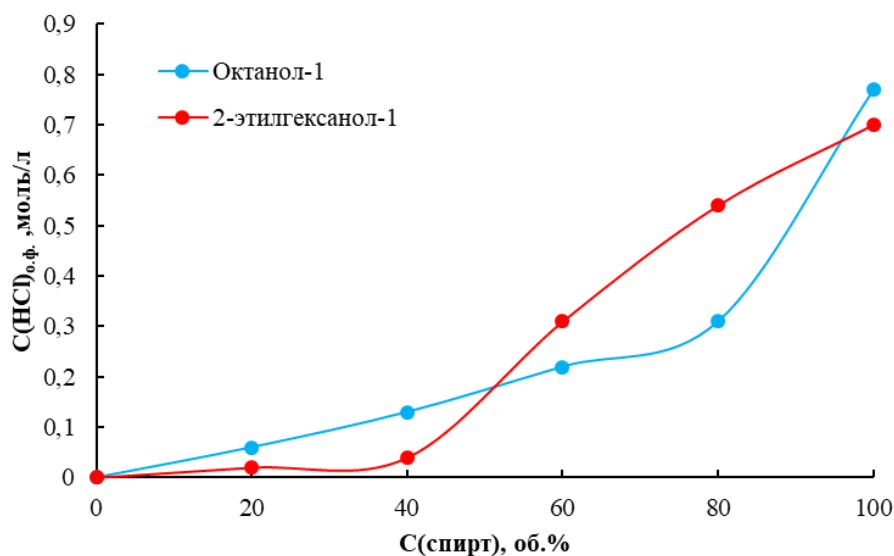


Рисунок 3.12 – Зависимость $C(HCl)_o$ от концентрации экстрагента.

О:В = 1:1, $C(HCl) = 6$ моль/л

Из полученных данных можно предположить причину проявившегося максимума экстракции: при использовании неразбавленных спиртов наблюдается более высокое извлечение соляной кислоты, что может являться причиной подавления экстракционного извлечения Fe(III). Для обоснования выдвинутой гипотезы изучена зависимость извлечения железа(III) из его концентрированного водного раствора от концентрации октанола-1 (рис. 3.13).

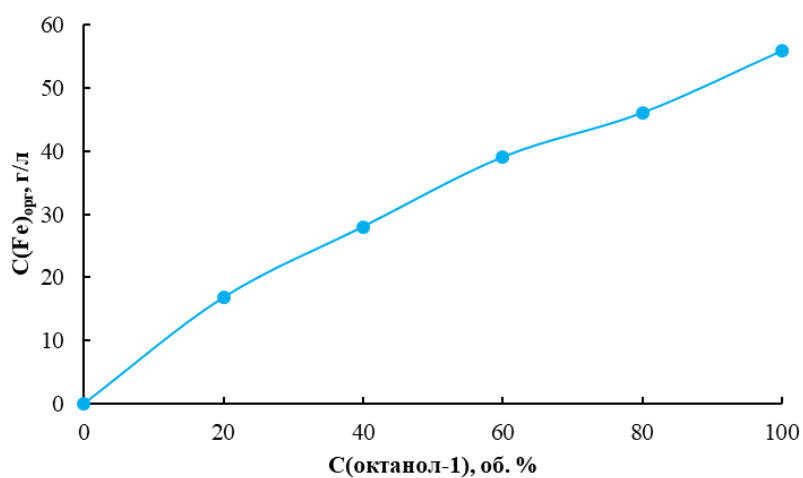


Рисунок 3.13 – Зависимость $C(Fe^{3+})$ в экстракте от концентрации октанола-1.

О:В = 1:1, $C(Fe^{3+}) = 223$ г/л

Полученные данные указывают на то, что при экстракции Fe(III) из его водного раствора происходит линейное увеличение концентрации железа(III) в органической фазе с ростом концентрации спирта.

В ходе работы обнаружено, что при разбавлении спирта органическими реагентами, содержащими ароматические соединения, наблюдается больший переход железа(III) в органическую фазу, чем при использовании алифатических разбавителей (рис. 3.14). Полученные зависимости носят аналогичный характер, но наиболее полный переход Fe(III) в органическую фазу увеличивается в ряду: додекан < Shellsol 2046 NA < Solvesso 150 ND.

Результаты, очевидно, можно объяснить зависимостью степени ассоциации спирта от природы разбавителя. Как указано в главе 2, разбавитель Shellsol 2046 NA является смесью алканов, циклоалканов и ароматических соединений, в то время как Solvesso 150 ND состоит на 99% из ароматических соединений. Самоассоциация спиртов в бензоле в 3-4 раза меньше, чем в циклогексане [141], что говорит о присутствии большего количества мономеров спирта в ароматических разбавителях, вследствие чего повышается экстракционная способность смеси с ароматическим разбавителем по отношению к Fe(III).

Для подтверждения выдвинутого предположения изучено влияние разбавителя на совместную экстракцию соляной кислоты с железом(III) октанол-1 от типа разбавителя (рис. 3.15). Обнаружено, что соляная кислота в меньшей степени переходит в органическую фазу при использовании алифатического разбавителя – додекана, а при разбавлении ароматическим разбавителем и смеси ароматического и алифатического концентрация кислоты в фазе экстрагента практически идентична. Таким образом, как и при экстракции железа(III), концентрация извлекаемого компонента в фазе экстрагента больше при применении ароматического разбавителя, чем алифатического, что подтверждает вышеуказанное предположение.

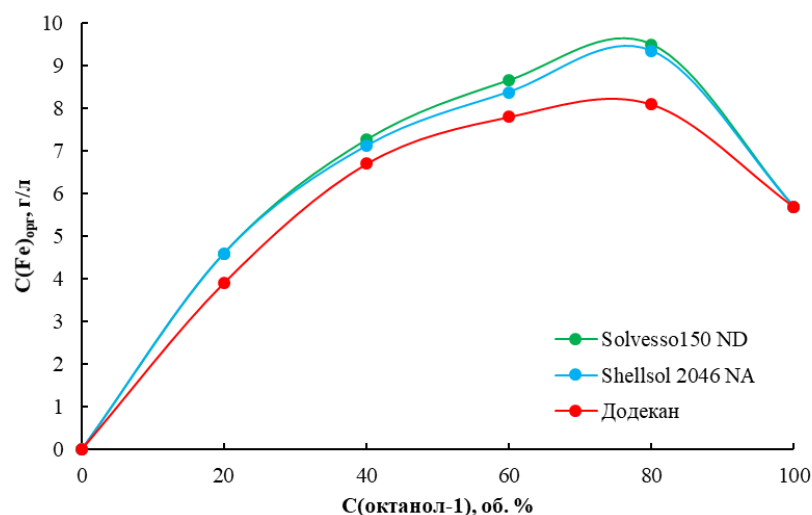


Рисунок 3.14 – Зависимость $C(\text{Fe}^{3+})$ в экстракте от концентрации октанола-1 в различных разбавителях. $C(\text{HCl}) = 6$ моль/л, $C(\text{Fe}^{3+}) = 10$ г/л

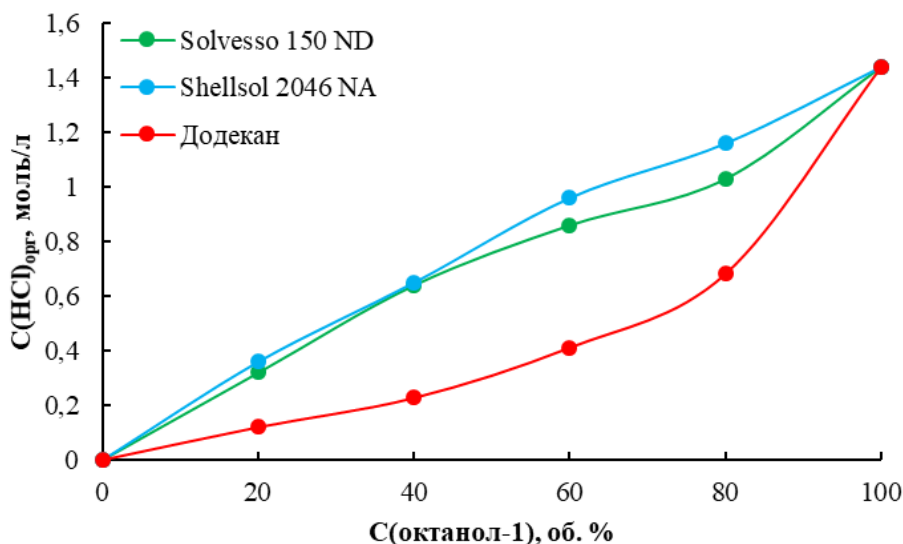


Рисунок 3.15 – Зависимость концентрации HCl в о.ф. при экстракции $\text{Fe}(\text{III})$ от концентрации октанола-1. $\text{O}:\text{B} = 1:1$, $C(\text{HCl}) = 6$ моль/л, $C(\text{Fe}^{3+}) = 10$ г/л

3.2.2 Физико-химическое обоснование экстракции $\text{Fe}(\text{III})$ смесями спиртов и кетонов

В связи с ростом экстракционной способности по отношению к железу(III) октанола-1 при его разбавлении инертным разбавителем можно ожидать еще большего роста при использовании в качестве разбавителя кетонов. На рис. 3.16 представлена зависимость степени извлечения

железа(III) от концентрации октанона-2 при его использовании в качестве разбавителя спирта.

Из полученной зависимости можно заключить, что при добавлении к октанолу-1 20 об.% кетона степень извлечения достигает практически 100%. При дальнейшем увеличении концентрации кетона извлечение остается на том же уровне. При добавлении к деканолу-1 20 об.% октанона-2 также наблюдается увеличение степени извлечения до 80%, однако смесь октанон-2:деканол-1 при любом их соотношении не извлекает Fe(III) лучше чистого октанона-2.

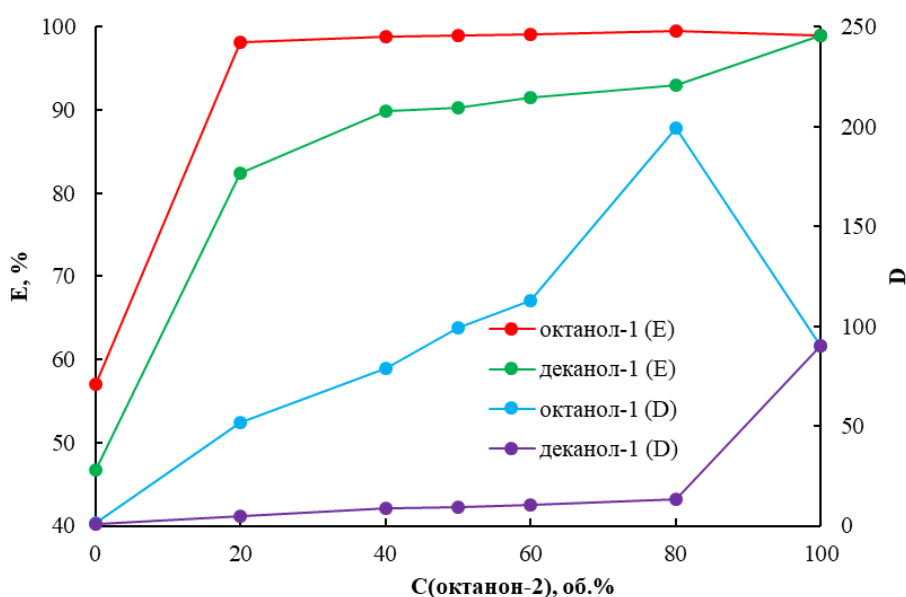


Рисунок 3.16 – Зависимость степени извлечения железа(III) от концентрации октанона-2. О:В = 1:1, C(Fe) = 10 г/л, C(HCl) = 6 моль/л

В связи с высоким извлечением железа(III) смесями октанона-2 с октанолом-1 в широком диапазоне варьирования их концентраций, для упрощения системы, в дальнейшем использовали смесь октанол-1:октанон-2 = 1:1. Установлено, что для выбранной смеси, как и для октанона-2, степень извлечения железа(III) становится количественной при концентрации соляной кислоты в водной фазе 6 моль/л (рис. 3.17).

При добавлении инертного разбавителя к смеси происходит уменьшение степени извлечения Fe(III) в органическую фазу (рис. 3.18), но

зависимость носит менее резкий характер, чем для чистого октанона-2 (рис. 3.6). Так, если при концентрации октанона-2 50 об.% коэффициент распределения 0,96, то при аналогичной концентрации смеси кетона и спирта – 13,71.

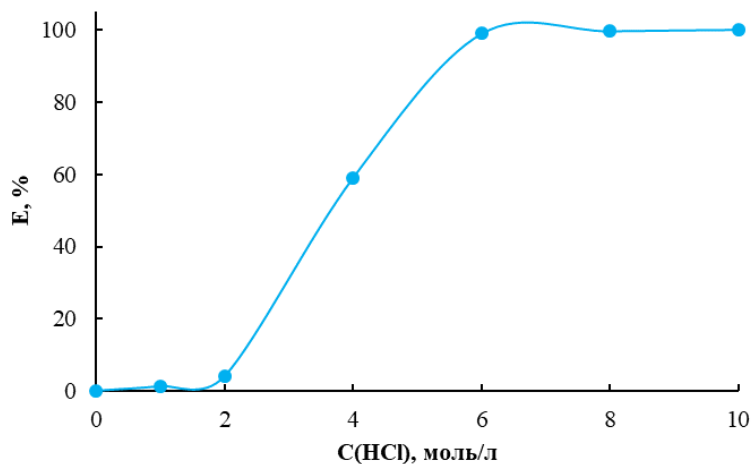


Рисунок 3.17 – Влияние концентрации соляной кислоты на экстракцию железа(III) смесью октанол-1-октанон-2 (1:1). О:В = 1:1, C(Fe) = 10 г/л

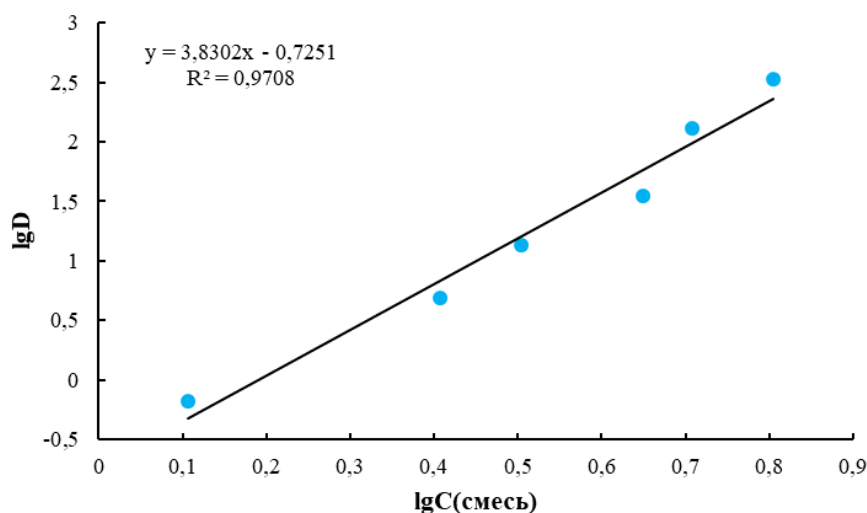


Рисунок 3.18 – Влияние концентрации экстракционной смеси на извлечение Fe(III). О:В = 1:1, C(Fe) = 10 г/л, C(HCl) = 6 моль/л

Сольватное число смеси составляет 3,8, что говорит о протекании экстракции по механизму, описанному уравнением 3.4:



Несмотря на высокие значения степени извлечения железа(III) из солянокислых растворов, применение октанона-2 на практике осложняется

тем, что он относится к легковоспламеняющимся жидкостям [125]. В связи с этим изучались также смеси кетонов и спиртов с применением ундеканона-2 и промышленной смеси октанола-1 и деканола-1 (C_8+C_{10}) как наиболее доступной среди жирных спиртов.

При изучении зависимости экстракционного извлечения железа(III) из раствора соляной кислоты, содержащего 5,7 моль/л HCl и 8,4 г/л Fe(III), смесями ундеканона-2 и спиртов C_8+C_{10} установлено, что при добавлении 20 об.% кетона к смеси спиртов наблюдается рост степени извлечения до 91,7%, что соответствует извлечению чистым ундеканом-2 (рис. 3.19). При дальнейшем увеличении концентрации кетона в спирте также происходит рост степени извлечения, который достигает своего максимума 98,4% при концентрации ундеканона-2 50-60 об.%. Таким образом, установлено наличие синергетического эффекта при экстракции железа(III) смесями ундеканона-2 и C_8+C_{10} как и в случае смеси октанона-2 с октанолом-1. При добавлении к спирту 30 об.% кетона значение коэффициента синергизма достигает 1,65, а максимальное значение R составило 4,4.

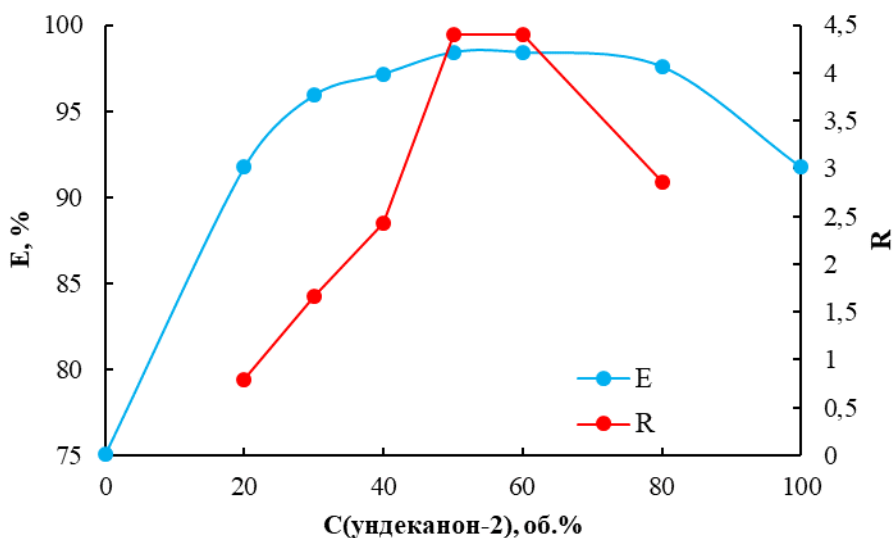


Рисунок 3.19 – Влияние состава смеси кетон-спирт на экстракцию железа(III). О:В = 1:1. $C(\text{HCl}) = 5,7$ моль/л, $C(\text{Fe}) = 8,4$ г/л

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 спиртовых ассоциатов, а также образование межмолекулярной связи гидроксильной группы спирта и карбонильной группы кетона, что также способствует разрушению самоассоциированного комплекса спирта. При дальнейшем увеличении соотношения кетон:спирт происходит снижение концентрации спирта, а следовательно и его мономеров [142]. Другими словами, добавление кетона к спирту способствует ослаблению связи в самоассоциированной молекуле спирта с последующим образованием более активных мономеров спирта, за счет чего, судя по всему, происходит увеличение экстракционной способности смеси кетон:спирт, то есть появляется синергетический эффект.

Несмотря на то, что максимальное извлечение смесью достигается при концентрации ундеканона-2 50-60 об.%, для последующего извлечения железа(III) 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 по сравнению с кетоном, что является важным аспектом при оценке возможности применения экстракции в промышленных масштабах.

При изучении влияния концентрации экстрагента на извлечение железа(III) установлено, что разбавление оказывает наибольшее влияние на экстракционную способность кетона, чем на экстракцию спиртами или смесью спирты-кетон (рис. 3.20). Так, при концентрации экстрагента в инертном разбавителе 20% степень извлечения Fe(III) ундеканом-2 составляет 2,5%, а для C_8+C_{10} и смеси C_8+C_{10} (70 об.%) с ундеканом-2 (30 об.%) $E = 25,0\%$ и 27,5% соответственно. Однако с повышением концентрации экстрагента происходит значительное увеличение степени извлечения железа(III). Так, при концентрации экстрагента 80 об.% степень извлечения составляет 75,1%, 83,4% и 91,7% для спиртов, кетона и их смеси соответственно.

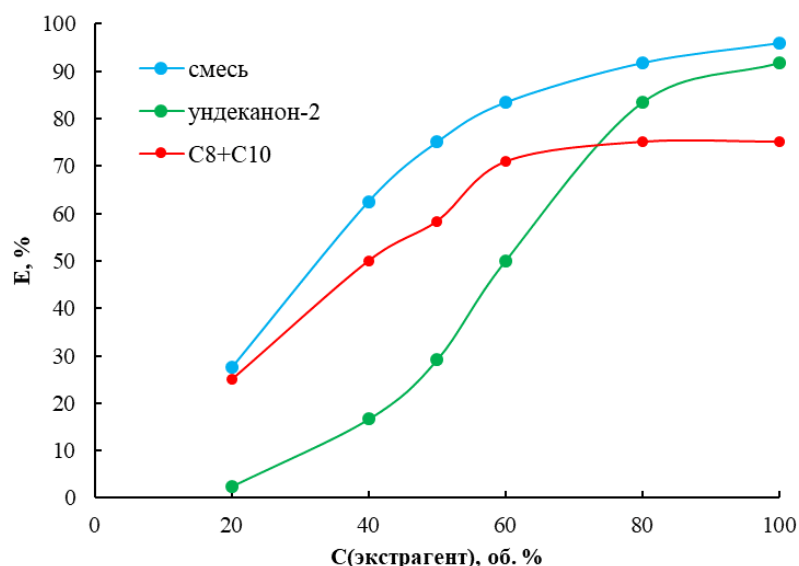


Рисунок 3.20 – Влияние концентрации экстрагента на извлечение железа(III).

Разбавитель – додекан, О:В = 1:1. $C(\text{HCl}) = 5,7$ моль/л, $C(\text{Fe}) = 8,4$ г/л

Значительную разницу между экстракцией ундеканом-2 и спиртами C_8+C_{10} можно объяснить также, как и влияние разбавления спирта кетоном. Алифатические спирты в концентрированном растворе преимущественно находятся в виде ассоциированных молекул [142]. При их разбавлении инертным разбавителем также, как и при разбавлении кетоном, происходит увеличение избыточной энтальпии [143]. Несмотря на то, что при разбавлении инертным разбавителем она меньше, чем при разбавлении кетоном, аналогичным образом происходит ослабление связи гидроксильных групп в спиртовом ассоциате, что приводит к упрощению их разрушения и образованию более активных мономеров. Кетоны же не самоассоциируют посредством разрушения водородных связей ввиду отсутствия донорного протона в молекуле [142], поэтому при разбавлении происходит уменьшение концентрации кетона, а, следовательно, и уменьшение его экстракционной способности.

Железо(III) извлекается смесью кетона и спирта лучше во всем диапазоне изучаемой концентрации экстрагентов. В разбавленных растворах извлечение возрастает за счет образования мономерных молекул спирта, а в концентрированных за счет присутствия в смеси кетона.

Исходя из зависимости коэффициента распределения железа(III) от концентрации экстрагента (рис. 3.21) можно заключить, что для экстракции одного моля железа(III) необходимо порядка 3,7 моля ундеканона-2, 1,5 моля спиртов C₈+C₁₀ и 2,5 моля смеси спирта с кетоном.

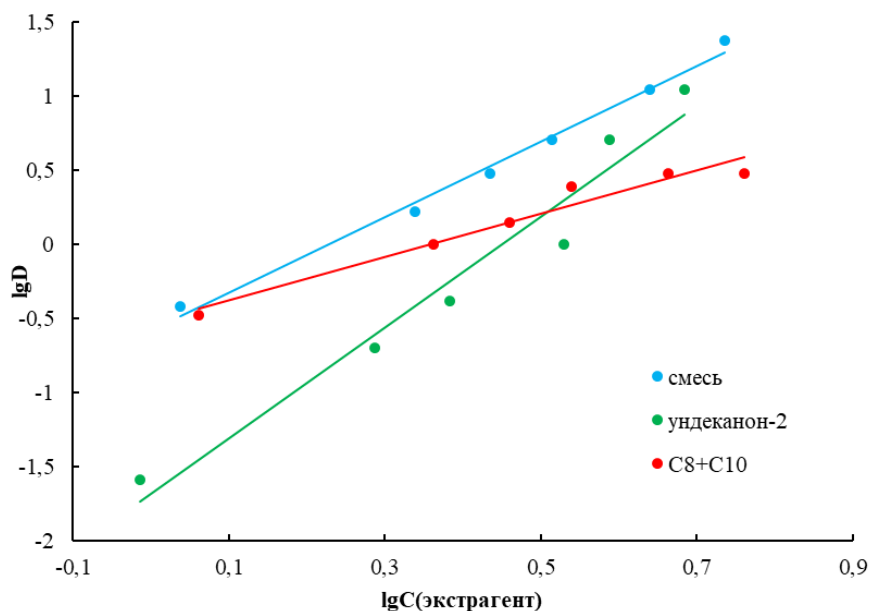
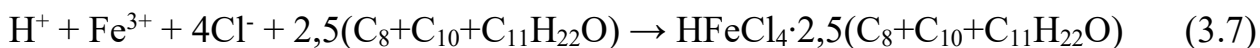
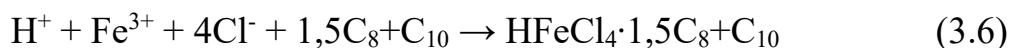
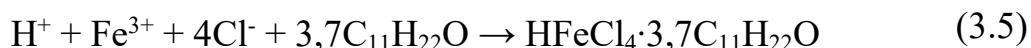


Рисунок 3.21 – Логарифмическая зависимость влияния концентрации экстрагента на извлечение железа(III). C(HCl)=5,7 моль/л, C(Fe) = 8,4 г/л

Так как при высоких концентрациях соляной кислоты железо(III) извлекается нейтральными кислородсодержащими экстрагентами и их смесями в виде HFeCl₄ [88, 102], то экстракционный процесс можно записать в виде уравнений 3.5-3.7 соответственно для ундеканона-2, C₈+C₁₀ и их смеси, содержащей 30 об.% кетона и 70 об.% спиртов:



3.2.3 ИК-спектрометрическое исследование экстрагентов и экстрактов на их основе

Для объяснения появления синергетического эффекта в системе октанон-2-октанол-1 проводились ИК-спектрометрические исследования

посредством сравнения ИК-спектров исходных октанола-1, октанона-2 и их смеси в соотношении 1:1 со спектрами, полученными после контакта экстрагентов с водой, соляной кислотой и раствором хлорида железа(III). Насыщение органической фазы проводилось при О:В = 1:2, температуре 20 °С в течение 5 минут. Спектры представлены на рисунках 3.22-3.24. При их сравнении установлено, что симметричные и антисимметричные деформационные колебания связи С-Н одинаковы для всех экстрагентов.

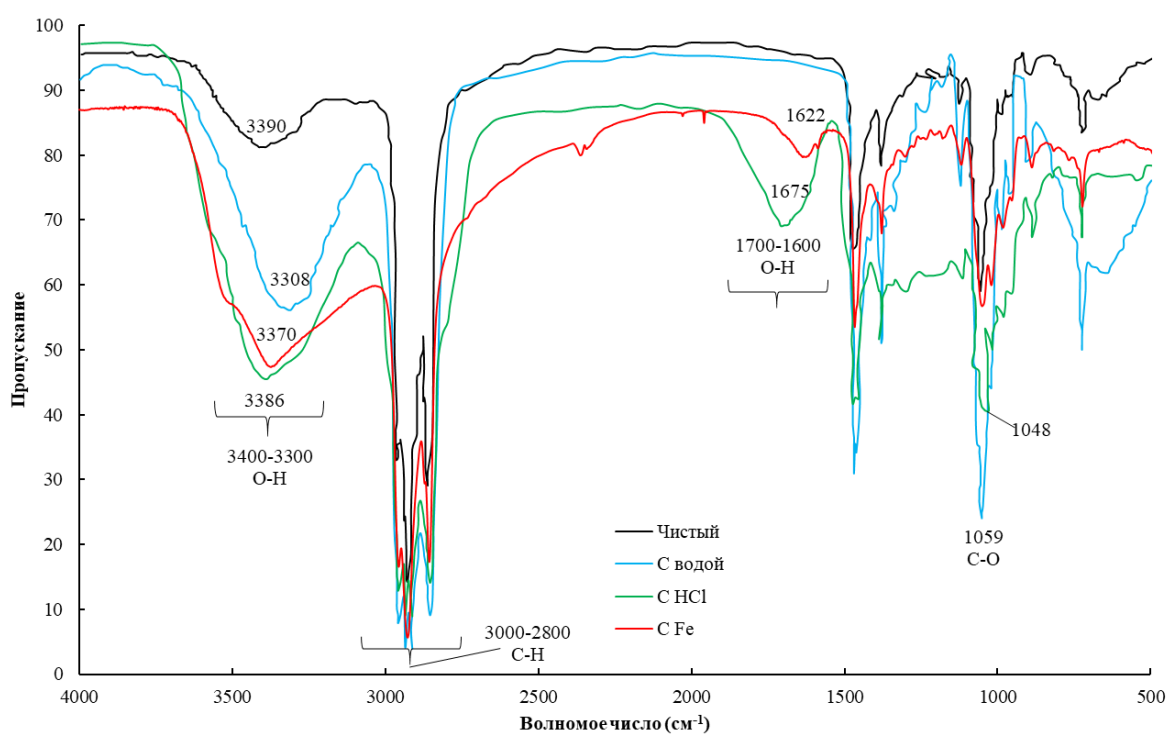


Рисунок 3.22 – ИК-спектры октанола-1

На спектрах октанола-1 после контакта с водной фазой наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний О-Н в области 3300-3400 см⁻¹, что связана с физическим растворением воды в спирте (рис. 3.22). Кроме того, в спектрах октанола-1 с HCl и Fe появляется полоса поглощения в области 1600-1700 см⁻¹, связанная с появлением ассоциированных молекул воды в спектре [144, 145]. Вероятно, это связано с увеличением соэкстракции воды в органическую фазу за счет гидратации экстрагируемых HCl и HFeCl₄ [146, 147]. Частота валентного колебания С-О смещена от 1059 см⁻¹ в чистом октаноле-1 до 1048 см⁻¹ в октаноле-1,

насыщенном железе. Это изменение может быть связано со стерическим эффектом, вызванным присоединением молекулы HFeCl_4 к атому кислорода, ограничивающим колебание $\text{C}-\text{O}$. Таким образом, вышеупомянутые изменения указывают на связывание железа(III) с октанолом-1 через гидроксильную группу спирта.

Наиболее интенсивные спектральные полосы октанона-2 при 3417 и 1717 см^{-1} относятся к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ группы (рис. 3.23). Пик поглощения при 1717 см^{-1} сместился до 1701 см^{-1} для насыщенного железом кетона, что может быть объяснено стерическим эффектом. В отличие от октанола-1, в спектре октанона-2 после контакта с HCl отсутствуют колебания OH -групп в диапазоне $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, что связано с тем, что кетоны практически не экстрагируют соляную кислоту (табл. 3.3). Однако подобные колебания присутствуют в экстракте, насыщенном железом, что свидетельствует о переходе железа в органическую фазу в виде акватированной хлоржелезистой кислоты.

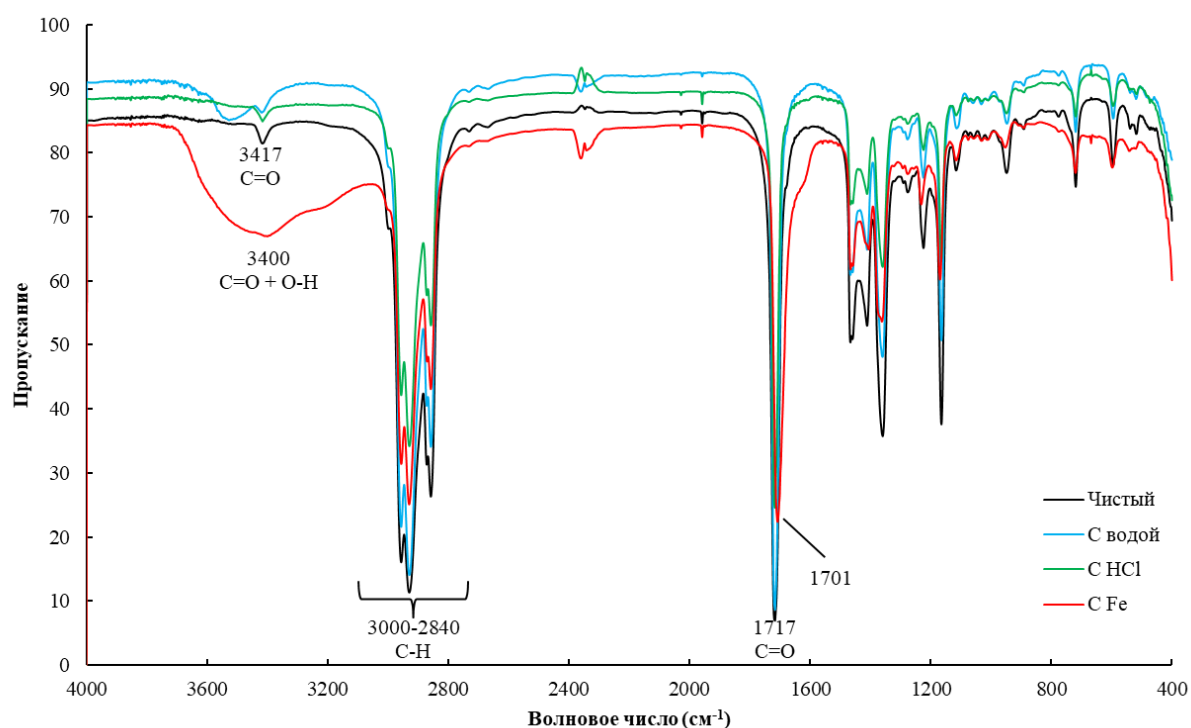


Рисунок 3.23 – ИК-спектры октанона-2

Таблица 3.3. Зависимость коэффициента распределения соляной кислоты при экстракции кетонами. $C(\text{HCl}) = 6$ моль/л, $\text{O}:\text{B} = 1:1$, $t = 20$ °C, $\tau = 5$ мин.

Экстрагент	Октанон-2	Нонанон-2	Деканон-2	Ундеканон-2	Октанол-1
D	0,01	0,005	0,003	0,003	0,15

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. 3.24). Известно, что образование крупных кластеров в спирте сопровождается уменьшением волнового числа полосы в диапазоне $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ [148]. 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 ассоциированного спирта и образованием водородной связи типа $\text{H}-\text{O}\cdots\text{O}=\text{C}$ между молекулами спирта и кетона. Также этот факт указывает на то, что фаза октанола-1, вероятно, присутствует в системе смешанных растворителей в виде мономеров и димеров [149].

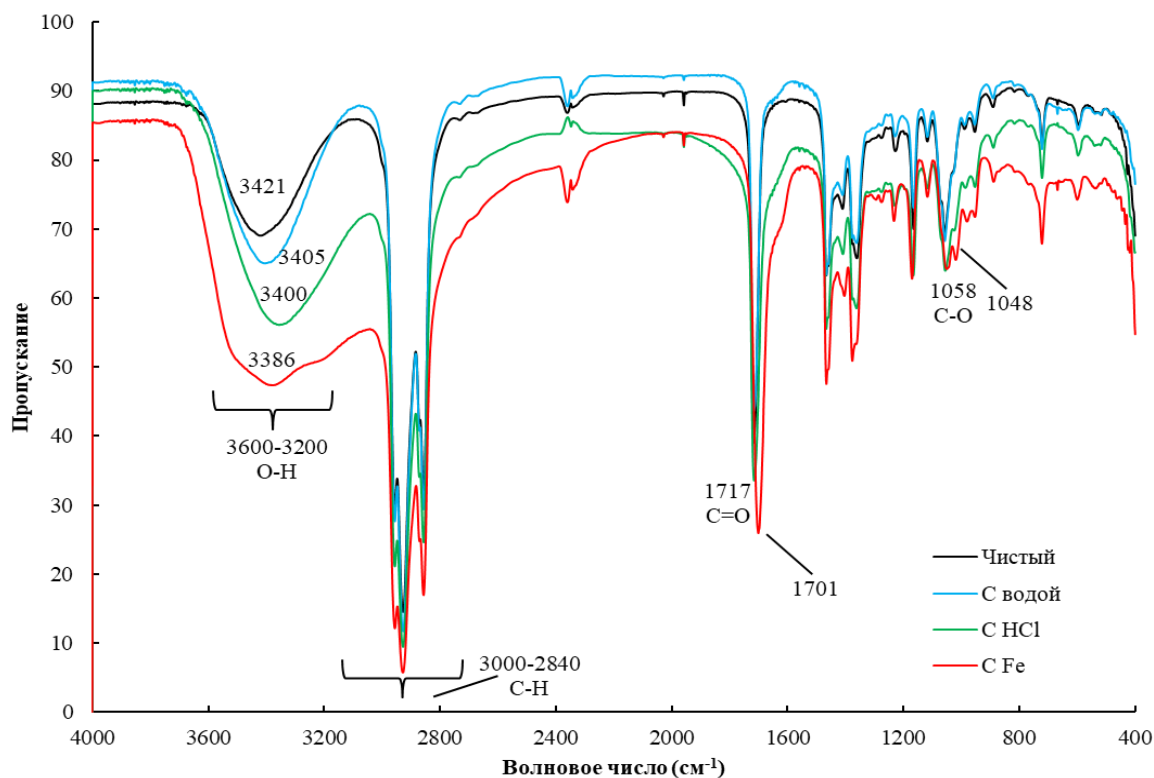


Рисунок 3.24 – ИК-спектры смеси октанол-1+окатнон-2 (1:1)

В спектрах смеси также идентифицируются характерные пики при 1717 см^{-1} и 1058 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями связей C=O и C-O соответственно, которые также сдвинуты до 1701 см^{-1} и 1048 см^{-1} в насыщенном железом экстракте, как и в случае железосодержащих октанола-1 и октанона-2. Следует отметить, что в экстрактах после контакта с H_2O и HCl полоса валентных колебаний воды симметрична, а в органической фазе, насыщенной Fe(III) , эта полоса становится асимметричной и ее максимум смещается до 3386 см^{-1} . Этот факт может свидетельствовать о наличии координированной воды в составе экстрагируемого комплекса [146, 147].

3.3 Влияние высаливателей на экстракцию железа(III)

В связи с повсеместным распространением железа в минеральном и техногенном сырье, оно является примесным компонентом при гидрометаллургическом получении многих металлов, поэтому проводилось изучение экстракции железа(III) из водных растворов хлоридов металлов, а также хлорида аммония.

3.3.1 Одновалентные высаливатели

В ходе работы изучалось влияние концентрации однозарядных высаливателей (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+) на экстракцию железа(III) октанолом-1, октанона-2 и их смесью в соотношении 1:1. Установлено, что при концентрации высаливателя 4 моль/л степень извлечения Fe(III) на фоне хлоридов щелочных металлов и аммония не превышала 10%, а на фоне HCl составила порядка 20% (рис. 3.25). При дальнейшем увеличении концентрации высаливателя происходит постепенное увеличение извлечения железа(III), которое наиболее ярко выражено для LiCl и HCl . При концентрации ионов лития и водорода 6 моль/л Fe^{3+} извлекается в органическую фазу на 50% и 60% соответственно, однако при той же концентрации натрия и аммония степень извлечения железа не превышает 13% и 4% соответственно.

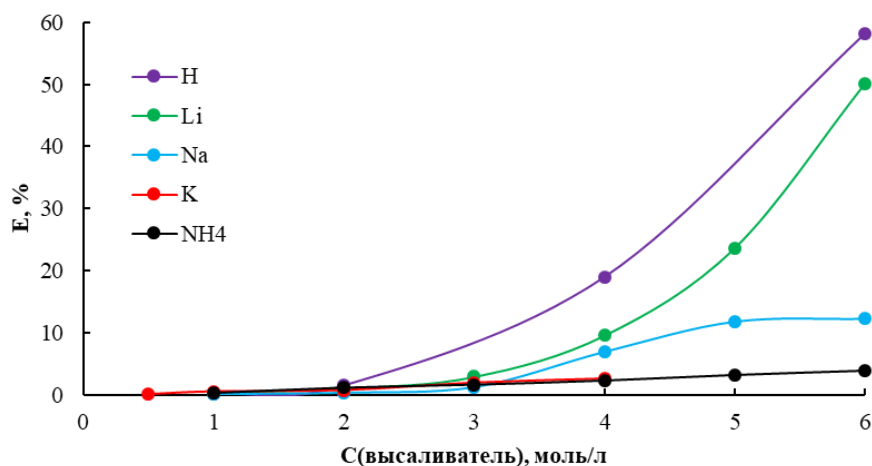


Рисунок 3.25 – Влияние концентрации одновалентных высаливателей на экстракцию Fe(III) октанолом-1. О:В = 1:1, С(Fe) = 10 г/л

Аналогичная зависимость прослеживается и при извлечении железа(III) октанон-2 и смесью октанон-2-октанол-1 в соотношении 1:1 (рис. 3.26 и 3.27 соответственно). Наблюдается постепенное увеличение экстракции Fe(III) при концентрации высаливателя более 4 моль/л. С ростом концентрации высаливателя до 6 моль/л степень извлечения октанон-2 и смесью значительно выше, чем октанолом-1. Железо(III) извлекается октанон-2 на 97% на фоне H^+ , 90% на фоне Li^+ , 29% на фоне Na^+ и 18% на фоне NH_4^+ при их концентрации 6 моль/л. Для смеси при аналогичном солевом фоне извлечение составляет 98, 91, 44 и 22% соответственно.

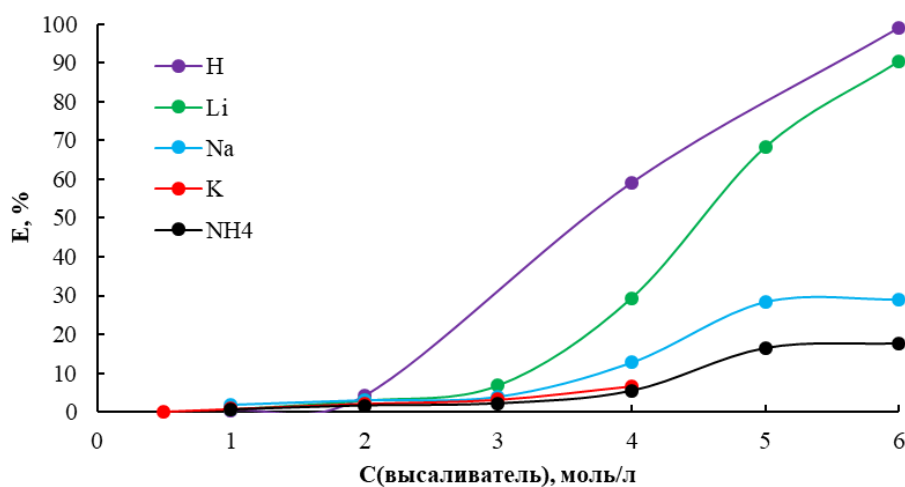


Рисунок 3.26 – Влияние концентрации одновалентных высаливателей на экстракцию Fe(III) октанон-2. О:В = 1:1, С(Fe^{3+}) = 10 г/л

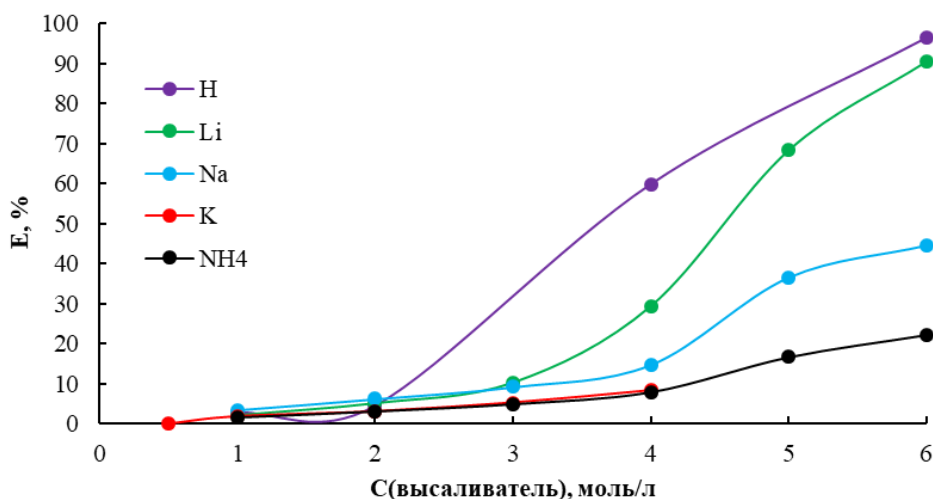


Рисунок 3.27 – Влияние концентрации одновалентных высаливателей на экстракцию Fe(III) смесью октанол-1-октанон-2. О:В = 1:1, $C(\text{Fe}^{3+}) = 10 \text{ г/л}$

Сравнение высаливающей способности однозарядных катионов проводили при их концентрации 4 моль/л ввиду низкой растворимости KCl. Установлено, что высаливающая способность снижается в ряду $\text{H}^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$ (рис. 3.28) [150]. Полученные данные подтверждают, что с ростом ионного радиуса катиона его высаливающая способность снижается [151]. Кроме того, степень извлечения железа(III) возрастает в ряду октанол-1 < октанон-2 < смесь, что также коррелирует с ранее полученными данными по экстракции железа(III) алифатическими спиртами, кетонами и их смесями (см. раздел 3.2).

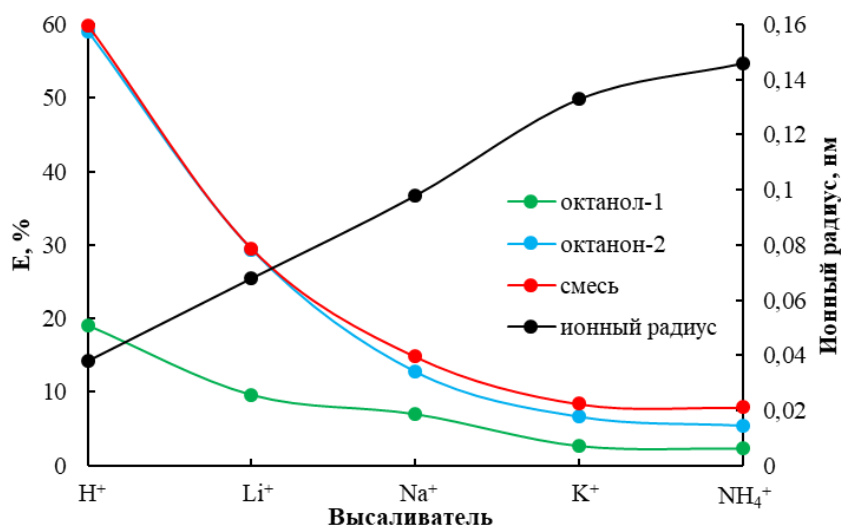


Рисунок 3.28 – Влияние радиуса катиона высаливателя на экстракцию Fe(III).

О:В = 1:1, $C(\text{Cl}^-) = 4 \text{ моль/л}$, $C(\text{Fe}^{3+}) = 10 \text{ г/л}$

3.3.2 Двухвалентные высаливатели

При экстракции железа(III) октанолом-1 из водных растворов хлоридов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} установлено, что при концентрации высаливателя менее 2 моль/л степень извлечения Fe(III) не превышала 10% (рис. 3.29). С ростом концентрации металлов происходит значительный рост степени извлечения – на фоне большинства высаливателей при их концентрации ≥ 3 моль/л извлечение превышает 50%, а при концентрации ≥ 4 моль/л превышает 70% для Mg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} и Mn^{2+} . Исключение составляют Sr^{2+} , Zn^{2+} и Cu^{2+} .

Если извлечение на фоне $SrCl_2$ лимитируется его низкой растворимостью в воде относительно других изучаемых хлоридов металлов, то для $CuCl_2$ и $ZnCl_2$ невысокое извлечение можно объяснить состоянием катионов Zn^{2+} и Cu^{2+} в концентрированных водных растворах их солей. Так, Zn(II) в концентрированном водном растворе соли присутствует в виде нескольких комплексных соединений – $[ZnCl_2(H_2O)_2]$, $[ZnCl_3(H_2O)_2]^-$ и $[ZnCl_4]^{2-}$, причем анионные комплексы преобладают при концентрации цинка более 1 моль/л [152]. В результате происходит экстракция цинка(II) по гидратно-сольватному механизму в виде нейтральных молекул, например H_2ZnCl_4 [153], что приводит к подавлению извлечения железа(III). Хлорид меди в концентрированном водном растворе также присутствует в виде аквакомплексов анионов $CuCl_3^-$ и $CuCl_4^{2-}$ при концентрации меди более 2,5 моль/л [154]. В связи с тем, что анионные комплексы меди также способны экстрагироваться нейтральными экстрагентами в виде H_2CuCl_4 [155], то, как и в случае с цинком, происходит конкурирующая экстракция меди(II) и железа(III) по гидратно-сольватному механизму, в связи с чем снижается извлечение Fe(III).

Сравнивая между собой высаливающую способность ионов магния и кальция очевидно, что магний в большей степени способствует экстракции железа. В связи с их схожими химическими свойствами и состоянием в растворах в виде катионных аквакомплексов [156], значительную разницу

между их высаливающей способностью, как и для одновалентных высаливателей, можно объяснить размером ионного радиуса катиона, составляющего 0,072 нм для Mg^{2+} и 0,106 нм для Ca^{2+} .

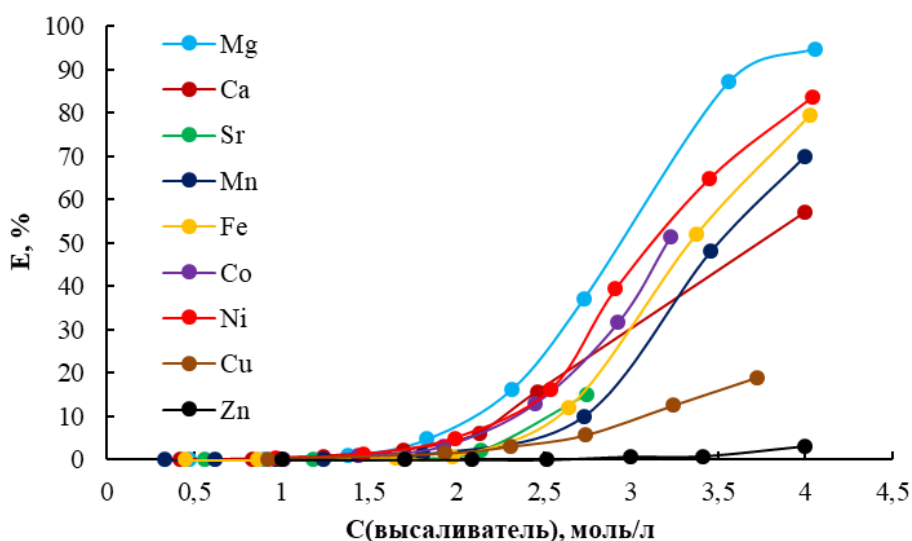


Рисунок 3.29 – Влияние концентрации двухвалентных высаливателей на экстракцию железа(III) октанолом-1. О:В = 1:1, $C(Fe^{3+}) = 10$ г/л

Сравнение высаливающей способности Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} проводилось при концентрации высаливателя ~ 3 моль/л в связи с более низкой растворимостью $CoCl_2$ по сравнению с солями других металлов. Из полученной зависимости видно, что высаливающая способность перечисленных металлов уменьшается в ряду $Ni^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$ (рис. 3.29). При более высокой концентрации тенденция сохраняется и ряд по высаливающей способности представлен как $Ni^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$. Результаты подтверждают, что с ростом ионного радиуса катиона его высаливающая способность снижается и согласуются с данными по одновалентным высаливателям [157]. Также подобная зависимость может быть связана и с состоянием Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} в концентрированных растворах их хлоридных солей. Так, никель и кобальт присутствуют преимущественно в виде катионных аквакомплексов, которые не содержат хлор во внутренней сфере лиганда: $Ni[(H_2O)_6]^{2+}$, $Ni[(H_2O)_6]Cl^+$ [158]; $Co[(H_2O)_6]^{2+}$, $Co[(H_2O)_6]Cl^+$ [158]. При этом, для марганца и железа(II) преобладают

аквахлорокомплексы, в которых один или два атома хлора находятся во внутренней сфере лиганда: $\text{Mn}[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$, $\text{Mn}[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^0$ [159]; $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$, $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^0$ [160]. Таким образом, для переноса хлора к Fe(III) с образованием экстрагируемого соединения HFeCl_4 [84] необходимо разрушение существующего аквахлорокомплекса Mn^{2+} и Fe^{2+} , однако такая необходимость отсутствует в растворах Co^{2+} и Ni^{2+} . В результате, для переноса хлора к Fe(III) в кобальтовых и никелевых растворах требуется затратить меньшее количество энергии, чем в растворах Mn^{2+} и Fe^{2+} , что также может влиять на полученную зависимость высаливающей способности металлов.

Аналогичные зависимости наблюдаются и при сравнении высаливающей способности двухзарядных высаливателей при экстракции железа(III) октаном-2 и его смесью с октанолом-1 в соотношении 1:1 (рис. 3.30 и 3.31 соответственно). Сохраняются все основные закономерности, описанные выше, наблюдаемые при экстракции октанолом-1. Существенное изменение наблюдается только при экстракции Fe(III) смесью из раствора CuCl_2 , где максимальное извлечение Fe(III) достигает 47%, в то время как при экстракции индивидуальными компонентами смеси оно не превышает 25%. Таким образом синергетический эффект на фоне меди проявляется наиболее явно.

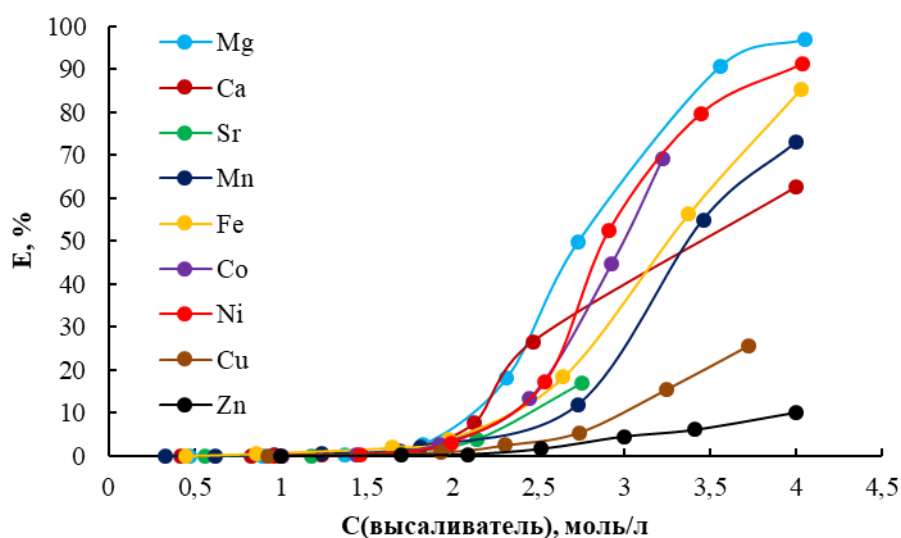


Рисунок 3.30 – Влияние концентрации двухвалентных высаливателей на экстракцию Fe(III) октаном-2. О:В = 1:1, $C(\text{Fe}^{3+}) = 10$ г/л

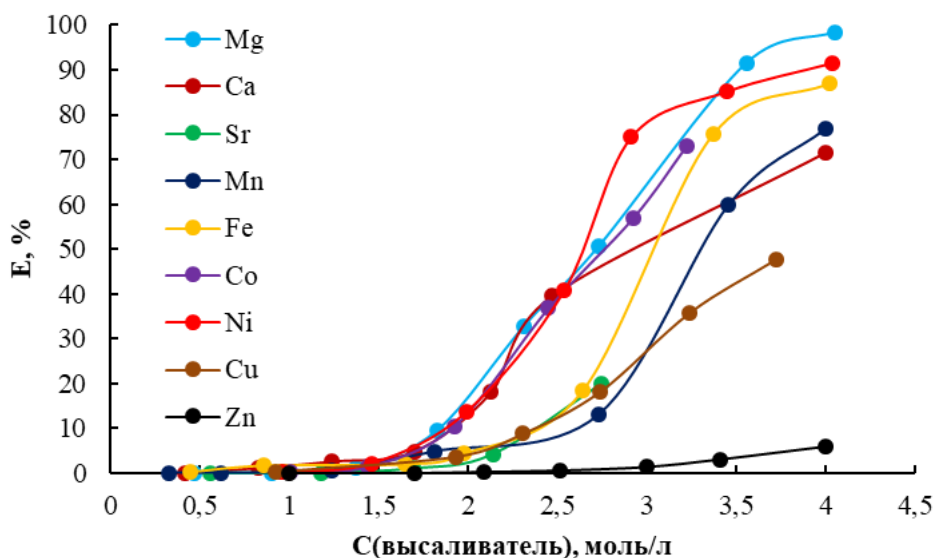


Рисунок 3.31 – Влияние концентрации двухвалентных высаливателей на экстракцию Fe(III) смесью октанон-2:октанол-1 = 1:1. О:В = 1:1, $C(\text{Fe}^{3+}) = 10$ г/л

3.3.3 Трехвалентные высаливатели

В качестве трехвалентных высаливателей для экстракции железа(III) октанолом-1, октанон-2 и их смесью 1:1 использовались Al^{3+} , Cr^{3+} и La^{3+} . При этом, высаливающая способность металлов возрастает в ряду $\text{Cr}^{3+} < \text{La}^{3+} < \text{Al}^{3+}$ для всех экстрагентов (рис. 3.32 (а, б, в)). Степень извлечения Fe(III) для всех экстрагентов на фоне хрома не превышала 40%, на фоне лантана – 82%, а на фоне алюминия составила не менее 84%. Величина ионных радиусов металлов увеличивается в ряду $\text{Al}^{3+} < \text{Cr}^{3+} < \text{La}^{3+}$, однако в концентрированных водных растворах их хлориды существуют в виде $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [161]; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ [162]; $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ [163]. Таким образом, в связи с закомплексованностью хлора в хроматных растворах, и, следовательно, меньшего количества свободных анионов для образования HFeCl_4 , высаливающая способность хрома уступает лантану, несмотря на то, что ионный радиус $\text{Cr}^{3+} < \text{La}^{3+}$.

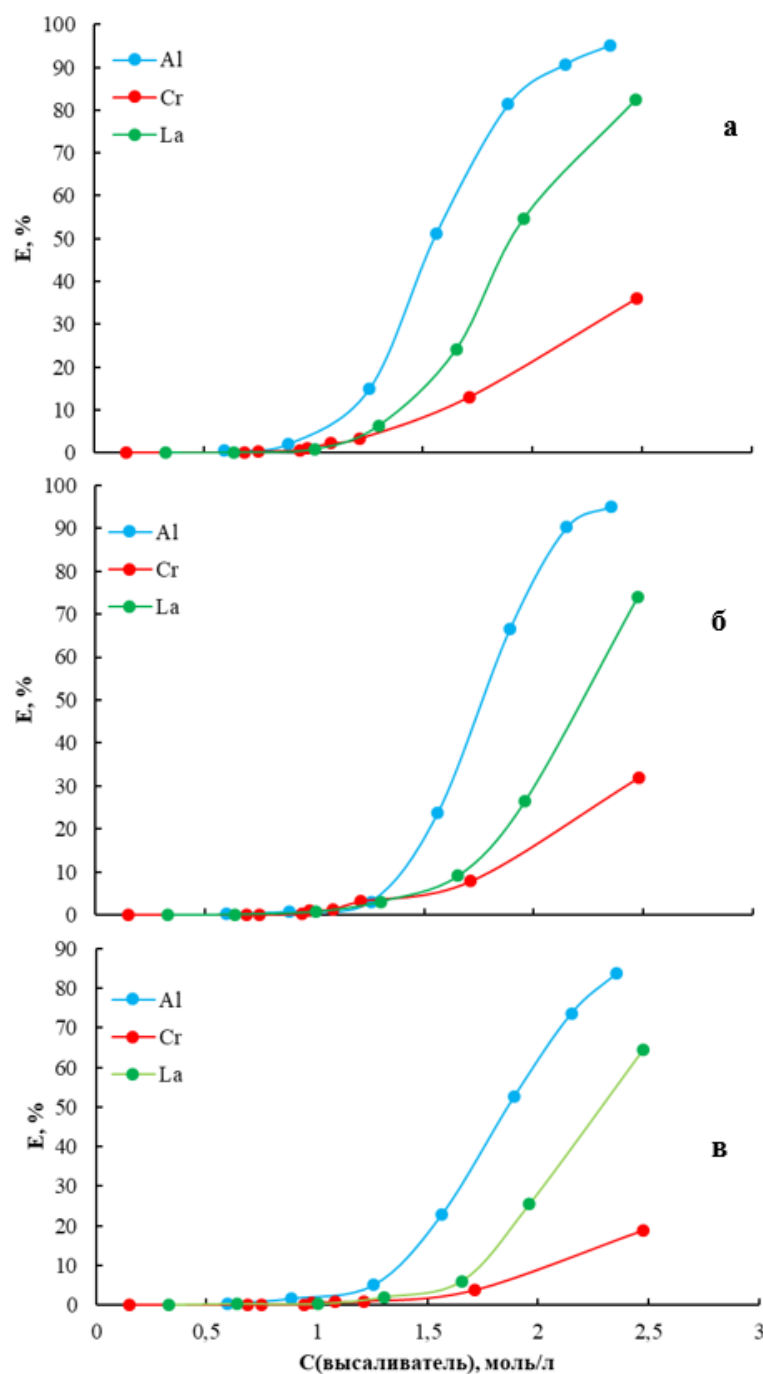


Рисунок 3.32 – Влияние концентрации трехвалентных высаливателей на экстракцию Fe(III). О:В = 1:1, $C(\text{Fe}^{3+}) = 10$ г/л.
 Экстрагент: а – октанол-1, б – октанон-2, в – смесь 1:1

Сравнивая экстракцию железа(III) из растворов всех представленных катионов при их предельной растворимости или при максимальной изучаемой концентрации (рис. 3.33) можно заключить, что:

1) Синергетический эффект смеси кетона и спирта проявляется при экстракции Fe(III) на фоне всех высаливателей за исключением Zn^{2+} , что,

вероятно, связано с более высокой экстракцией цинка октанол-1 по сравнению с октаном-2, поэтому кетон извлекает железо(III) лучше, чем смесь кетон-спирт.

2) Высаливающая способность катионов уменьшается с ростом ионного радиуса атома.

3) Высаливающая способность зависит от состояния катиона-высаливателя в растворе собственной соли, а именно: чем больше хлорид-ионов находится во внутренней сфере лиганда комплексного соединения катиона, тем хуже его высаливающая способность.

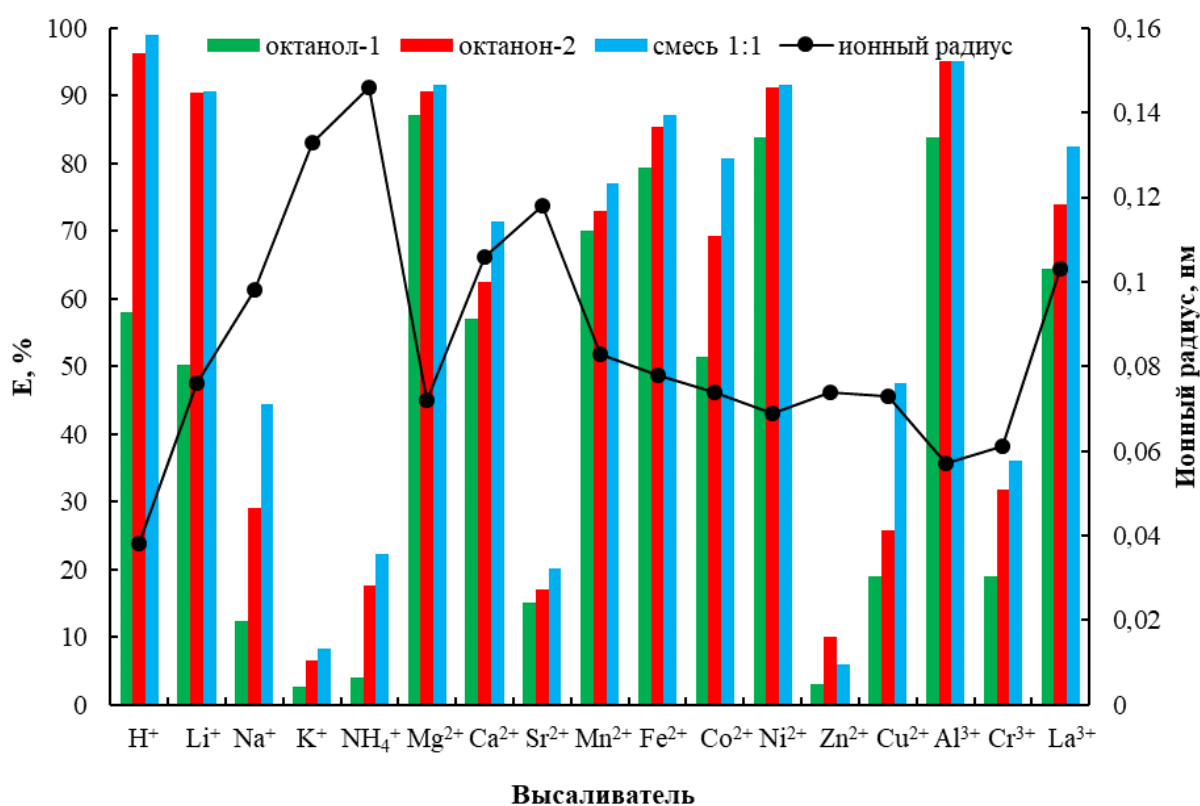


Рисунок 3.33 – Зависимость извлечения Fe(III) от высаливателей при их предельной растворимости или при максимальной изучаемой концентрации

Из рис. 3.33 видно, что железо достаточно эффективно извлекается из большинства концентрированных хлоридных растворов цветных металлов, что говорит о возможности его извлечения для очистки производственных растворов.

Выводы главы 3

1. Проведены детальные исследования экстракционного извлечения железа(III) из солянокислых растворов алифатическими кетонами с длиной углеводородной цепи C₈-C₁₁. При их использовании возможно проводить не только глубокую экстракцию железа(III), но и получать концентрированные реэкстракты. С ростом длины углеводородного радикала экстракционная способность кетонов снижается, но остается достаточно высокой, что позволяет их рекомендовать для глубокого извлечения железа(III) из хлоридных и солянокислых растворов.

2. При экстракции железа(III) алифатическими спиртами из солянокислых растворов установлено, что добавление инертных разбавителей в количестве не более 20% к неразветвленным изомерам октилового спирта способствует возрастанию извлечения Fe(III), что связано со значительным падением степени соэкстракции кислоты при разбавлении спиртов.

3. Высокой экстракционной способностью по отношению к железу(III) обладают не только кетоны, но и их смеси со спиртами, при экстракции которыми проявляется синергетический эффект. Выдвинуто предположение о причине появления эффекта за счет образования более слабой межмолекулярной водородной связи кетон-спирт, чем спирт-спирт, что приводит к образованию более активных мономеров спирта при контакте органической смеси с железосодержащим водным раствором.

4. Посредством сравнения ИК-спектров октанола-1, октанона-2 и их смеси в соотношении 1:1 в чистом виде, а также после контакта с водой и их солянокислых и железистых экстрактов установлено, что синергетический эффект при экстракции смесями кетона и спирта проявляется за счет образования менее прочных межмолекулярных водородных связей между кетоном и спиртом, вместо связи спирт-спирт, что приводит к повышению активности спирта, и, следовательно, росту его экстракционной способности.

5. При экстракции железа(III) из хлоридных солевых растворов октанол-1, октанол-2 и их смесью в соотношении 1:1 большей высаливающей способностью обладает катион, имеющий меньший ионный радиус. Эффективная экстракция Fe(III) из хлоридных солевых вышеуказанными экстрагентами происходит при выполнении условий:

а. Концентрация хлорид-иона в растворе составляет не менее 6 моль/л.

б. Матричный катион присутствует в растворе в виде катионных аквакомплексов, причем экстракция протекает лучше из растворов металлов, катионы которых не содержат хлор во внутренней сфере лиганда.

4 Экстракция железа(III) из солянокислых солевых растворов

В гидрометаллургической практике возможно образование различных по составу солянокислых железосодержащих растворов, в связи с этим изучено экстракционное извлечение железа(III) из некоторых солянокислых растворов выщелачивания минерального и техногенного сырья.

4.1 Экстракция железа(III) из хлоридных алюминатных растворов

Оксид железа(III) наряду с кремнеземом является одной из основных примесей при производстве глинозема. Железо в основном присутствует в бокситах в виде гематита (Fe_2O_3) и гетита (FeOOH), высокое содержание которых позволяет получить магнетизированные бокситы гидротермальным способом, в результате чего достигается эффективное отделение магнитного оксида железа от немагнитных фаз [164]. Также выделение железа возможно и посредством солянокислотного выщелачивания, при котором более 90% железа при атмосферном давлении переходит в раствор, а большая часть алюминия остается в твердой фазе [165]. Для извлечения и концентрирования железа(III) с получением товарной железистой продукции, а также возможности повторного использования HCl возможно применение жидкостной экстракции, позволяющей в полной степени реализовать технологическую схему обезжелезивания боксита [166]. В ходе работы изучено экстракционное извлечение Fe(III) октанолом-1 из раствора солянокислотного выщелачивания боксита [167]. В связи с невысокой эффективностью октанола-1 ($D < 3$), изучена возможность экстракции железа(III) смесями кетонов и спиртов.

Для изучения экстракционного извлечения железа(III) из солянокислого раствора выщелачивания боксита смесью $\text{C}_8 + \text{C}_{10}$ (70%) и ундеканона-2 (30%) получена изотерма экстракции (рис. 4.1). Установлено, что при экстракции железа(III) из раствора состава, г/л: $\text{Fe} - 7,47$, $\text{Al} - 1,7$, $\text{Ca} - 0,35$, $\text{Cr} - 0,35$ 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. 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 на стадии реэкстракции. Кроме того, полученный рафинат можно вернуть на стадию выщелачивания боксита, в ходе которого железо будет выступать в роли высаливателя.

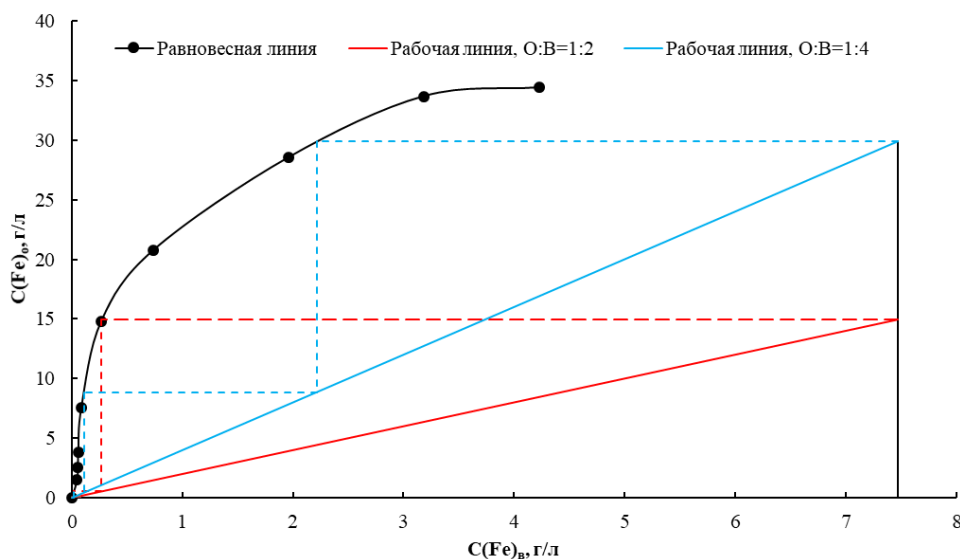


Рисунок 4.1 – Изотерма экстракции железа(III) смесью спиртов C_8+C_{10} (70%) и ундеканона-2 (30%). $C(Fe^{3+}) = 7,47$ г/л, $C(HCl) = 6$ моль/л

Так как в растворе выщелачивания боксита присутствуют алюминий, кальций и хром, происходит их соэкстракция с железом(III) (рис. 4.2).

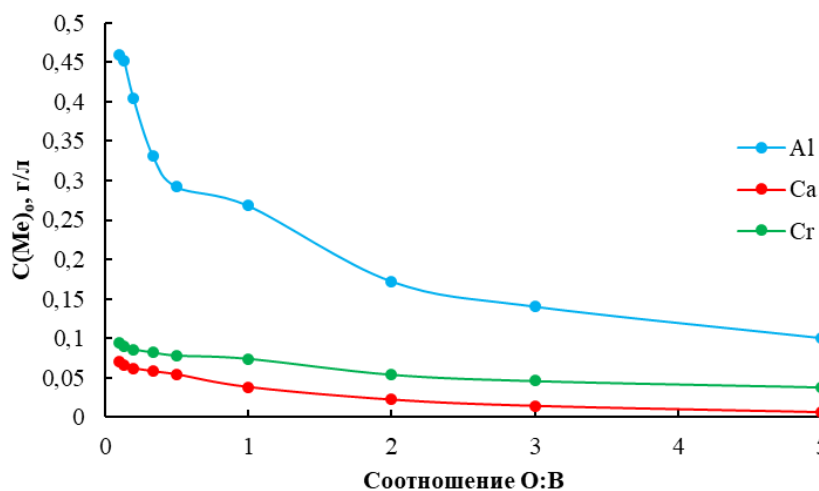


Рисунок 4.2 – Соэкстракция примесей при экстракции железа(III) из раствора состава, г/л: Fe – 7,47, Al – 1,7, Ca – 0,35, Cr – 0,35; $C(HCl) = 6$ моль/л

Для получения очищенного от примесей экстракта железа(III) изучена промывка органической фазы при разном соотношении О:В (рис. 4.3). Во избежание реэкстракции Fe(III) с примесными металлами, в качестве промывного раствора использовали 7 моль/л HCl. Как видно из рисунка, степень отмывки экстракта от примесей максимальна при соотношении 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 около 1,3% Fe(III). Таким образом, для получения чистого экстракта Fe(III) необходимо провести 2 ступени промывки при соотношении О:В = 5:1.

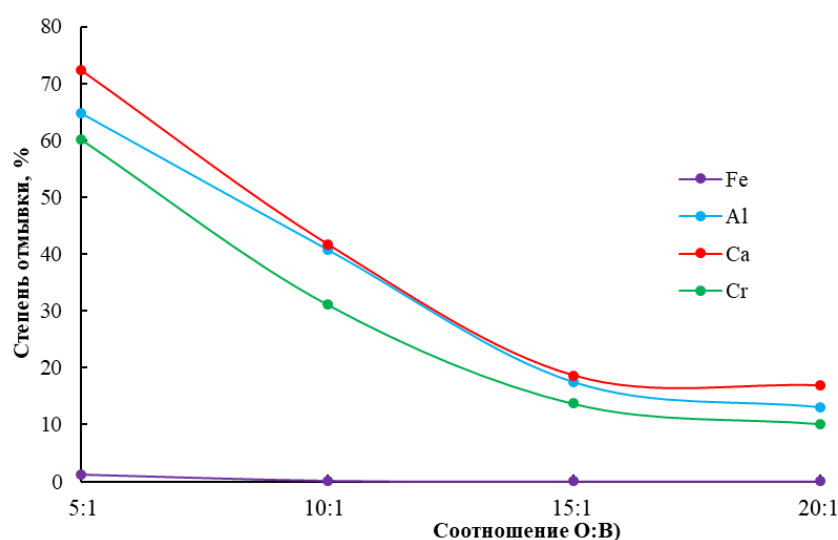


Рисунок 4.3 – Промывка экстракта железа(III) от примесей при различном соотношении О:В. $C(\text{HCl}) = 7$ моль/л

Для изучения реэкстракции железа(III) из смеси $\text{C}_8 + \text{C}_{10}$ (70%) + ундеканон-2 (30%) построена изотерма реэкстракции при различной концентрации железа(III) в органической фазе (рис. 4.4). В качестве реэкстрагента использовали 0,2 моль/л HCl во избежание образования третьей фазы. Из полученной изотермы видно, что при концентрации железа(III) в органической фазе 20 г/л возможно его извлечение за одну ступень реэкстракции до его остаточной концентрации 0,42 г/л при О:В = 1:1. Однако при этом за две ступени реэкстракции возможно его удаление до концентрации 0,12 г/л при соотношении О:В = 2:1, что говорит о

возможности получения более концентрированного по железу реэкстракта, который в дальнейшем может быть направлен на получение дополнительной железосодержащей продукции.

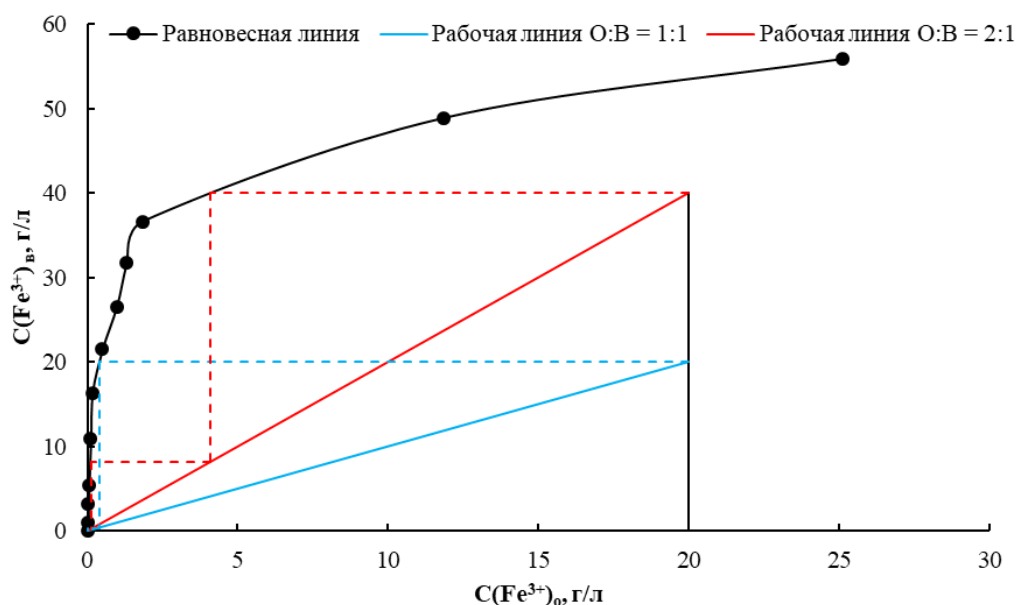


Рисунок 4.4 – Изотерма реэкстракции железа(III) 0,2 моль/л HCl

На основании полученных результатов проведены испытания по экстракции железа(III) в непрерывном режиме на каскаде экстракторов (см. главу 2). Целью испытаний было удаление из хлоридного раствора выщелачивания боксита основной части Fe(III) с получением чистого и концентрированного раствора хлорного железа. 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 О:В = 1:2,5, на промывке О:В = 5:1, на реэкстракции О:В = 5:1. В качестве исходного раствора выступал солянокислый раствор выщелачивания боксита состава, 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. Схема экстракционного каскада представлена на рисунке 4.5,

а на рисунке 4.6 представлены водные фазы из соответствующей камеры каскада экстракторов.

Составы основных растворов, полученных на экстракционном каскаде в процессе непрерывной работы, приведены в таблице 4.1.

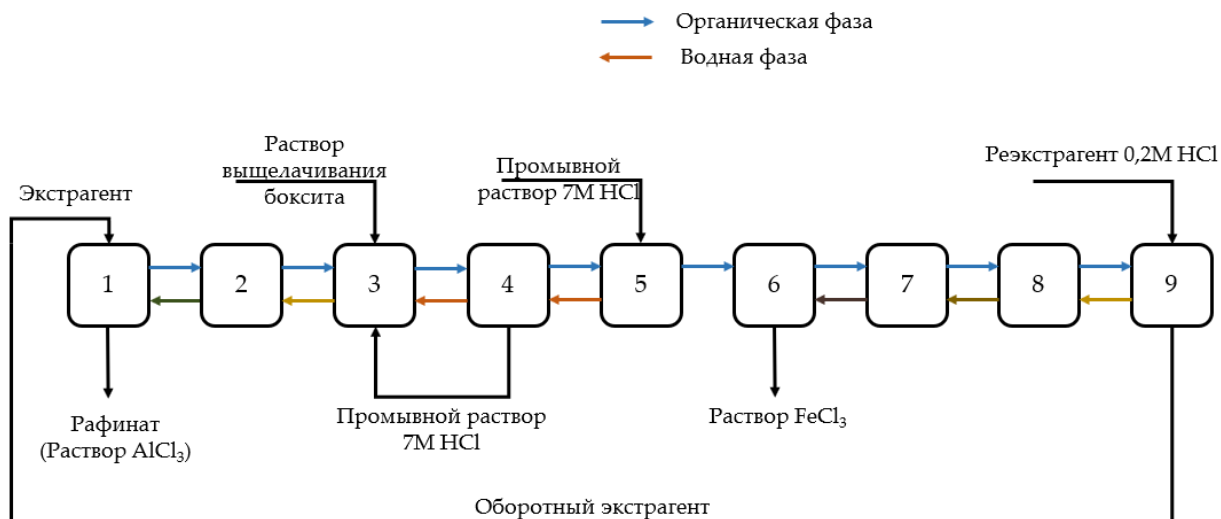


Рисунок 4.5 – Схема каскада экстракторов для извлечения железа(III) из солянокислого раствора выщелачивания боксита

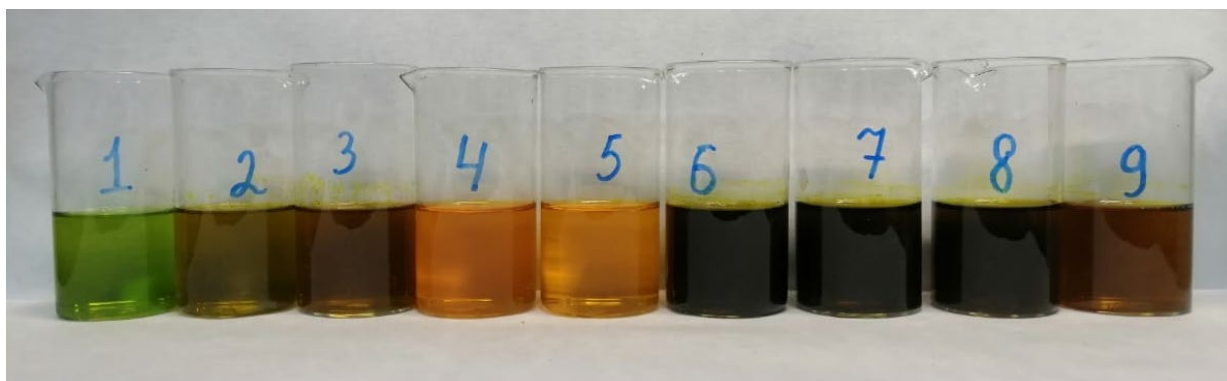


Рисунок 4.6 – Водные фазы из соответствующей камеры экстрактора

Таблица 4.1. Состав исходного раствора, рафината, промывного раствора и реэкстракта

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

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 О:В 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. На основании полученных результатов разработана принципиальная схема экстракции Fe(III) из солянокислого раствора выщелачивания боксита (рис. 4.7) [168].

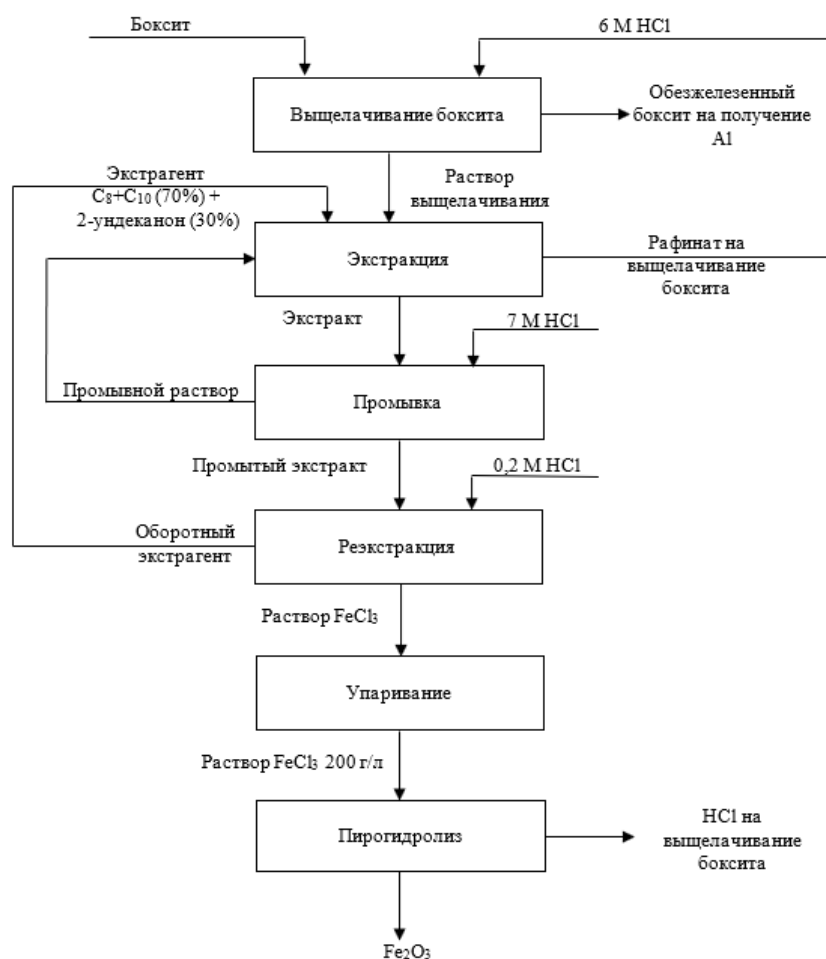


Рисунок 4.7 – Принципиальная схема экстракционного извлечения железа(III) из хлоридного раствора выщелачивания боксита

4.2 Извлечение железа(III) из солянокислых растворов выщелачивания железистых отходов

4.2.1 Выделение Fe(III) из раствора выщелачивания металлургического шлака

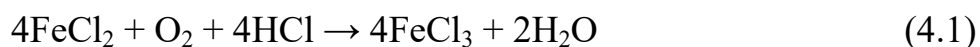
4.2.1.1 Окисление с извлечением железа в растворе выщелачивания металлургического шлака

Для эффективной комплексной переработки металлургических шлаков необходимо выделить максимально возможное количество ценных компонентов, в том числе и макрокомпонента шлака – железа. В работе использовались солянокислые растворы выщелачивания металлургического шлака комбината «Южуралникель», содержащего в среднем, %: SiO_2 – 30,2, Fe – 27,5, Ni – 0,5, Co – 0,1, Cu – 0,02, Al – 2,36, Mg – 3,81, Ca – 6,48, S – 1,59, выщелачивание которого проводилось согласно методике [169]. В результате выщелачивания образовывались растворы, содержащие 50-80 г/л Fe и 6-7 моль/л HCl.

Поскольку железо в металлургическом шлаке присутствует преимущественно в двухвалентном состоянии [169], необходимо его окисление для дальнейшего извлечения. Одним из наиболее эффективных способов окисления железа в промышленности является хлорирование железосодержащего раствора [102, 170], однако применение газообразного хлора требует специального оборудования и организации хлорного хозяйства, что делает производство опасным [171]. Кроме того, при использовании для окисления хлора в технологии будет накапливаться избыточный хлор, который надо выводить в виде какого-то продукта.

Очевидно, что наиболее технологично было бы проведение окисления железа(II) кислородом воздуха или чистым кислородом. Известно, что данный процесс эффективно протекает лишь при $\text{pH} > 2$ с дальнейшим выделением железа из раствора в виде гидроксида железа(III) [172-174]. В ходе работы установлено, что при барботировании воздуха через

солянокислый раствор выщелачивания шлака за 7 часов степень окисления железа(II) составила 1,7 и 2,8% при температуре 50 и 80 °С соответственно (рис. 4.8). Реакцию окисления воздухом можно записать в виде уравнения 4.1:



При этом стоит отметить, что введение катиона поливалентного металла влияет на процесс окисления: так, добавление в раствор меди до концентрации 5 г/л приводит к увеличению степени окисленности железа до 7% (рис. 4.8). Вероятно, в растворе происходит окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} с восстановлением Cu^{2+} до Cu^+ .

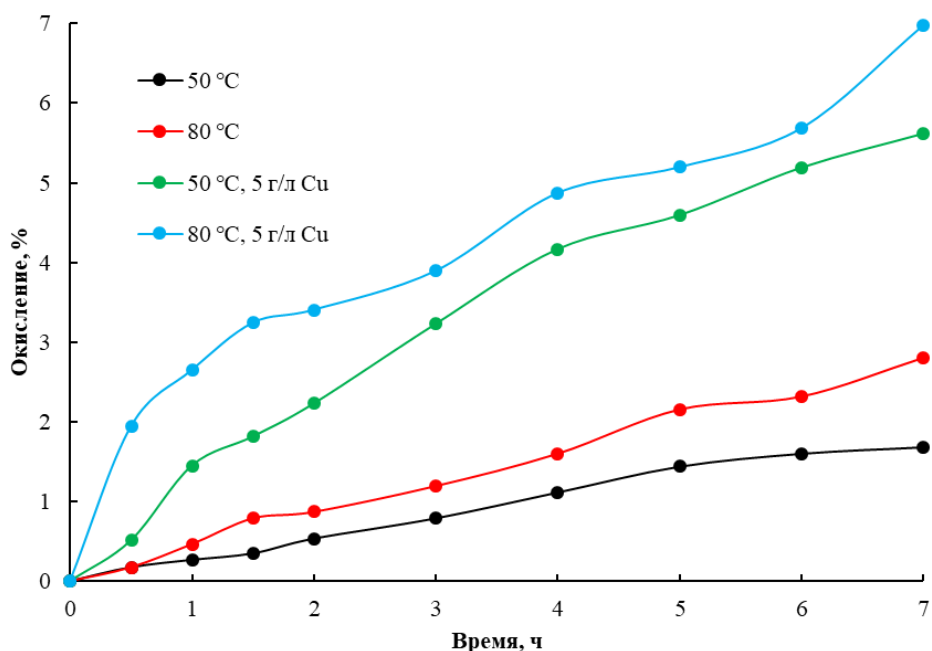


Рисунок 4.8 – Окисление Fe^{2+} кислородом воздуха при различных условиях

При барботировании через раствор чистого кислорода окисление протекает с большей скоростью, однако за 2,5 часа Fe(II) переходит в Fe(III) на 4%, а при добавлении меди – на 7,4%, что свидетельствует о все еще низкой эффективности процесса (рис. 4.9).

Известно, что при барботировании кислородсодержащего газа через смесь, образованную низкокипящими экстрагентами и солянокислым раствором хлористого железа, Fe(II) окисляется до Fe(III) при температуре 25-40 °С. Причем в качестве экстрагентов, способствующих окислению,

применяют МИБК и ди-изопропиловый эфир [175]. Однако, помимо снижения технологичности процесса за счет высокой растворимости экстрагентов, способ является пожароопасным в связи с низкой температурой вспышки предложенных органических веществ [125].

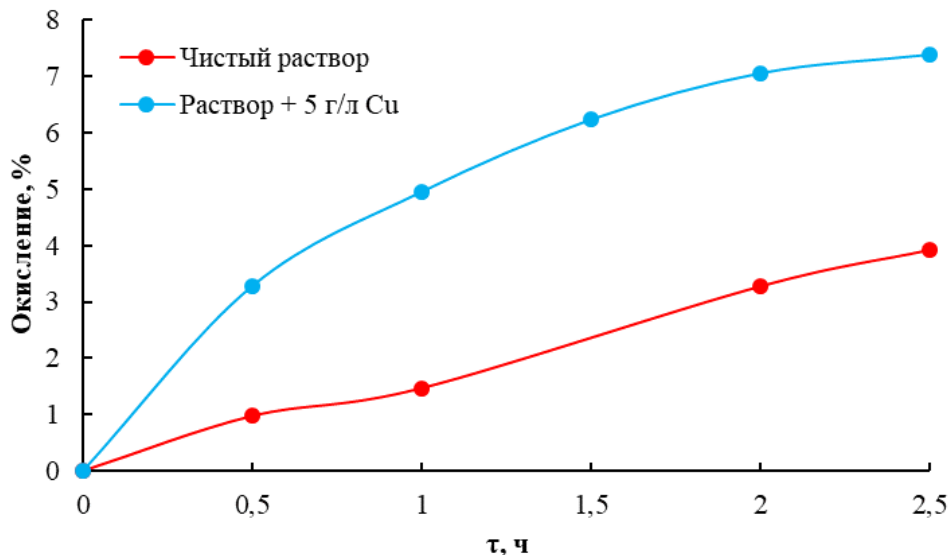


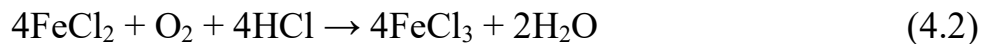
Рисунок 4.9 – Окисление Fe^{2+} кислородом при различных условиях. $t = 30^\circ\text{C}$

В связи с этим опробован способ окисления железа кислородом воздуха в смеси солянокислого раствора выщелачивания шлака и экстрагента с применением в качестве органической фазы менее растворимых в водной фазе веществ с более высокой температурой вспышки [171]. Так, при барботировании воздуха в смесь водной и органической фаз при постоянном перемешивании происходит значительное повышение эффективности окисления железа по сравнению с окислением без экстрагента (рис. 4.10).

Многократное ускорение окисления в эмульсии органической и водной фаз можно объяснить переходом окисленного Fe(III) в органическую фазу (рис. 4.11), за счет чего происходит сдвиг химического равновесия реакции окисления в сторону образования продуктов реакции. Как можно заметить кинетические кривые окисления и извлечения практически идентичны. В связи с тем, что окисление протекает при постоянном контакте фаз, то и экстракция железа(III) происходит непрерывно либо до его полного

извлечения, либо до достижения максимальной емкости экстрагента по Fe(III).

Таким образом, одновременное окисление и экстракцию Fe(III) можно описать уравнениями 4.2-4.3:



где n – сольватное число экстрагента.

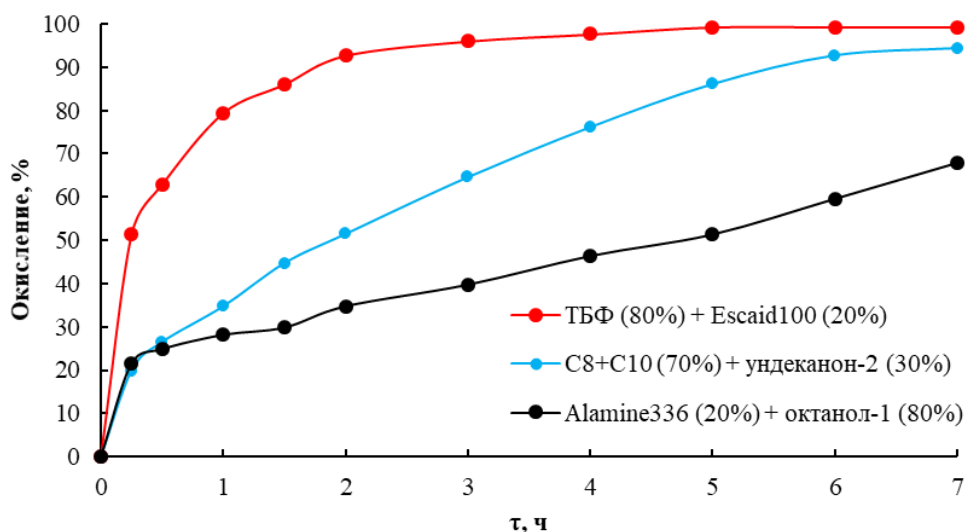


Рисунок 4.10 – Кинетика окисления железа в присутствии экстрагента.

O:B = 3:1, $t = 50^\circ\text{C}$

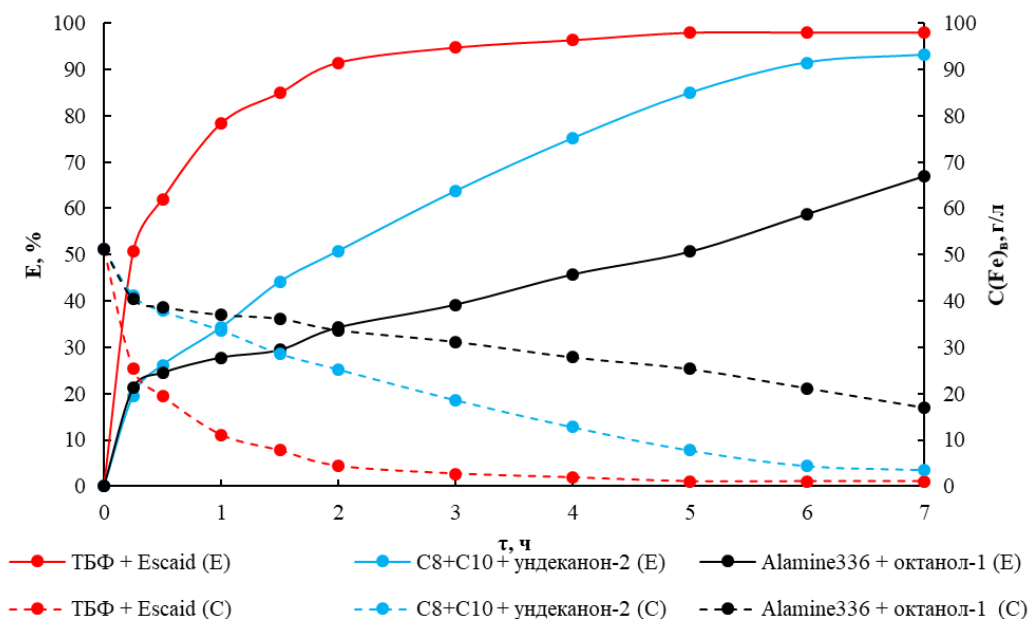


Рисунок 4.11 – Кинетика извлечения железа и его концентрация в водной фазе. O:B = 3:1, $t = 50^\circ\text{C}$

Важно также отметить, что растворимость кислорода в органических растворителях зачастую превышает растворимость в воде, за счет чего окисление железа(II) воздухом в неводных разбавителях происходит быстрее, чем в водных растворах [176]. Так, мольная доля растворенного O_2 при атмосферном давлении и температуре 25 °С в воде составляет $2,293 \cdot 10^{-5}$, в этаноле $5,83 \cdot 10^{-4}$, а в их эквимольной смеси – $1,581 \cdot 10^{-4}$ [177]. С учетом того, что мольная доля кислорода в октаноле-1 и деканоле-1 составляет, соответственно, $11,3 \cdot 10^{-4}$ и $12,39 \cdot 10^{-4}$ [177], то можно предположить, что эмульсия с водным раствором также будет содержать большее количество растворенного O_2 , что способствует окислению железа(II).

Из рисунков 4.10 и 4.11 очевидно, что для одновременного окисления и извлечения железа применение нейтральных экстрагентов более целесообразно по сравнению, например, с раствором третичного амина в октаноле-1. Причем при сравнении эффективности ТБФ и используемой смеси спиртов и кетона установлено, что первый является более предпочтительным как по кинетике окисления, которая достигает плато в течение 4 часов, в то время как при использовании смеси C_8+C_{10} и ундеканона-2 его возможно достичь за 6 часов; так и по извлечению железа(III), которое, хоть и превышает 90% для обоих экстрагентов, для ТБФ составляет 99%. Однако смесь спиртов и кетона более селективна по отношению к железу, что крайне важно при наличии в исходном растворе кальция (табл. 4.2), так как эффективное разделение железа и кальция из фазы ТБФ практически невозможно [178]. При этом промывка железистого экстракта в смеси C_8+C_{10} и ундеканона-2 не представляет особых затруднений (см. раздел 4.1). В связи с этим, для возможности дальнейшего получения чистого реэкстракта хлорного железа, рекомендуется применение смеси спиртов и кетона.

Таблица 4.2. Концентрация металлов в экстракте после совместного окисления и экстракции Fe из раствора состава, г/л: Fe^{3+} – 51,3, Ni^{2+} – 6, Co^{2+} – 0,2, Mg^{2+} – 2,3, Ca^{2+} – 3,5, Cl^- – 310. О:В = 3:1, $t = 50^\circ\text{C}$

Экстрагент	C(Me), г/л				
	Fe	Ni	Co	Mg	Ca
C_8+C_{10} (70%) + ундеканон-2 (30%)	16,23	0,08	0,05	0,1	0,14
ТБФ (80%) + Escaid 100 (20%)	16,74	0,09	0,05	0,3	0,5

4.2.1.2 Экстракция Fe(III) из раствора выщелачивания шлака

Экстракция Fe(III) из раствора выщелачивания шлака с предварительно окисленным железом проводилась для сравнения с совместной операцией окисления и экстракции, представленной в разделе 4.2.1.1. В результате предварительного окисления Fe(II) получена серия растворов, содержащих 65-70 г/л Fe(III). Для экстракции также использовалась смесь, состоящая из 70% C_8+C_{10} и 30% ундеканона-2. В связи с высокой концентрацией железа(III) в исходном солянокислом растворе выщелачивания шлака получена изотерма экстракции Fe^{3+} (рис. 4.12). Полное извлечение железа происходит в 4, 3 и 2 стадии при соотношении О:В = 1:1, 2:1 и 3:1 соответственно [169].

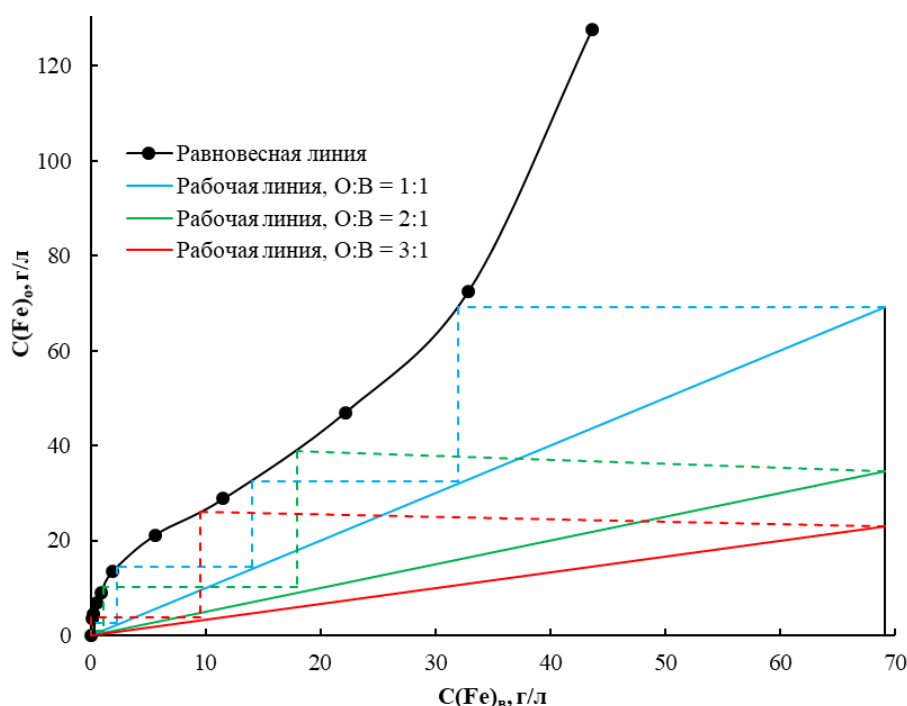


Рисунок 4.12 – Изотерма экстракции железа(III) из раствора выщелачивания шлака. $\text{C}(\text{Fe}^{3+}) = 69,1$ г/л, $t = 20^\circ\text{C}$, $\tau = 5$ мин

Для сокращения количества ступеней экстракции процесс в дальнейшем проводили при $O:B = 3:1$. Распределение основных металлов раствора при экстракции железа(III) за 2 ступени при $O:B = 3:1$ представлено в таблице 4.3. В результате степень извлечения Fe(III) составила 99,9%, а концентрация сопутствующих металлов наоборот возросла. Увеличение концентрации цветных металлов в рафинате по сравнению с исходным раствором связано с уменьшением объема водной фазы после экстракции, произошедшего как за счет удаления макрокомпонента раствора – $FeCl_3$, так и за счет соэкстракции соляной кислоты. При этом в органическую фазу извлекается минимальное количество цветных металлов. Судя по всему, низкое соизвлечение примесей связано с высокой концентрацией железа в исходном растворе. В результате железо вытесняет цветные металлы уже на стадии экстракции. Полученный рафинат направляют либо на стадию выщелачивания шлака, либо на дальнейшую переработку для извлечения оставшихся цветных металлов.

Таблица 4.3. Экстракция железа(III) из раствора выщелачивания шлака. $O:B = 3:1$, 2 ступени, $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 5\text{ мин.}$

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

Экстракт направляют на реэкстракцию для получения раствора хлорного железа. Для получения более концентрированного раствора хлорного железа реэкстракцию проводили при соотношении $O:B = 3:1$. В качестве реэкстрагента также выступала подкисленная вода с концентрацией $HCl = 0,2\text{ моль/л.}$ Исходя из полученной изотермы, железо переходит в водную фазу за 3 ступени (рис. 4.13). В результате из экстракта, полученного при экстрагировании, содержащего 21 г/л железа, получен реэкстракт,

содержащий, г/л: Fe^{3+} – 62,9, Ni^{2+} – 0,004, Al^{3+} – 0,030, Ca^{2+} – 0,045, Mg^{2+} – 0,042.

Сравнивая процессы одновременного окисления и извлечения железа с поочередными операциями можно сделать вывод, что каждый из них имеет право на существование и может быть использован в зависимости от поставленных задач. Так, совмещение окисления и экстракции позволяет избежать применение хлора, что повышает безопасность способа и позволяет уменьшить число экстракторов. Однако по сравнению с классической экстракцией (табл. 4.2 и 4.3), способ одновременного окисления и экстракции требует более тщательной промывки органической фазы от примесей.

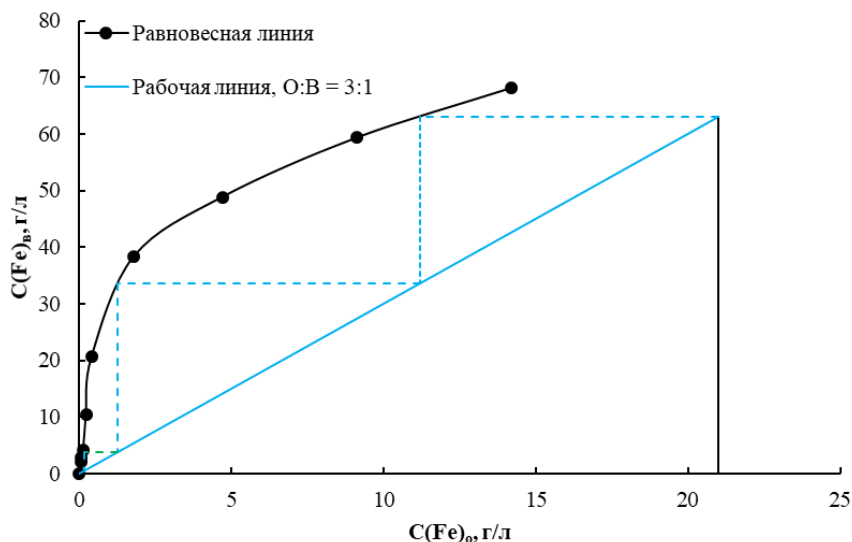


Рисунок 4.13 – Изотерма рекстракции железа(III). $C(\text{Fe}^{3+}) = 21$ г/л, О:В = 3:1, $t = 20$ °C, $\tau = 5$ мин

4.2.2 Получение Fe_2O_3 и NiFe_2O_4 из растворов выщелачивания остатков дожигания синтеза карбонильного никеля

При производстве никелевых порошков на комбинате «Североникель» Кольской ГМК используют карбонильный процесс высокого давления, а в качестве сырья – восстановленную техническую закись никеля [179]. В ходе карбонильного процесса до 80% железа переходит в карбонильную фазу, что требует проведения ректификационного разделения никеля и железа, а также утилизации достаточно больших объемов кубовых остатков, которые в настоящее время подлежат сжиганию с целью разложения высокотоксичных

карбониллов никеля и железа. В результате утилизации карбониллов железа образуются остатки дожигания, 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 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 [180]. Одним из наиболее простых методов является его солянокислотное выщелачивание [181].

Ранее было показано, что эффективно извлечь железо(III) из солянокислого раствора выщелачивания остатков дожигания возможно с использованием смеси третичного амина в октиловом спирте [181]. В результате был получен резкстракт, содержащий 22 г/л железа, который необходимо упарить в 10 раз для получения товарной продукции.

В работе опробованы ундеканон-2 и смесь C_8+C_{10} (70%) + ундеканон-2 (30%) для экстракции Fe(III) из раствора выщелачивания остатка дожигания производства карбонильного никеля из раствора состава, г/л: $Fe^{3+} - 63,6$, $Ni^{2+} - 20,5$, $Cr^{3+} - 0,36$, $Co^{2+} - 0,1$, которое проводили 28%-ным раствором HCl. Установлено, что при экстракции за 3 ступени при О:В = 3:1 Fe(III) практически количественно переходит в экстракт при использовании как кетона, так и смеси (рис. 4.14). При этом, соэкстракция цветных металлов ундеканон-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.

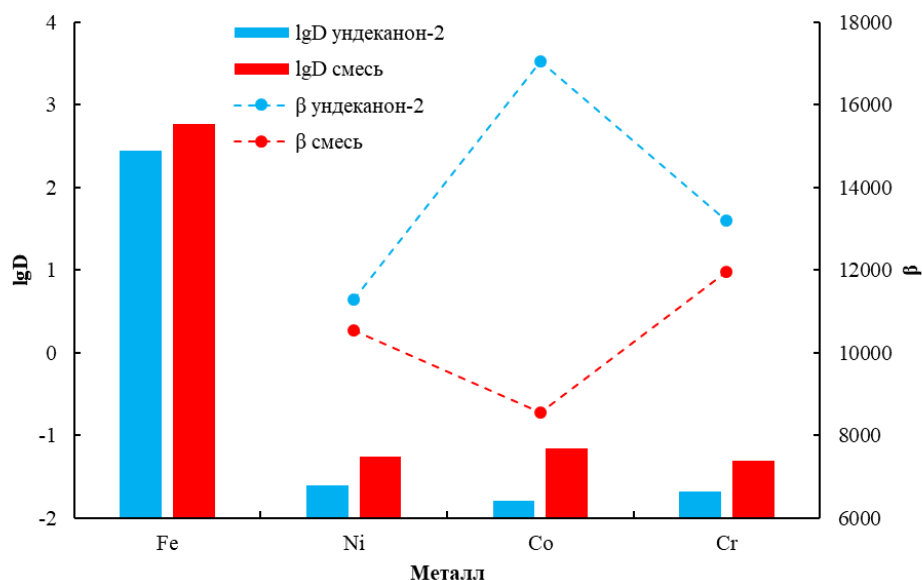


Рисунок 4.14 – Распределение металлов при экстракции Fe(III) из раствора выщелачивания остатков дожигания. 3 ступени, O:B = 3:1

Из полученных экстрактов проведена реэкстракция при соотношении O:B 1:5 для количественного перехода всех содержащихся в органической фазе металлов. Полученные реэкстракты подвергались гидролитической и термической обработке с целью последующего выделения Fe_2O_3 или смешивались с NiCl_2 для дальнейшего синтеза NiFe_2O_4 согласно разделу 2.2.2. Посредством рентгенофазового анализа установлено, что в результате образовались фазы Fe_2O_3 (рис. 4.15 (а)) и NiFe_2O_4 (рис. 4.15 (б)) при получении оксида железа(III) и феррита никеля соответственно. При этом, наличие иных фаз в оксидах и ферритах железа не установлено.

В таблице 4.4 представлен химический анализ полученных образцов. Так, оксиды и ферриты, полученные с использованием ундеканона-2, в меньшей степени загрязнены цветными металлами, а особенно никелем в связи с их большей соэкстракцией смесью спиртов и кетона. Чистота полученных оксидов и ферритов превышает 99,7% при использовании обоих экстрагентов, что говорит о возможности применения экстракционной технологии для получения высокочистых железистых продуктов из кубовых остатков дожигания синтеза карбонильного никеля.

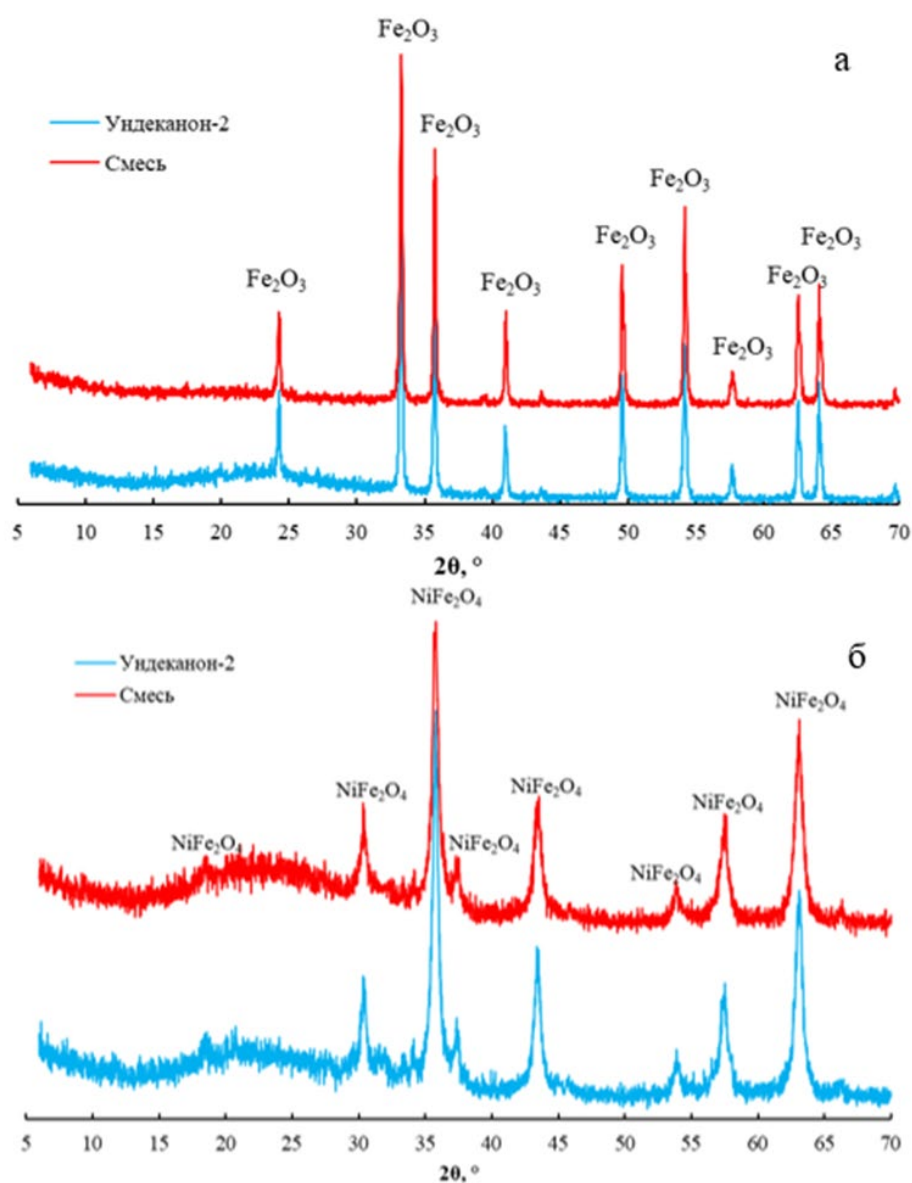


Рисунок 4.15 – Рентгенограммы полученных продуктов:

а – Fe_2O_3 , б – NiFe_2O_4

Таблица 4.4. Состав полученных Fe_2O_3 и NiFe_2O_4

Экстрагент	Полученный продукт	C, %	C(Me), %		C(Me), ppm			
			Fe	Ni	Co	Cu	Cr	Ca
Ундеканон-2	Fe_2O_3	99,92	69,89	0,05	6	25	22	18
C_8+C_{10} +ундеканон-2	Fe_2O_3	99,78	69,79	0,16	12	81	66	31
Ундеканон-2	NiFe_2O_4	99,98	47,63	25,07	5	24	17	22
C_8+C_{10} +ундеканон-2	NiFe_2O_4	99,74	47,33	25,39	11	63	67	34

В связи с высокой концентрацией никеля в конечном продукте проведена промывка экстрактов железа от цветных металлов раствором соляной кислоты концентрацией 284 г/л. Так, за одну ступень промывки при

соотношении О:В = 10:1 удалось достичь снижения концентрации никеля в экстрактах более чем на 90% (табл. 4.5). Стоит отметить, что при промывке смеси C_8+C_{10} + ундеканон-2 в промывной раствор переходит большее количество железа, что, однако, можно нивелировать при направлении промывного раствора на стадию выщелачивания остатков дожигания.

Таблица 4.5. Состав железистых экстрактов до и после промывки

Экстрагент	Экстракт	C(Fe), г/л	C(Me), мг/л				
			Ni	Co	Cu	Cr	Ca
Ундеканон-2	До промывки	14,8	17	0,4	0,05	0,2	0,1
C_8+C_{10} +ундеканон-2		14,8	73	1,8	0,08	0,4	0,14
Ундеканон-2	После промывки	14,79	1	0,1	<0,01	0,02	<0,01
C_8+C_{10} +ундеканон-2		14,73	2	0,5	<0,01	0,03	<0,01

По вышеуказанной методике провели реэкстракцию железа из экстрактов, осаждение $Fe(OH)_3$ и его прокаливание с получением оксида железа. По своему химическому составу (табл. 4.6) полученные оксиды железа(III) сопоставимы с оксидами, получаемыми из хлоридных растворов переработки магнетитового концентрата [182] и соответствуют марки А ТУ 2611-022-05761270-2002 «железо(III) оксид для ферритов» [183].

Таблица 4.6. Состав полученных оксидов железа

Экстрагент	C(Fe_2O_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

В ИХТРЭМС КНЦ РАН (бывший ИХТРЭМС КФАН СССР) проводились работы по получению порошков оксида железа(III) гидрометаллургическим способом из железистых отходов медно-никелевого производства посредством экстракции $Fe(III)$. В качестве экстрагента использовался ТБФ [184]. Однако, как уже было упомянуто выше, при экстракции ТБФ в органическую фазу переходят многие металлы, а отмывка от них затруднительна. Оксид железа(III), полученный после экстракции

ТБФ, после многочисленных стадий промывки содержал 0,425% Са, что более чем на порядок превышает требования к оксиду железа(III) для ферритов [183]. При использовании при экстракции ундеканона-2 и его смеси со спиртами C_8+C_{10} остаточное содержание кальция не превысило 0,1 ppm.

Таким образом, получение оксида железа(III) из железистых отходов медно-никелевого производства с использованием ундеканона-2 и его смесей со спиртами C_8+C_{10} позволяет получить более чистые железистые соединения по сравнению с применением ТБФ.

Выводы главы 4

1. Определены оптимальные условия экстракционного извлечения железа(III) смесью спиртов C_8+C_{10} (70%) и ундеканона-2 (30%) из солянокислого раствора выщелачивания боксита, содержание примесей в котором не превышает 5 г/л. При проведении испытаний на противоточном каскаде экстракторов смесительно-отстойного типа получен раствор хлорного железа, содержащий, г/л: Fe – 90,5, Al – 0,007, Са – 0,023, Cr – 0,007 и рафинат, содержащий, г/л: Al – 2,35, Fe – 0,86, Са – 0,43, Cr – 0,31. Предложена принципиальная схема переработки раствора выщелачивания боксита, которая включает в себя экстракционное извлечение железа(III) с последующим получением оксида железа и регенерацию HCl.

2. Установлена возможность одновременного окисления Fe(II) до Fe(III) и его экстракции при протекании процесса в непрерывно перемешивающейся смеси хлоридного раствора железа(II) с экстрагентом. Совместное окисление и извлечение позволяют уменьшить объемы необходимого оборудования для экстракции Fe(III), однако требуют более глубокой отмывки экстракта железа от примесей в связи с длительным контактом водной и органической фаз.

3. Показано, что смеси спиртов и кетонов позволяют эффективно извлекать Fe(III) из солянокислых растворов выщелачивания отходов медно-никелевого производства, в которых железо является макрокомпонентом. За

счет высокой концентрации железа(III) значительно снижается соэкстракция примесей, что повышает селективность процесса и, следовательно, приводит к уменьшению числа ступеней промывки экстрактов от цветных металлов для получения железистой продукции.

5 Экстракция железа(III) из хлоридных растворов никелевого производства

Как указано в главе 1, железо является примесным компонентом при производстве многих цветных металлов, в частности при получении никеля из сульфидных медно-никелевых руд [122]. В связи с тем, что в России никель главным образом получают посредством электролиза (электроэкстракции) из хлоридных растворов [123], то опробована экстракция железа(III) из раствора хлорида никеля.

Исследована экстракция железа(III) октанол-2, октанолом-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 (рис. 5.1) [185]. Установлено, что с ростом концентрации хлорид-иона увеличивается и извлечение железа(III), причем смесь кетона со спиртом является наиболее эффективным экстрагентом. Созэкстракция никеля с железом представлена на рисунке 5.2. Очевидно, что октанол-1 не только хуже всего извлекает железо, но и в большей степени экстрагирует никель, что приводит к загрязнению железистого экстракта.

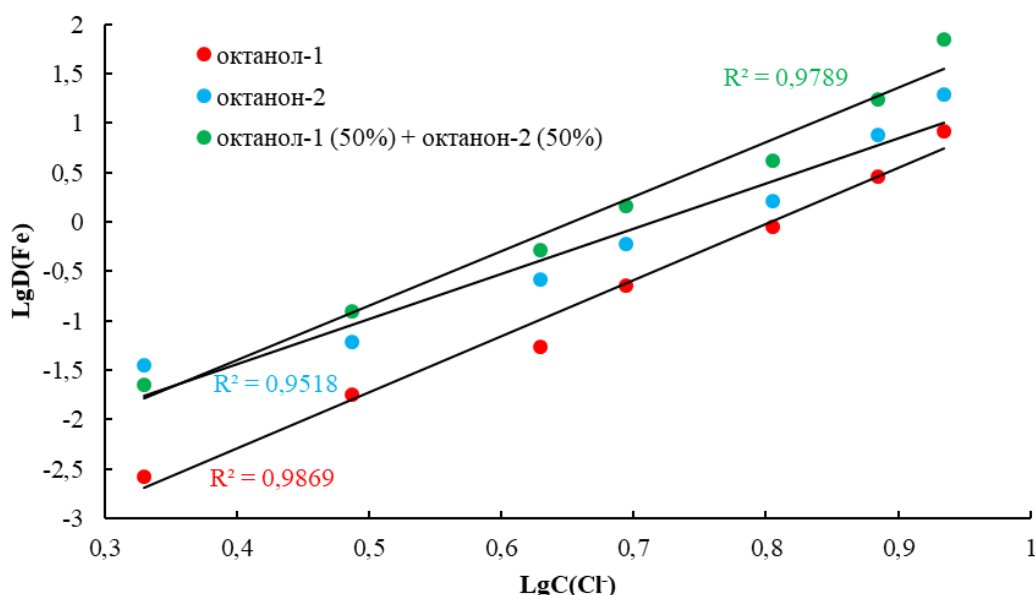


Рисунок 5.1 – Влияние концентрации хлорид-иона на экстракцию Fe(III) из раствора NiCl_2 . $C(\text{Fe}^{3+}) = 10$ г/л, $C(\text{Ni}^{2+}) = 59\text{--}235$ г/л, $C(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л

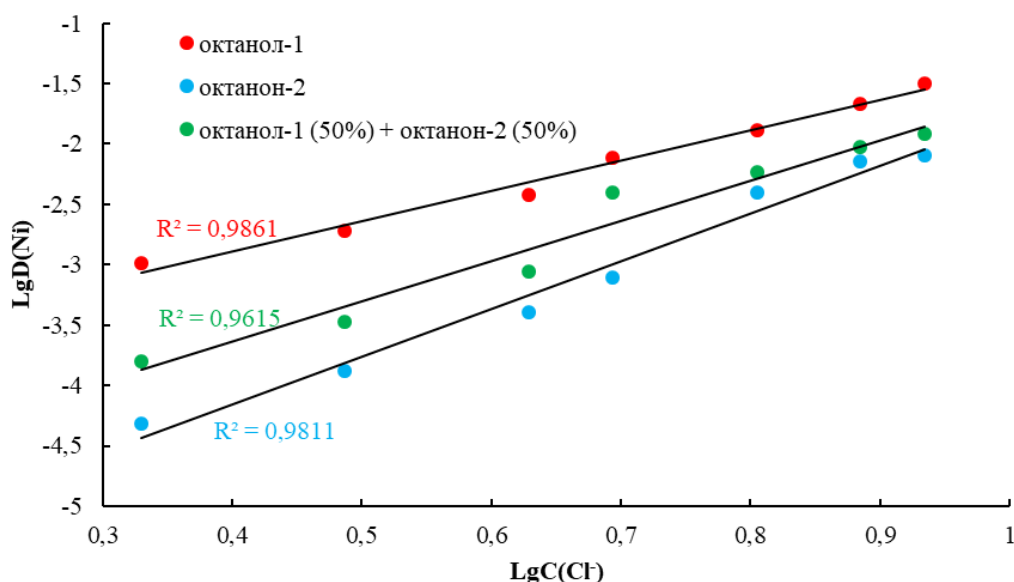


Рисунок 5.2 – Влияние концентрации хлорид-иона на соэкстракцию никеля с железом. $C(\text{Fe}^{3+}) = 10$ г/л, $C(\text{Ni}^{2+}) = 59\text{-}235$ г/л, $C(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л

Важным качеством любого экстрагента является селективность извлечения элемента в органическую фазу, в связи с чем изучена соэкстракция металлов, зачастую присутствующих в растворах никелевого производства (табл. 5.1). Установлено, что с ростом числа атомов углерода в углеводородной цепи экстракционная способность кетонов падает и для ундеканона-2 становится сравнимой со смесью спиртов $\text{C}_8 + \text{C}_{10}$. Однако сравнение значений коэффициентов разделения показывает, что все представленные кетоны являются более селективными экстрагентами по отношению к $\text{Fe}(\text{III})$. Они практически не экстрагируют Cu и Co . Кобальт слабо извлекается всеми представленными органическими соединениями, но его извлечение спиртами более чем в 20 раз превышает извлечение кетонами. Значение экстракции Ni для всех экстрагентов примерно одинаково, кроме смеси спиртов, извлекающих его на порядок лучше.

Помимо высокой эффективности и селективности, экстрагенты выбираются и по ряду физико-химических характеристик: плотность, вязкость, температура вспышки, растворимость в водной фазе и др. [186]. При изучении растворимости октанона-2 и ундеканона-2 в растворе хлорида никеля установлено, что растворимость октанона-2 на 2 порядка выше растворимости

ундеканона-2 (рис. 5.3). Данная закономерность связана с тем, что чем больше молекулярная масса кетона, тем выше становится гидрофобность его молекул, и, следовательно, происходит уменьшение растворимости. Аналогичная зависимость увеличения растворимости с уменьшением длины углеводородного радикала наблюдалась и при изучении растворимости кислородсодержащих нейтральных экстрагентов в солянокислых растворах [187].

Таблица 5.1. Экстракция Fe(III) и цветных металлов из хлоридного раствора состава, г/л: Ni^{2+} – 192,0, Fe^{3+} – 12,0, Cu^{2+} – 2,8, Co^{2+} – 2,3

Экстрагент	C(Fe) в рафинате, г/л	D(Fe)	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

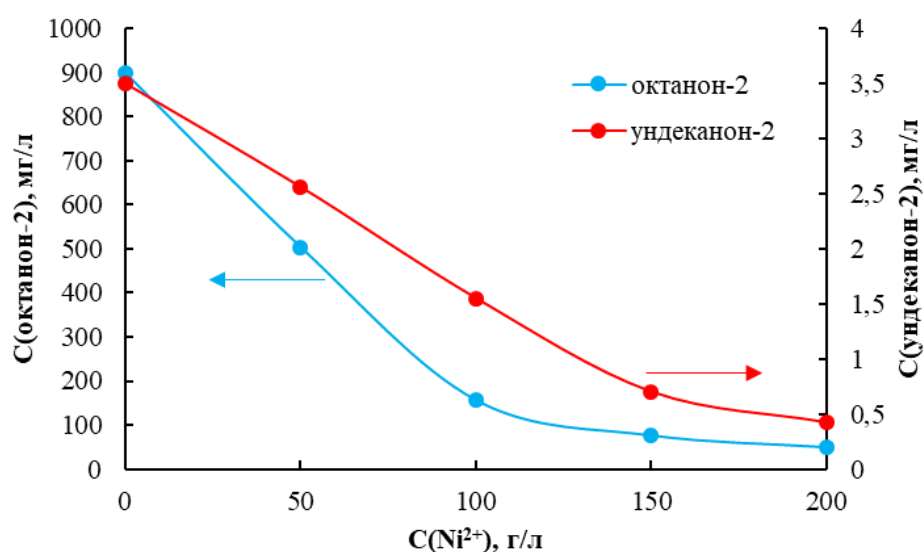


Рисунок 5.3 – Растворимость кетонов в растворах NiCl_2 при 20 °С.

$$\text{C}(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л, О:В} = 1:1$$

Представленная зависимость демонстрирует, что, в зависимости от концентрации $\text{Ni}(\text{II})$, растворимость октанона-2 на 2-3 порядка выше, чем растворимость ундеканона-2, т.е. при использовании более

высокомолекулярного кетона в промышленных масштабах его потери с водной фазой будут на много ниже. Значительное снижение концентрации экстрагента в никелевом растворе приводит к уменьшению объема органической фазы, которую необходимо добавлять для поддержания соотношения О:В. В связи с этим среди используемых кетонов именно ундеканон-2 применялся как индивидуальный экстрагент, так и компонент смеси для экстракции железа(III) из никелевых растворов.

Проведено сравнение экстракции железа(III) ундеканон-2, смесью C_8+C_{10} (70%) с ундеканон-2 (30%) и 80%-ным раствором ТБФ, применяемым в промышленности [122] (табл. 5.2), экстракционная способность которых увеличивается в ряду: ундеканон-2 < смесь < ТБФ. Однако 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.

Таблица 5.2. Экстракция Fe(III) и цветных металлов из хлоридного никелевого раствора состава, г/л: Ni^{2+} – 212, Fe^{3+} – 9,25, Co^{2+} – 5,74, Cu^{2+} – 1,97; мг/л: Si – 19,1, Mn^{2+} – 3,81, Zn^{2+} – 2,32. О:В = 1:1, 1 ступень

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

В связи с большей селективностью для более подробного изучения экстракции Fe(III) из производственных никелевых растворов выбраны ундеканон-2 и его смесь со спиртами C_8+C_{10} .

5.1 Извлечение железа(III) из раствора гидрохлоридного выщелачивания никелевого порошка трубчатых печей смесью C_8+C_{10} (70%) + ундеканон-2 (30%)

На сегодняшний день в мировой практике получения товарного катодного никеля повсеместно используется процесс электроэкстракции из сульфатных или хлоридных растворов. В настоящее время в АО «Кольская ГМК» организован перевод схемы производства катодного никеля на электроэкстракцию, при котором в качестве источника никеля применяется никелевый порошок трубчатых печей (НПТП), который получают посредством окислительного обжига никелевого флотоконцентрата в печах кипящего слоя и восстановительного обжига в трубчатых вращающихся печах [123]. Согласно схеме хлорной технологии переработки, разработанной для комбината «Североникель», около 2400 т/год НПТП поступает на хлорное растворение [188].

При переходе на гидрохлоридную технологию переработки НПТП в АО «Кольская ГМК» стали получать концентрированные хлоридные растворы, гидролитическая железоочистка которых затруднена [189]. В связи с этим возникла необходимость рассмотрения экстракции железа(III) в качестве альтернативного способа. Для извлечения железа(III) выбрана смесь алифатических спиртов C_8+C_{10} (70%) и ундеканона-2 (30%) с целью проверки ее экстракционной способности в укрупненном масштабе.

Изотерма экстракции $Fe(III)$ из никелевого раствора представлена на рис. 5.4. Из раствора, содержащего 15 г/л Fe^{3+} , 190 г/л Ni^{2+} и 0,5 моль/л HCl железо(III) извлекается за 4 ступени при $O:B = 1:1$ и за 2 ступени при $O:B = 2:1$.

В ходе экстракции $Fe(III)$ в органическую фазу частично переходит никель, в связи с этим изучена промывка железистого экстракта различными реагентами – растворами HCl концентрацией 7 и 8 моль/л и раствором $FeCl_3$ с концентрацией $Fe(III)$ 80 г/л при различном соотношении $O:B$ (табл. 5.3). При использовании соляной кислоты в качестве промывного раствора

степень отмывки от никеля составляет не менее 99% при любом соотношении О:В. Кроме того, железо(III) в промывной раствор переходит не более чем на 2,5%. Раствор хлорного железа также эффективен при промывке экстракта от никеля – даже при соотношении О:В = 10:1 степень отмывки превышает 94%.

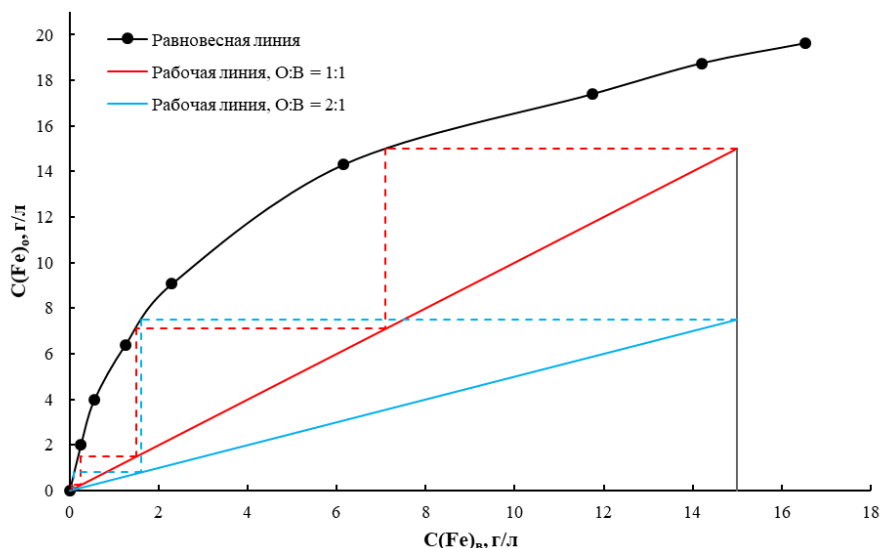


Рисунок 5.4 – Изотерма экстракции Fe(III) смесью при различном соотношении О:В. $C(\text{Fe}^{3+}) = 20$ г/л, $C(\text{Ni}^{2+}) = 190$ г/л, $C(\text{HCl}) = 0,5$ моль/л

Таблица 5.3. Промывка экстракта железа от никеля. $C(\text{Me})_{\text{о.}},$ г/л: $\text{Fe}^{3+} - 11,95$, $\text{Ni}^{2+} - 6,75$

Промывной раствор	О:В	Е в промывной раствор, %		$C(\text{Me})_{\text{о.}},$ г/л	
		Fe	Ni	Fe	Ni
HCl 7 моль/л	5:1	2,5	99,5	11,65	0,035
	8:1	1,4	99,3	11,77	0,045
	10:1	0,8	99,2	11,85	0,050
HCl 8 моль/л	5:1	1,7	99,3	11,75	0,05
	8:1	1,0	99,1	11,83	0,06
	10:1	0,4	99,0	11,90	0,07
раствор FeCl_3 $C(\text{Fe}^{3+}) = 80$ г/л	5:1	18,4	98,0	9,75	0,135
	8:1	5,8	95,7	11,25	0,29
	10:1	2,1	94,1	11,70	0,40

При изучении реэкстракции железа(III) в качестве реэкстрагента использовалась подкисленная вода с концентрацией HCl 0,2 моль/л. Добавление кислоты позволяет избежать образования третьей фазы на

последних ступенях реэкстракции при малой концентрации железа в органической фазе. Из полученной изотермы реэкстракции видно, что возможно достичь количественного удаления железа из органической фазы, содержащей 27 г/л Fe(III), за 4 ступени при соотношении О:В = 2:1 (рис. 5.5). При соотношении О:В = 5:1 за одну ступень реэкстракции возможно получить раствор хлорного железа с концентрацией Fe(III) = 70,4 г/л, что говорит о возможности получения концентрированного раствора FeCl₃.

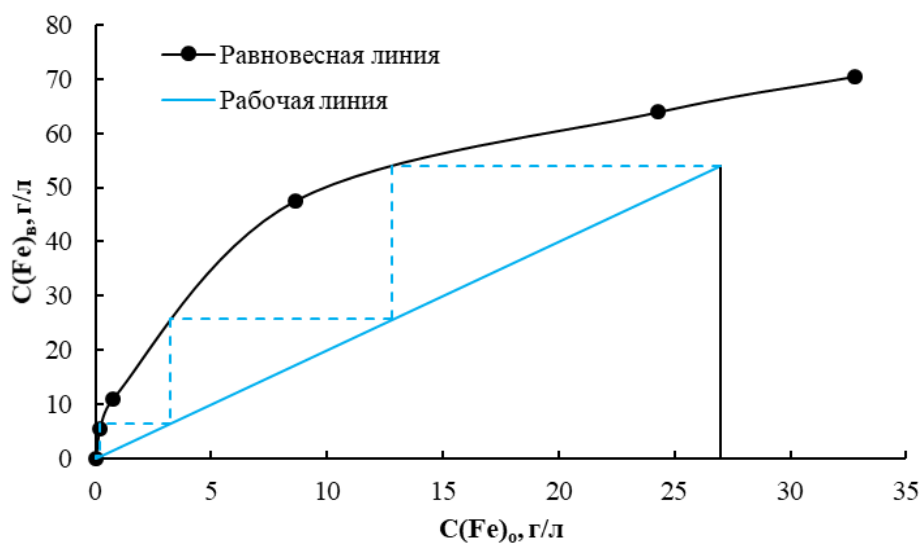


Рисунок 5.5 – Изотерма реэкстракции железа. Реэкстрагент – HCl 0,2 моль/л.

$$C(Fe^{3+}) = 27 \text{ г/л}$$

На основании полученных данных по аналогии с чистым ундеканом-2, проведены укрупненные лабораторные испытания на каскаде экстракторов (см. главу 2). Каскад включал 3 ступени экстракции, 3 промывки и 3 реэкстракции с потоками, мл/мин: исходный раствор – 8, экстрагент – 10, промывной раствор – 1, реэкстрагент – 1,3 (рис. 5.6). Для промывки экстрагента от цветных металлов использовали раствор хлорного железа концентрацией 80 г/л по Fe(III). Выбор раствора FeCl₃ в качестве промывного обусловлен возможностью присоединения раствора после промывки органической фазы к исходному во избежание потери соэкстрагирующихся цветных металлов. Присоединение солянокислого промывного раствора к исходному не желательно, т.к. при дальнейшей переработке никелевого

Экстрагент: 70% C₈+C₁₀, 30% ундеканон-2

Экстрагент

Рафинат

Исходный раствор

Решатель после промывки

Промывной раствор

Решатель — раствор FeCl₃

Решатель

Поток органической фазы

Поток водной фазы

Оборотный экстрагент

В таблице 5.4 представлено распределение железа и никеля между органической и водной фазами, полученное в ходе испытаний. Степень извлечения железа составила 94,2%, что указывает на высокую эффективность применяемой экстракционной смеси. Также применение раствора хлорного железа на стадии промывки позволило очистить железистый экстракт более чем на 99% от никеля. Однако, при этом наблюдалось достаточно высокое извлечение железа в промывной раствор (порядка 25%), что привело к значительному снижению его концентрации в экстракте. Более того, в связи с присоединением промывного раствора на стадию экстракции из-за частичного перехода железа в промраствор произошло увеличение его концентрации в исходном растворе, что может быть одним из факторов, способствовавших снижению степени извлечения железа в органическую фазу [185].

104

хлоридного никелевого раствора [185, 190, 191].

Посредством газовой хромато-масс-спектрометрии установлена концентрация экстрагентов в рафинате и реэкстракте (табл. 5.5). Из полученных данных видно, что кетон практически не растворим в водных фазах. Хотя растворимость смеси спиртов на порядок выше, чем кетона, она остается незначительной, что свидетельствует о низкой потере экстрагента в ходе экстракции и отсутствии значительных загрязнений водных фаз органическими веществами.

Таблица 5.4. Распределение железа(III) и никеля по ступеням каскада

Стадия	Номер экстрактора	Фаза	C(Fe), г/л	C(Ni), г/л
Экстракция	1	В	0,9	182,5
		О	3,7	0,40
	2	В	3,8	177,5
		О	13,7	1,03
	3	В	11,7	171,8
		О	17,6	1,62
Промывка	4	В	132,6	12,95
		О	16,9	0,43
	5	В	104,8	9,39
		О	14,8	0,025
	6	В	82,4	0,045
		О	11,3	0,010
Реэкстракция	7	В	69,6	< 0,001
		О	8,8	< 0,001
	8	В	53,9	< 0,001
		О	3,6	< 0,001
	9	В	22,1	< 0,001
		О	0,04	< 0,001

Таблица 5.5. Растворимость компонентов экстрагента в водных фазах

Раствор	Концентрация компонентов экстрагента, мг/л	
	C ₈ +C ₁₀	Ундеканон-2
Рафинат	30	1,7
Реэкстракт	39	4,0

В результате разработана принципиальная технологическая схема экстракции железа(III) смесью C₈+C₁₀ (70%) и ундеканона-2 (30%), которая

включает в себя экстракцию железа(III), промывку экстракта раствором FeCl_3 , подаваемого после промывки на стадию экстракции, реэкстракцию подкисленной водой, упаривание реэкстракта до концентрации 200 г/л по Fe(III) и получение из него оксида железа(III) (рис. 5.7).

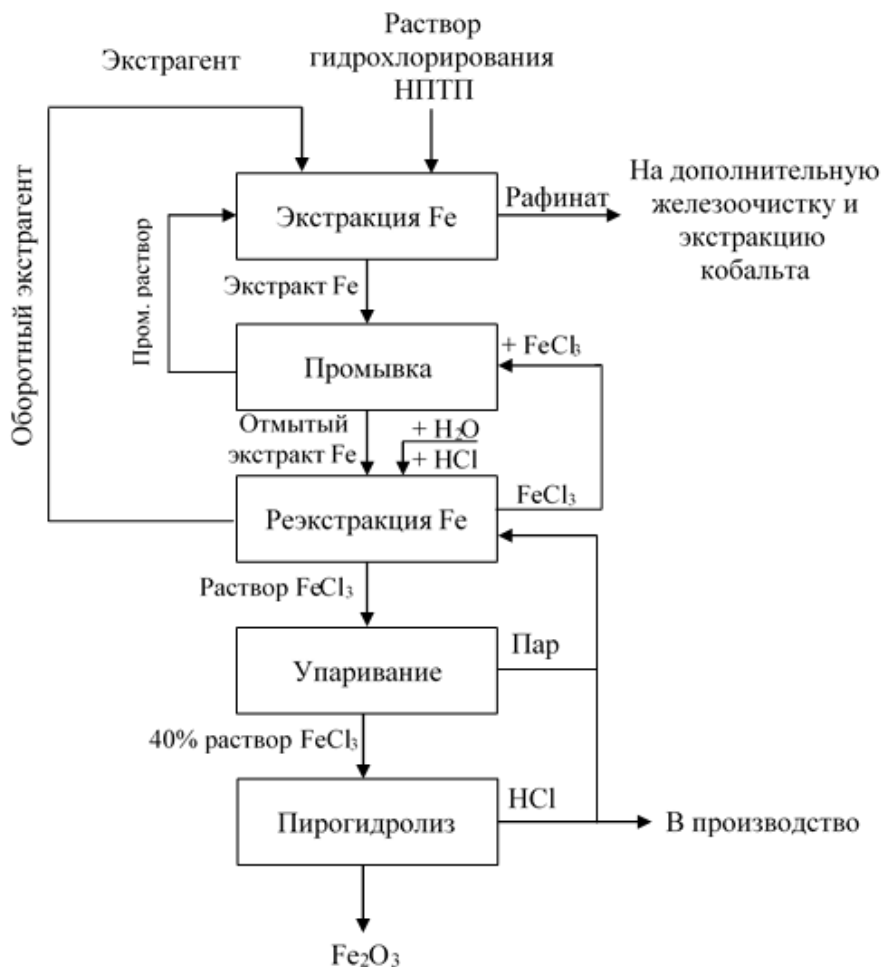


Рисунок 5.7 – Технологическая схема экстракции Fe(III) смесью C_8+C_{10} (70%) с ундеканом-2 (30%) из раствора гидрохлорирования НПТП

5.2 Разработка технологии экстракции железа(III) ундеканом-2 из раствора гидрохлорирования магнитной фракции медно-никелевого файнштейна

5.2.1 Получение данных для технологической схемы

Магнитная (металлизированная) фракция – продукт, образующийся наряду с медным и никелевым концентратом при флотации медно-никелевого файнштейна [192], объем которого может достигать 10% от исходного сырья [193]. Для повышения эффективности производства и снижения выделяемых

отходов на комбинате «Североникель» предложена принципиальная схема хлорной технологии переработки металлизированной фракции медно-никелевого файнштейна, включающая в себя хлорное выщелачивание магнитной фракции с последующим объединением полученного раствора с никелевым электролитом [188]. Однако, при применении данной схемы концентрация железа в полученном никелевом электролите возрастает до 20 г/л, в связи с чем увеличиваются как эксплуатационные затраты на гидролитическую железоочистку, так и количество отвального железистого кека. В связи с этим опробован метод экстракционного извлечения Fe(III) из раствора гидрохлоридного выщелачивания магнитной фракции медно-никелевого файнштейна, объединенного с никелевым электролитом. В качестве экстрагента выбран ундеканон-2.

При изучении экстракции Fe(III) из хлоридного никелевого раствора получена изотерма экстракции (рис. 5.8). 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) в исходном растворе 20 г/л. Увеличение соотношения О:В способствует более глубокому извлечению за меньшее число ступеней экстракции, однако при этом снижается содержание Fe(III) в экстракте, что приведет к необходимости роста числа ступеней на стадии реэкстракции для получения концентрированного раствора FeCl₃.

Для снижения содержания примесей в экстракте с целью получения более чистого реэкстракта может быть введена дополнительная операция промывки экстракта. В таблице 5.6 представлены результаты промывки насыщенного экстракта раствором HCl концентрацией 7,8 моль/л при различных О:В от основной примеси – никеля. Введение дополнительной операции промывки экстракта при О:В = 15-20:1 за одну ступень позволяет уменьшить содержание примеси Ni более чем на 99% [194]. Изотерма реэкстракции Fe(III) из ундеканона-2 представлена в главе 3 (рис. 3.10), в связи с этим дополнительных исследований по реэкстракции не проводилось.

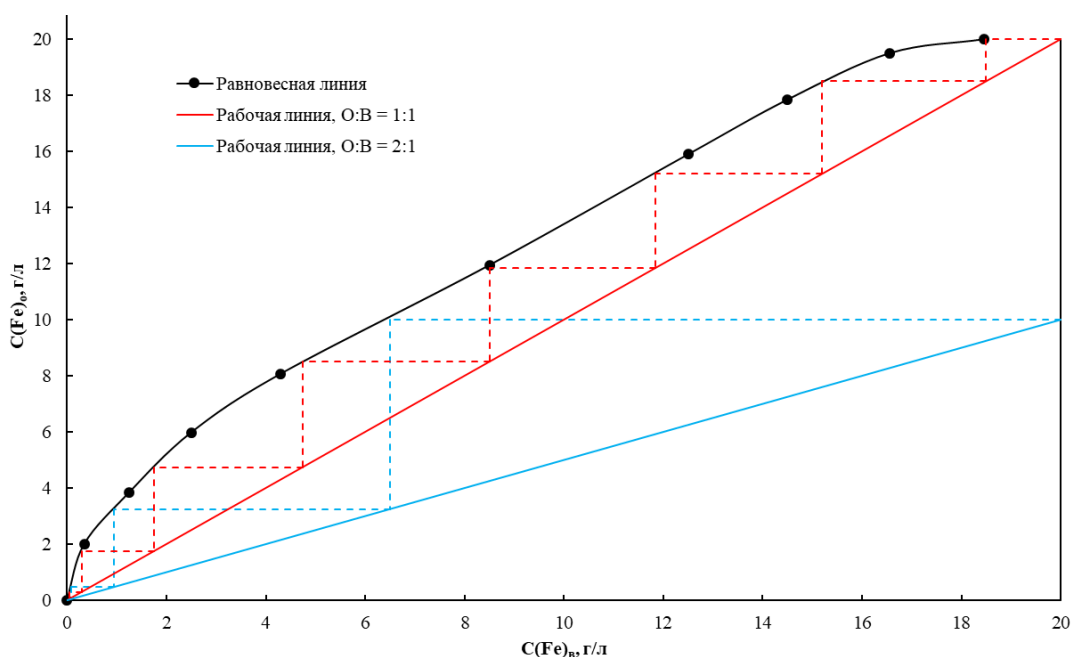


Рисунок 5.8 – Изотерма экстракции Fe(III) ундеканом-2 при различном соотношении О:В. $C(\text{Fe}^{3+}) = 20 \text{ г/л}$, $C(\text{Ni}^{2+}) = 190 \text{ г/л}$, $C(\text{HCl}) = 0,5 \text{ моль/л}$

Таблица 5.6. Промывка экстракта раствором HCl концентрацией 7,8 моль/л. Состав исходного экстракта, г/л: $\text{Fe}^{3+} - 18,96$, $\text{Ni}^{2+} - 1,41$

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 фاینштейна на каскаде экстракторов (см. главу 2). Целью испытаний являлось удаление из никелевого раствора основной части железа с получением чистого концентрированного раствора FeCl_3 .

Лабораторный экстракционный каскад непрерывного действия в наших испытаниях 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 = 7:1. В качестве промывного раствора использовали раствор HCl концентрацией 7,8 моль/л. В качестве реэкстрагента – воду. Принципиальная схема экстракционного каскада изображена на рисунке 5.9.

Состав исходного хлоридного никелевого раствора и некоторых растворов, полученных на экстракционном каскаде в процессе непрерывной работы, приведены в таблице 5.7. Из представленных данных видно, что посредством экстракции 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 [195].

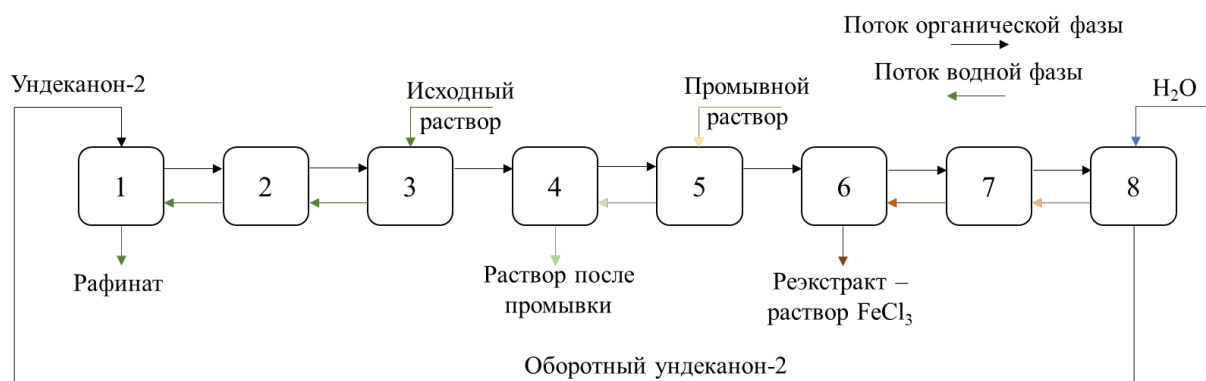


Рисунок 5.9 – Принципиальная схема 8-ступенчатого экстракционного каскада для извлечения и концентрирования Fe(III)

Таблица 5.7. 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	3,78	0,05
Промраствор	0,42	9,60	0,064	0,066
Реэкстракт	76,80	0,02	<0,001	<0,001

На основании полученных данных составлен акт о проведении укрупненных лабораторных испытаний, согласованный с АО «Кольская ГМК» (Приложение А). В результате разработана принципиальная

технологическая схема получения раствора хлорного железа посредством упаривания реэкстракта, который является товарной продукцией [191, 196]. Помимо этого, полученный концентрированный раствор в дальнейшем может поступать на пирогидролиз для получения оксида железа(III) и регенерации соляной кислоты, которую в настоящее время завозят на комбинат из-за пределов Мурманской области (рис. 5.10).

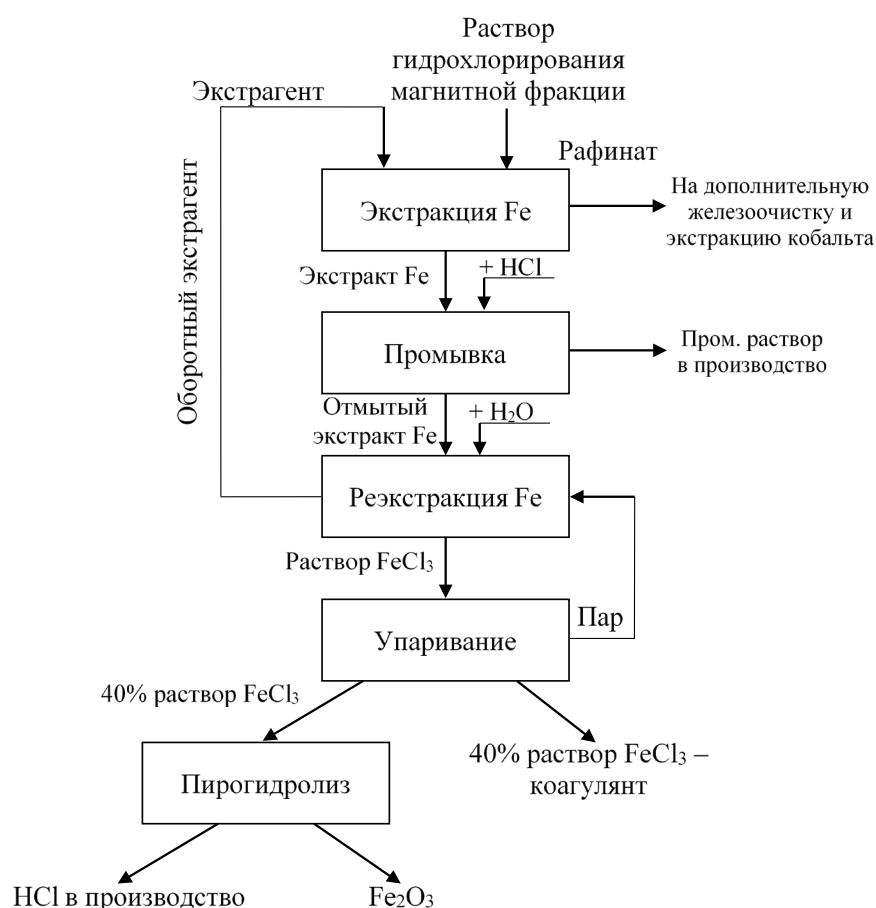


Рисунок 5.10 – Принципиальная технологическая схема экстракции Fe(III) ундеканом-2 из раствора гидрохлорирования магнитной фракции

5.2.2 Разработка исходных данных для организации извлечения железа(III) и оценка эффективности технологии

Исходным раствором, поступающим на экстракцию железа(III), является раствор гидрохлоридного выщелачивания магнитной фракции, после его медеоочистки и окисления железа(II) до железа(III) газообразным хлором. На переделе экстракции проводится селективное извлечение железа

оборотным экстрагентом на 4 ступенях противоточной экстракции при соотношении органической и водной фаз 1:1. Рафинат после отделения унесенной органики поступает на гидролитическую очистку от остатков железа и удаления микропримесей мышьяка. Органическая фаза (экстракт) поступает на противоточную трехступенчатую промывку экстракта раствором соляной кислоты концентрацией 285 г/л при О:В = 15:1. После разделения фаз, раствор HCl с отмытым никелем возвращается после очистки от унесенной органики на стадию гидрохлорирования. Промытый экстракт поступает на водную реэкстракцию железа. Реэкстракция осуществляется на 5 ступенях противоточного каскада конденсатом с передела упарки реэкстракта и технической водой. При реэкстракции железа образуется раствор FeCl_3 с концентрацией порядка 100 г/л, а также достигается регенерация экстрагента, который является оборотным и подается в каскад экстракции железа. Для получения товарного продукта реэкстракт подвергается упариванию до содержания хлорного железа в растворе 40% (566,8 г/л FeCl_3). Часовой и годовой баланс воды по переделу получения раствора хлорного железа приведен в таблице 5.8. Балансы основных металлов и хлорид-иона приведены в Приложении Б.

Таблица 5.8. Сводный часовой и годовой баланс воды по переделу

Статья баланса	Часовой, м ³	Годовой, м ³	Распределение, %
Приход:			
Вода с исходным раствором	40	350400	76,2
Соляная кислота на промывку	2,67	23389,2	7,6
Вода на реэкстракцию	8	70080	16,2
Итого приход:	50,67	443869,2	100
Расход:			
Рафинат	40	350400	76,2
Промывной раствор	2,67	23389,2	7,6
Упаренный реэкстракт	4	35040	7,6
Пар от выпарки раствора	4	35040	8,6
Итого расход	50,67	443869,2	100

В Приложении В представлен узел экстракционного извлечения FeCl_3 и упарки его реэкстракта, а также перечень и краткая характеристика

рекомендуемого оборудования. Хлоридный никелевый раствор из сборника 1 подается в камеру смешения экстрактора 3 при четырехступенчатой экстракции Fe. Одновременно в камеру смешения поступает из отстойника экстрактора 4 органическая фаза. После смешения эмульсия поступает в отстойник экстрактора 3, где происходит ее расслаивание. Полученный экстракт поступает на дополнительное отделение водной фазы в отстойнике 8 и подается на промывку. Водная фаза из 3 поступает в 4, контактирует с экстрагентом из экстрактора 5, частично нагруженным железом, затем поступает в экстрактор 5, где также контактирует с частично насыщенным экстрагентом из 6. Затем водная фаза транспортируется в камеру смешения экстрактора 6, куда подается оборотный экстрагент с каскада реэкстракции. В камере экстрактора 6 эмульсия отстаивается, и водная фаза сливается в отстойник рафината 7, откуда подается на гидролитическую очистку от остаточного железа.

Экстракт из отстойника 8 подается на промывку от никеля раствором HCl, которая перекачивается из емкости 9. Для противоточной промывки кислота подается в смесительную камеру экстрактора 12, куда из отстойника экстрактора 11 поступает частично промытый на 2 ступенях экстракт. После смешения эмульсия расслаивается в камере расслаивания экстрактора 12 и промытый экстракт поступает в отстойник экстракта 13. Так как промывка проводится при $O:B = 15:1$, то для его обеспечения в камере смешения предусмотрена система рециркуляции, обеспечивающая возврат большей части водной фазы назад в камеру. Меньшая часть водной фазы переносится в следующую ступень промывки в камеру смешения экстрактора 11. Туда же поступает частично промытый экстракт из экстрактора 10. После расслаивания эмульсии в отстойнике экстрактора 11 промывной раствор поступает в камеру смешения экстрактора 10, куда также подается экстракт из отстойника 8. После расслаивания эмульсии в камере отстоя экстрактора 8 водная фаза сливается в отстойник промывного раствора 14, откуда

поступает на гидрохлорирование магнитной фракции и используется вместо HCl.

Промытый экстракт транспортируется из отстойника экстракта 13 в камеру смешения первой ступени каскада реэкстракции 16, куда одновременно поступает водный раствор хлорного железа с концентрацией примерно 70 г/л из камеры расслаивания последующего экстрактора 17. После реэкстракции железа эмульсия расслаивается в камере отстаивания экстрактора 17, полученный реэкстракт с концентрацией по железу 90-100 г/л сливается в отстойник реэкстракта 22, а органическая фаза направляется в камеру смешения экстрактора 17. Для хорошего расслаивания у всех экстракторов каскада реэкстракции предусмотрена система рециркуляции водной фазы за счет возврата ее части в камеру смешения для обеспечения в ней соотношения водной и органической фаз = 1:1. Для проведения глубокой реэкстракции органическая фаза последовательно обедняется по железу в экстракторах 20-16. В экстракторе 20 происходит окончательное удаление железа из экстрагента. Органическая фаза из экстрактора 20 поступает в отстойник 21, из которого регенерированный экстрагент поступает сразу на экстракцию железа в сборник 2.

Из отстойника реэкстракта 22 раствор хлорного железа поступает в выпарную установку 23, где выпаривание происходит со скоростью примерно 4 м³/час по отогнанной воде. Упаренный раствор сливается в сборник упаренного раствора, откуда подается в 1000 м³ емкости и отправляется потребителю или на переработку. Основные параметры и показатели отдельных операций по получению упаренного раствора хлорного железа приведены в таблице 5.9.

В таблице 5.10 приведена ориентировочная оценка финансовых затрат на образование железистого кека и экономическая оценка экстракции железа из аналогичного раствора. Для расчета в качестве исходного принят раствор, состава, г/л: Ni – 200, Fe – 20, Co – 4, Cu – 0,05, а состав получаемого сухого железистого кека [116] указан на рис. 1.1, мас. %: Fe – 48, Ni – 0,85, Cu – 0,87,

Со – 0,02. При данном потоке общая масса отвального кека составит порядка 30 тыс. т в год. При применении текущего способа железоочистки для переработки раствора выщелачивания магнитной фракции в железистый кек переходило бы общее количество цветных металлов стоимостью порядка 280 млн Р в год. С учетом необходимости применения соды после репульпации железистого кека для осаждения карбонатов цветных металлов, при массовом отношении сода : отвальный кек = 4500:2000 (тонна : тонне), затраты на соду составляют порядка 410 млн Р в год. Приведенная оценка не учитывает затраты на складирование и утилизацию железистого кека, а также на утилизацию солевого стока, в связи с чем не может дать полной картины требуемых затрат при их образовании.

Таблица 5.9. Параметры отдельных операций по получению раствора FeCl_3

Операция	Параметр	Ед. изм.	Значение
Экстракция	Число ступеней	ед.	4
	О:В по потокам	ед.	1:1
	Время смешения	мин	2
	Остаточное содержание Fe	г/л	не более 0,5
Промывка экстракта от примесей	Число ступеней	ед.	3
	О:В по потокам	м ³ /м ³	1:15
	с учетом рециркуляции	м ³ /м ³	1:1
	Время смешения	мин	2
	Остаточная концентрация Ni в экстракте	г/м ³	1
	Остаточная концентрация Fe в экстракте	г/л	19-20
Реэкстракция Fe	Число ступеней	ед.	5
	Отношение О:В по потокам	м ³ /м ³	5:1
	с учетом рециркуляции	м ³ /м ³	1:1
	Время смешения	мин	2
	Отношение О:В	ед.	1
	Остаточное содержание Fe в экстрагенте	г/л	не более 1
Выпарка раствора FeCl_3	Производительность по выпаренной воде	м ³ /час	4

Таблица 5.10. Ориентировочная экономическая оценка рентабельности производства с точки зрения затрат на реактивы и получаемые вещества

Вещество	Поток, т/год	Ориентировочная цена, \$/т *	Сумма в год, млн Р**	Итого, млн Р
Образование железистого кека, расход				
Fe(OH) ₃	29795	-	-	-
Ni	124,1	27125	205,9	690
Cu	127,02	8341	64,8	
Co	2,92	51995	9,3	
Na ₂ CO ₃	67500	100	410	
Экстракция железа(III), расход				
Ундеканон-2	135 (в т.ч. разовый залив 130 т)	10000	83,4 (в т.ч. разовый залив 80,3)	339,4
HCl 35%	20000	12,8	246	
Экстракция железа(III), приход				
Ni	124,1	27125	205,9	1306,7
Cu	127,02	8341	64,8	
Co	2,92	51995	9,3	
FeCl ₃ 40% раствор	50886	300	943,0	
Экстракция железа, доход			За первый год	967,3
			Со второго года	1047,6

* цена указана на 03.12.2022

** с учетом курса \$ на 03.12.2022

Основными расходными реагентами при экстракции является соляная кислота, годовой расход которой составляет порядка 20 тыс. т. Основные годовые затраты уходят на потребление соляной кислоты для промывки экстракта от соэкстрагированных цветных металлов. Однако при направлении промывного раствора на стадию гидрохлоридного выщелачивания магнитной фракции происходит возврат HCl на стадию производства, и затраты на ее закупку можно не учитывать.

Разовый расход экстрагента с учетом заполнения основного и вспомогательного оборудования составляет порядка 130 т. Годовой расход экстрагента в основном будет определяться его уносом на операциях экстракции, промывки и реэкстракции и ориентировочно может составить не более 3 т в год с учетом высокой скорости расслаивания и установки отстойного оборудования. При использовании в качестве экстрагента ундеканона-2 его безвозвратные потери при растворимости в солевом

растворе составляет 4 мг/л, что примерно соответствует дополнительным потерям 1,4 т реагента в год. С учетом уносов и проливов для расчета взят расход экстрагента 5 т/год. Годовые затраты на доливку экстрагента при этом составляют порядка 3 млн Р.

В качестве основной продукции представленной технологии является 40%-ный раствор хлорного железа, в качестве кондиционной – цветные металлы, соосаждение которых в железистый кек не происходит в связи с его отсутствием. Даже при учете расхода промывной соляной кислоты и первичной заливке экстрагента, доход от экстракции железа(III) составляет порядка 967 млн Р. С учетом экономии на соде, применение которой не требуется при экстракции, прибыль в год становится более 1,4 млрд Р по сравнению с гидролитической очисткой от железа. Отсутствие затрат на захоронение кека и переработку солевого стока приведет к снижению затрат на утилизацию данных отходов, и, следовательно, также позволит получить больший экономический эффект.

Таким образом, технология экстракции железа(III) из раствора гидрохлоридного выщелачивания магнитной фракции никелевого файнштейна является более предпочтительной по сравнению с гидролитической очисткой раствора от железа, особенно при многотоннажном никелевом производстве, как за счет образования кондиционной железистой продукции, так и снижения затрат на утилизацию железистых отходов и соосажденных с железом цветных металлов [197]. Полученные данные легли в основу технологического регламента на проектирование производства товарного хлорного железа (Приложение Г).

Растворы хлорного железа могут быть использованы в качестве коагулянта непосредственно на Кольской ГМК для очистки сточных вод комбината «Североникель» от взвешенных веществ [198]. Строительная отрасль также может являться потребителем растворов хлорного железа. Так, его введение в цемент позволяет повысить прочностные характеристики полученного композита [199]. После разбавления реэкстракта полученный

1%-ный раствор хлорного железа использовался в качестве жидкости затворения цементного раствора, что способствовало повышению скорости его гидратации, а также увеличению прочности бетона на изгиб и сжатие, что подтверждено актом «О результатах испытаний хлорного железа в составе цементного раствора» (Приложение Д).

Выводы главы 5

1. Проведен ряд испытаний по экстракции железа(III) из хлоридных никелевых растворов ундеканом-2 и смесью C_8+C_{10} (70%) с ундеканом-2 (30%). Оба экстрагента показали себя эффективными как с точки зрения экстракции железа, 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 реэкстрактах не превышала 25 мг/л при концентрации железа более 69 г/л для обоих экстрагентов.

2. Разработана технология экстракции железа(III) из раствора выщелачивания магнитной фракции фаянштейна, включающая 4 ступени экстракции, 3 ступени промывки экстракта от примесей и 5 ступеней реэкстракции. Проведены расчеты годового баланса по воде, соляной кислоте цветным металлам и железу(III). Ориентировочная экономическая оценка показала высокую эффективность по сравнению с применяемым методом гидролитической железоочистки.

Заключение

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 кетонов. 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 растворы 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 получены Fe_2O_3 с чистотой более 99,9%.

4. Проведен ряд испытаний по экстракции железа(III) из хлоридных никелевых растворов ундеканом-2 и смесью C_8+C_{10} (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 реэкстрактах 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 фаянштейна. 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 использованной литературы

1. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство никеля и кобальта / И.Г. Бакамова [и др.] – М.: Бюро НДТ., 2016. – 194 с.
2. Аленичев, В.М. Гидрометаллургическая технология переработки окисленных никелевых руд Урала / В.М. Аленичев, А.Б. Уманский, А.М. Ключников // Вестник ТГУ. – 2013. – № 5. – С. 170-177.
3. Алешин, А.В. Очистка растворов от железа и кобальта / А.В. Алешин, О.Н. Кузнецова // Молодежь и наука: Сборник материалов VII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 50-летию первого полета человека в космос. – 2011. – С. 38-40.
4. А.с. № 1740464 СССР, МПК С22В 3/20, 19/00 (2000.01). Способ очистки растворов от железа(III) / Пинаев А.К.; Сибирский металлургический институт им. Серго Орджоникидзе. – № 4843933; заявл. 29.06.1990; опубл. 15.06.1992, Бюл. № 22.
5. Гаврилов, А.С. Исследование гидролитического способа извлечения металлов из никельсодержащих растворов / А.С. Гаврилов [и др.] // Проблемы недропользования. – 2014. – № 2. – С. 170-173.
6. Гидролитическая очистка сульфатных растворов от примесей железа, мышьяка, сурьмы, алюминия и кремния / Г.Ж. Жунусова [и др.] – приоритетные научные направления: от теории к практике. – 2013. – № 8. – С. 123-129.
7. Дурибе, В.Ч. Удаление ионов железа из водных растворов окислительным методом / В.Ч. Дурибе [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. XXV. – Вып. 121. – № 5. – С. 58-163.
8. Касиков, А.Г. Сорбционная очистки растворов медно-никелевого производства с использованием ионитов «Purolite» / А.Г. Касиков [и др.] //

Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11. – Вып. 5. – С. 689-693.

9. Тимофеев, К.Л. Сорбция индия, железа и цинка из многокомпонентных систем на аминокислотных смолах / К.Л. Тимофеев [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – № 3. – С. 273-278.

10. Mahmoud, M.E. Study of the selective extraction of iron(III) by silica-immobilized 5-formyl-3-arylazo-salicylic acid derivatives // M.E. Mahmoud, E.M. Soliman. – Talanta. – 1997. – Vol. 44. – P. 1063-1071.

11. Котов, В.В. Сорбция ионов железа(III) на синтетических композитных сорбентах / В.В. Котов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – Вып. 3. – С. 413-418.

12. Сухарев, Ю.И. Использование глауконита уральского месторождения в процессах очистки воды от железа(II, III) / Ю.И. Сухарев, Е.А. Кувыкина // Химия и химическая технология. – 2002. – Вып. 1(14). – С. 62-66.

13. Шевелева, И.В. Сорбенты на основе рисовой шелухи для удаления ионов Fe(III), Cu(II), Cd(II), Pb(II) из растворов / И.В. Шевелева [и др.] // Химия растительного сырья. – 2009. – № 4. – С. 171-176.

14. Полещук, И.Н. Извлечение ионов железа(III) из водных растворов природными сорбентами / И.Н. Полещук, И.А. Пинигина, Е.С. Созыкина // Современные наукоемкие технологии. – 2019. – № 3-1. – С. 65-69.

15. Полещук, И.Н. Извлечение ионов железа(III) из водных растворов модифицированными природными сорбентами / И.Н. Полещук, И.А. Пинигина, Е.С. Созыкина // Современные наукоемкие технологии. – 2019. – № 3-2. – С. 227-231.

16. Separation of indium from impurities in T-type microreactor with D2EHPA / T. Le [et al] // Hydrometallurgy. – 2019. – Vol. 183. – P. 79-86.

17. Sato, T. The extraction of iron(III) from aqueous acid solutions by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid / T. Sato, T. Nakamura, M. Ikeno // Hydrometallurgy. – 1985. – Vol. 15. – P. 209-217.

18. Liquid-liquid extraction (LLE) of iron and titanium by bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) / Correa da Silva G., Silva Dias da Cunha J.W., J. Dweck, J.C. Afonso // *Minerals Engineering*. – 2008. – Vol. 21. – P. 416-419.

19. New mixed solvent systems for the extraction and separation of ferric iron in sulphate solutions / J. Chen [et al] // *Hydrometallurgy*. – 1992. – Vol. – 30. – P. 401-416.

20. Yu, S. Synergistic extraction of ferric iron is sulfate solutions by tertiary amine and 2-ethylhexyl-2-ethylhexylphosphoric acid (HEHEHP) or dialkylphosphonic acid / S. Yu, J. Chen // *Hydrometallurgy*. – 1989. – Vol. 22. – P. 183-192.

21. Sun, X. Removal of ferric ions from aluminium solutions by solvent extraction, part I: Iron removal / X. Sun, Y. Sun, J. Yu // *Separation and Purification Technology*. – 2016. – Vol. 159. – P. 18-22.

22. Selective solvent extraction of vanadium over iron from a stone coal/black shale acid solution by D2EHPA/TBP / X. Li [et al] // *Hydrometallurgy*. – 2011. – Vol. 150. – P. 359-363.

23. Liu, Y. Stripping of Fe(III) from the loaded mixture of D2EHPA and TBP with sulfuric acid containing reducing agents / Y. Liu., S.-H. Nam, M. Lee. // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2014. – Vol. 35. – N. 7. – P. 2109-2113.

24. Extraction of acid and iron values from sulphate waste pickle liquor of a steel industry by solvent extraction route / A. Agrawal, S. Kumari, B.C. Ray, K.K. Sahu // *Hydrometallurgy*. – 2007. – Vol. 88. – P. 58-66.

25. Improvement of the stripping characteristics of Fe(III) utilizing a mixture of di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and tri-n-butyl phosphate / T. Hirato, Z.-C. Wu, Y. Yamada, H. Majima // *Hydrometallurgy*. – 1992. – Vol. 28. – P. 81-93.

26. Separation of V(IV) and Fe(III) from the acid leach solution of stone coal by D2EHPA/TBP / Y. Ma et al. // *Hydrometallurgy*. – 2015. – Vol. 153. – P. 38-45.

27. Singh, D.K. Stripping of iron(III) from the D2EHPA + TBP extract produced during uranium recovery from phosphoric acid by oxalic acid / D.K. Singh, S.L. Mishra, H. Singh // Hydrometallurgy. – 2006. – Vol. 81. – pp. 214-218.
28. Singh, D.K. Recovery of oxalate from scrubbing solution containing rare earths and iron produced during uranium recovery from phosphoric acid / D.K. Singh, H. Singh // Desalination. – 2008. – Vol. 232. – P. 37-48.
29. Sun, J. An evaluation of steel scrap as a reducing agent in the galvanic stripping of iron from D2EHPA / J. Sun, T.J. O’Keefe // Minerals Engineering. – 2002. – Vol. 15. – P. 177-185.
30. Lupi, C. Reductive stripping in vacuum of Fe(III) from D2EHPA / C. Lupi, D. Pilone // Hydrometallurgy. – 2000. – Vol. 57. – P. 201-207.
31. 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. – Пермь 2019. – С. 133.
32. Separation of zinc and iron from secondary manganese sulfate leachate by solvent extraction / N. Jantunen [et al] // Minerals Engineering. – 2021. – V. 173. – Article N. 107200.
33. Preparation of Highly Pure Vanadyl Sulfate from Sulfate Solutions Containing Impurities of Iron and Aluminum by Solvent Extraction Using EHEHPA / D. Li [et al] // Metals. – 2017. – N. 7. – Article N. 106.
34. Solvent extraction of Fe^{3+} from the hydrochloric acid route phosphoric acid by D2EHPA in kerosene / Y. Jin [et al] // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2014. – Vol. 20. – P. 3446-3452.
35. Selective removal of iron(III) from highly salted chloride acidic solutions by solvent extraction using di(2-ethylhexyl) phosphate / G. Hu [et al] // Frontiers of Chemical Science and Engineering. – 2021. – Vol. 15. – P. 528-537.

36. Oliver, M.C. Evaluating a solvent extraction process route incorporating nickel preloading of Cyanex 272 for the removal of cobalt and iron from nickel sulphate solutions / M.C. Oliver, C. Dorfling, J.J. Eksteen // Minerals Engineering. – 2012. – Vol. 27-28. – P. 37-51.

37. Biswas, R.K. Purified Cyanex 272: Its interfacial adsorption and extraction characteristics towards iron(III) / R.K. Biswas, H.P. Singha // Hydrometallurgy. – 2006. – Vol. 82. – P. 63-74.

38. Demopoulos, G.P. Synergistic extraction of iron(III) from sulphuric acid solutions with mixed Kelex 100-alkyl phosphorus acid extractants / G.P. Demopoulos, I.O. Mihaylov, G. Pouskouleli // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 1993. – Vol. 11. – N 1. – P. 67-89.

39. Ратчина, Т.И. Исследование экстракции цветных металлов и железа из сульфатных растворов версатиковой и олеиновой кислотами / Т.И. Ратчина, Л.С. Ершова, Т.П. Белова // Процессы и аппараты химической технологии. – 2020. – Т. 27. – № 2. – С. 81-85.

40. Solvent extraction and separation of zinc and iron from spent pickle liquor / M.K. Sinha, S.K. Sahu, P. Meshram, B.D. Pandey // Hydrometallurgy. – 2014. – Vol. 147-148. – P. 103-111.

41. Imura. H. Highly Effective Extraction of Iron(III) with 4-Isopropyltropolone in Nonpolar Solvents Containing 3,5-Dichlorophenol as a Synergist / H. Imura, K. Ishimori, K. Ohashi // Analytical Sciences. – 2000. – Vol. 16. – P. 1297-1302.

42. Sekine, T. Kinetic Studies of Solvent Extraction of Metal Complexes. VIII. Rate of Complex Formation and Solvent Extraction of Iron(III) in Aqueous Perchlorate Solutions with 1,1,1-Trifluoro-2,4-pentanedione / T. Sekine, K. Inaba // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1982. – Vol. 35. – P. 3773-3777.

43. Ocana, N. Solvent extraction of iron(III) by MOC-55 TD experimental equilibrium study and demonstration of lack of influence on copper(II) extraction from sulphate solutions / N. Ocana, F.J. Alguacil // Hydrometallurgy. – 1998. – Vol. 48. – P. 239-249.

44. Solvent extraction of Cu(II) from sulfate solutions containing Zn(II) and Fe(III) using an interdigital micromixer / F. Jiang [et al] // Hydrometallurgy. – 2018. – Vol. 177. – P. 116-122.
45. Eccles, H. The extraction of copper(II) and iron(III) from chloride and sulphate solutions with LIX 64 N in kerosene / H. Eccles, G.J. Lawson, D.J. Rawlence // Hydrometallurgy. – 1976. – Vol. 1. – P. 349-359.
46. Extraction and selective stripping of molybdenum(VI) and vanadium(V) from sulfuric acid solution containing aluminum(III), cobalt(II), nickel(II) and iron(III) by LIX 63 in Exxsol D80 / P. Zhang, K. Inoue, K. Yoshizuka, H. Tsuyama // Hydrometallurgy. – 1996. – Vol. 41. – P. 45-53.
47. Cattrall, R.W. The extraction of iron(III) from aqueous sulphate solutions by di(3,5,5-trimethylhexyl)amine - I / R.W. Cattrall, B.O. West // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1966. – Vol. 28. – P. 3035-3042.
48. Cattrall, R.W. The extraction of iron(III) from aqueous sulphate solutions by di(3,5,5-trimethylhexyl)amine - II / R.W. Cattrall, B.O. West // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1967. – Vol. 29. – P. 1145-1152.
49. Cattrall, R.W. The extraction of iron (III) from aqueous sulphate solutions by the primary amines 3,5,5-trimethylhexylamine and n-dodecylamine / R.W. Cattrall, K.I. Peverill // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1970. – Vol. 32. – P. 663-670.
50. Recovery and separation of sulfuric acid and iron from dilute acidic sulfate effluent and waste sulfuric acid by solvent extraction and stripping / Q. Wei, X. Ren, J. Guo, Y. Chen // Journal of Hazardous Materials. – 2016. – Vol. 304. – P. 1-9.
51. Meng, X.M. Kinetics of iron(III) extraction with primary amine and TBP using a modified rotating diffusion cell / M.X. Meng, S. Yu, J. Chen // Hydrometallurgy. – 1996. – Vol. 41. – P. 55-70.
52. Alguacil, F.J. The extraction of iron(III) from aqueous sulphate solutions by Primene 81R sulphate / F.J. Alguacil, S. Amer // Hydrometallurgy. – 1986. – Vol. 15. – P. 337-350.

53. Alguacil, F.J. The influence of the diluent on the extraction of iron(III) from aluminium sulphate solutions by the amine Primene 81R sulphate / F.J. Alguacil, S. Amer, A. Luis // *Hydrometallurgy*. – 1987. – Vol. 18. – P. 65-73.
54. Subsequent separation and selective extraction of thorium(IV), iron(III), zirconium(IV) and cerium(III) from aqueous sulfate medium / E.H. Borai et al. // *South African Journal of Chemistry*. – 2016. – Vol. 69. – P. 148-156.
55. Saeed, M.T. Commercial application of extracting reagents for metal recovery. Part II / M.T. Saeed [et al] // *Journal of Pakistan Institute of Chemical Engineers*. – 2009. – Vol. XXXVII. – P. 1-13.
56. Mishra, R.K. Solvent extraction of Fe(III) from the chloride leach liquor of low grade iron ore tailings using Aliquat 336 / R.K. Mishra [et al] // *Hydrometallurgy*. – 2011. – Vol. 108. – P. 93-99.
57. Solvent extraction and separation of zinc and iron from spent pickle liquor / M.K. Sinha, S.K. Sahu, P. Meshram, B.D. Pandey // *Hydrometallurgy*. – 2014. – Vol. 147-148. – P. 103-111.
58. Stripping of iron(III) from iron(III)-loaded Aliquat 336 generated during aluminium recovery from coal waste leach liquor using sodium sulfite / L. Cui, Z. Zhao, Y. Guo, F. Cheng // *Separation Science and Technology*. – 2018. – Vol. 199. – P. 304-310.
59. Ola, P.D. Solvent extraction and stripping of Fe and Mn from Aqueous solution using ionic liquids as extractants / P.D. Ola, Y. Kurobe, M. Matsumoto // *Chemical Engineering Transactions*. – 2017. – Vol. 57. – P. 1135-1140.
60. Nasu, A. Separation of zinc and iron from secondary manganese sulfate leachate by solvent extraction / A. Nasu, H. Takagi, Y. Ohmiya, T. Sekine // *Analytical Sciences*. – 1999. – V. 15. – P. 177-180.
61. Mitani, T. Characterization of the Complexes of Iron(III) with L-Tartrate in Solvent Extraction System – Formation of Iron(III)-Cluster Complexes / T. Mitani, H. Yokoi // *The Chemical Society of Japan*. – 1993. – N. 9. – P. 1052-1058.

62. Lee, M.S. Solvent extraction equilibria of FeCl_3 with TBP / M.S. Lee, G.S. Lee, K.Y. Sohn // Materials Transactions. – 2004. – Vol. 45. – N 6. – P. 1859-1863.

63. Nouioua, A. Liquid-liquid extraction of iron(III) from ouenza iron ore leach liquor by tributylphosphate / A. Nouioua, D. Barkat // Journal of Fundamental and Applied Sciences. – 2017. – Vol. 9. – N 3. – P. 1473-1484.

64. Nguen, T.H. Selective recovery of Fe(III), Pd(II), Pt(IV), Rh(III) and Ce(III) from simulated leach liquors of spent automobile catalyst by solvent extraction and cementation / T.H. Nguyen, B.N. Kumar, M.S. Lee // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 33. – N 9. – P. 2684-2690.

65. А.с. № 857286 СССР, МПК C22B 3/00, 47/00 (2000.01). Способ разделения железа и марганца экстракцией / Болотова З.А., Варюхичев А.В., Волжанкин Е.И. и др.; Предприятие п/я А-7564. - № 2822288; заявл. 06.09.79.; опубл. 23.08.81, Бюл. № 31.

66. Воропанова, Л.А. Экстракция ионов железа(III) из водных растворов трибутилфосфатом / Л.А. Воропанова, Н.Б. Кокоева // Записки Горного института. – 2015. – Т. 213. – С. 24-30.

67. Пат. № 2572927 РФ, МПК C22B 15/00, 3/16, C25C 1/12 (2006.01). Экстракция ионов железа(III) из водных растворов трибутилфосфатом / Воропанова Л.А., Кокоева Н.Б.; Воропанова Л.А. – № 2014136589; заявл. 09.09.2014; опубл. 20.01.2016, Бюл. № 2.

68. Пат. № 2581316 РФ, МПК C22B 3/38, 19/00 (2006.01). Способ селективной экстракции железа(III) и цинка(II) из водных растворов трибутилфосфатом / Воропанова Л.А., Кокоева Н.Б.; Воропанова Л.А. – № 2014143325; заявл. 27.10.2014; опубл. 20.04.2016, Бюл. № 11.

69. Пат. № 2702185 РФ. МПК C22B 3/38, 15/00 (2006.01). Способ селективного извлечения железа(III) и меди(II) из водных растворов / Л.А. Воропанова [и др.]; Воропанова Л.А. – № 2019114974; заявл. 15.05.2019, опубл. 04.10.2019, Бюл. № 28.

70. Grzeszczyk, A. Extraction of zinc(II), iron(II) and iron(III) from chloride media with dibutylbutylphosphonate / A. Grzeszczyk, M. Regel-Rosocka // Hydrometallurgy. – 2007. – Vol. 86. – P. 72-79.
71. Production of High-purity Magnetite Nanoparticles from a Low-grade Iron Ore via Solvent Extraction / Suh Y.J. [et al.] // Korean Chemical Engineering Research. – 2015. – Vol. 53. – N. 1. – P. 39-45.
72. Mishra, R.K. A comparative study on extraction of Fe (III) from chloride leach liquor using TBP, Cyanex 921 and Cyanex 923 / R.K. Mishra [et al] // Hydrometallurgy. – 2010. – Vol. 104. – P. 298-303.
73. Regel, M. Recovery of Zinc(II) from HCl Spent Pickling Solutions by Solvent Extraction / M. Regel, A.M. Sastre, J. Szymanowski // Environmental Science & Technology. – 2001. – Vol. 35. – N. 3. – P. 630-635.
74. El Dessouky, S.I. Solvent extraction of Zn(II), Fe(II), Fe(III) and Cd(II) using tributylphosphate and Cyanex 921 in kerosene from chloride medium / S.I. El Dessouky [et al] // Chemical Engineering and Processing. – 2008. – Vol. 47. – P. 177-183.
75. Mao, X.H. Solvent extraction separation of titanium(IV) and iron(III) from acid chloride solutions by trioctylphosphine oxide / X.H. Mao, D.J. Lu // Asian Journal of Chemistry. – 2013. – Vol. 25. – N 9. – P. 4753-4756.
76. Sanda, O. Recovery of iron from EAF smelter slags via hydrochloric acid leaching and solvent extraction using trioctyl phosphine oxide / O. Sanda, A.C. Tinubu, E. A. Taiwo // Separation Science and Technology. – 2021. – Vol. 56. – N. 6. – P. 1026-1034.
77. Separation of iron(III), zinc(II) and lead(II) from a choline chloride–ethylene glycol deep eutectic solvent by solvent extraction / S. Spathariotis [et al.] // The Royal Society of Chemistry. – 2020. – N. 10. – P. 33161-33170.
78. Production of magnetite nanoparticles from Ethiopian iron ore using solvent extraction and studying parameters that affect crystallite size / K.G. Sebehanie, A.V. Rosario, A.Y. Ali, O.E. Femi // Materials Research Express – 2020. – Vol. 7. – Article N. 105016.

79. Agrawal, A. Studied on solvent extraction of iron(III) as a step for conversion of a waste effluent to a value added product / A. Agrawal, S. Kumari, K.K. Sahu // Journal of Environmental Management. – 2011. – Vol. 92. – P. 3105-3111.
80. Cui, Y. Effect of diluents on the extraction and separation of Fe(III) and Cu(II) from hydrochloric acid solutions using N,N,N',N' - tetrabutylsuccinamide / Y. Cui [et al] // Hydrometallurgy. – 2015. – Vol. 152. – P. 1-6.
81. Condamines, N. The extraction by N,N-dialkylamides. II. Extraction of actinide cations / N. Condamines, C. Musikas // Solvent Extraction and ion Exchange. – 1992. – Vol. 10. – N. 1. – P. 69-100.
82. Cai, X. Structural effect of diamideextractants on the extraction behavior of Fe (III) from hydrochloric acid / X. Cai [et al] // Hydrometallurgy. – 2016. – Vol. 164. – P. 48-53.
83. Cai, X. Solvent extraction of iron (III) from hydrochloric acid solution by N,N,N',N'-tetra-2-ethylhexyldiglycolamide in different diluents / X. Cai [et al] // Hydrometallurgy. – 2016. – Vol. 164. – P. 1-6.
84. Гидратно-сольватный механизм экстракции / Ю.А. Золотов [и др.] // Доклады Академии наук СССР. – 1962. – Т. 145. – № 1. – С. 100-103.
85. Mao, X. Solvent extraction of iron (III) from chloride acid solution by decanol / X. Mao // 3rd International conference on material, mechanical and manufacturing engineering. – 2015. – P. 126-132.
86. Дегтев, М.И. Закономерности экстракции ионов железа (III) из хлороводородных растворов алифатическими спиртами / М.И. Дегтев // Вестник Пермского ун-та. – 2013. – Вып. 1(9). – С. 37-46.
87. Чукреев, К.Г. Математическая модель экстракции FeCl_3 и HCl в системе $\text{FeCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ -ундекан-1-ол / К.Г. Чукреев, В.А. Дорожко, М.А. Афонин // Журнал общей химии. – 2022. – Т. 92. – № 1. – С. 155-164.
88. Combined oxidation and 2-octanol extraction of iron from a synthetic ilmenite hydrochloric acid leachate / X. Wang [et al] // Separation and Purification Technology. – 2016. – Vol. 158. – P. 96-102.

89. Копкова, Е.К. Направления интенсификации гидрохлоридной переработки ильменитового концентрата месторождения Гремяхо-Вырмес / Е.К. Копкова, Е.А. Щелокова, П.Б. Громов // Труды КНЦ РАН. – 2015. – № 5(31). – С. 155-160.

90. Pat. № 3.622.269 USA Process for recovering pure aqueous solution of ferric chloride and aqueous solution of metal chlorides free of ferric chloride / T. Yamamura, Y. Omote, S. Sato, T. Hiyma. – filed 15.09.1969. № 858.173; patented 23.11.1971.

91. Pat. № 3.725.527 Process for recovering pure aqueous solution of ferric chloride and aqueous solution of metal chlorides free of ferric chloride from ferrous metal material / T. Yamamura, Y. Omote, S. Sato, T. Hiyama // filed 21.10.1971 № 191.489; patented 03.04.1973.

92. Simultaneous oxidation and extraction of iron from simulated ilmenite hydrochloric acid leachate / X. Wang [et al] // Hydrometallurgy. – 2012. – Vol. 129-130. – P. 105-110.

93. Song, S.-S Preparation of High Purity Iron by Solvent Extraction / S.-S. Song, K. Mimura, M. Isshiki // Journal of the Japan Institute of Metals and Materials. – 1999. – Vol. 63. – N. 6. – P. 753-759.

94. Inoue, H. The oxidative coupling of alkyl aryl ketones by iron(III) chloride / H. Inoue, M. Sakata, E. Imoto // Bulletin of Chemical Society of Japan. – 1973. – Vol. 46. – P. 2211-2215.

95. Khopkar, S.M. Rapid extraction of iron(III) with 2-thenoyl trifluoroacetone. Direct colorimetric determination in the organic phase / S.M. Khopkar, A.K. De // Analytica Chimica Acta. – 1960. – Vol. 22. – P. 223-228.

96. Koshima, H. Extraction of iron (III) with crown ethers from hydrochloric acid solution / H. Koshima, H. Onishi // Analytical Sciences. –1985. – Vol 1. – P. 389-390.

97. Zhang, G. Extraction of iron(III) from chloride leaching liquor with high acidity using tri-n-butyl phosphate and synergistic extraction combined with

methyl isobutyl ketone / G. Zhang [et al] // Separation and purification technology. – 2015. – Vol. 150. – P. 132-138.

98. Azizitorghabeh, A. Stoichiometry and structural studies of Fe(III) and Zn(II) solvent extraction using D2EHPA/TBP / A. Azizitorghabeh, F. Rashchi, A. Babalkhani // Separation and Purification Technology. – 2016. – Vol. 171. – P. 197-205.

99. Das, D. Co-extraction/stripping of mineral acids and iron(III) by tri-n-butyl phosphate / D. Das, V.A. Juvekar, R. Bhattacharya // Separation Science and Technology. – 2014. – Vol. 50. – N 4. – P. 545-553.

100. Deep, A. Liquid-liquid extraction and separation of a macro concentration of Fe / A. Deep, P.F.M. Correia, J.M.R. de Carvalho // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2007. – Vol. 46. – N 17. – P. 5707-5714.

101. Sahu, K.K. Mixed solvent system for the extraction and stripping of iron(III) from concentrated acid chloride solutions / K.K. Sahu, R.P. Das // Metallurgical and materials transactions B. – 2000. – Vol. 31B. – P. 1169-1174.

102. Saji, J. Liquid-liquid extraction separation of iron(III) from titania wastes using TBP-MIBK mixed solvent system / J. Saji, M.L.P. Reddy // Hydrometallurgy. – 2001. – Vol. 61. – P. 81-87.

103. Sahu, K.K. Synergistic extraction of iron(III) at higher concentrations in D2EHPA-TBP mixed solvent systems / K.K. Sahu, R.P. Das // Metallurgical and Materials Transactions B. – 1997. – Vol. 28B. – P. 181-189.

104. Separation of iron(III), copper(II) and zinc from a mixed sulphate/chloride solution using TBP, LIX 841 and Cyanex 923 / K. Sarangi [et al] // Separation and Purification Technology. – 2007. – Vol. 55. – P. 44-49.

105. Synergistic extraction and separation of Fe(III) and Zn(II) using TBP and D2EHPA / A. Azizitorghabeh, F. Rashchi, A. Babalkhani, M. Noori // Separation Science and Technology. – 2017. – Vol. 52. – N. 3. – P. 476-486.

106. Yi, X. Removal of Fe(III) from Ni-Co-Fe chloride solutions using solvent extraction with TBP / X. Yi, G. Huo, W. Tang // Hydrometallurgy. – 2020. – Vol. 192. – P. 1-6.

107. Mao, X.H. Solvent extraction of iron(III) from acid chloride solutions by trioctylamine and decanol / X.H. Mao // Material Science and Environmental Engineering. – P. 145-150.

108. Extraction equilibria of lithium with tributyl phosphate, diisobutyl ketone, acetophenone, methyl isobutyl ketone, and 2-heptanone in kerosene and FeCl_3 / Z. Zhou, S. Liang, W. Qin, W. Fei // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2013. – Vol. 52(23). – P. 7912-7917.

109. Вошкин, А.А. Экстракция железа ди(2-этилгексил) дитиофосфорной кислотой и бинарным экстрагентом на ее основе / А.А. Вошкин, В.В. Белова, Ю.А. Заходяева // Журнал Неорганической Химии. – 2018. – Т. 63. – № 3. – С. 362-366.

110. Экстракция солей металлов ди(2-этилгексил)-дитиофосфатом триоктилметиламмония / А.А. Вошкин [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т. 49. – № 8. – С. 1384-1389.

111. Холькин, А.И. Бинарная экстракция. Теория и применение / А.И. Холькин, В.В. Белова, А.А. Вошкин // М.: Техносфера, 2021. – 354 с.

112. Вошкин, А.А. Экстракция железа(III) бинарными экстрагентами на основе четвертичных аммониевых оснований и органических кислот / А.А. Вошкин, В.В. Белова, А.И. Холькин // Журнал неорганической химии. – 2003. – Т. 48. – № 4. – С. 691-697.

113. Экстракция меди и железа из сульфатных никелевых электролитов с помощью бинарных экстрагентов / В.В. Белова, С.А. Кузнецова // Химическая технология. – 2017. – Т. 18. – № 9. – С. 119-123.

114. Очистка от железа хлоридных растворов с помощью бинарных экстрагентов / И.Ю. Флейтлих [и др.] // Цветные металлы. – 1995. – № 3. – С. 22-26.

115. Экстракция железа из производственных растворов / Ю.А. Золотов [и др.] // Химическая технология. – 2002. – № 7. – С. 14-19.

116. Васеха, М.В. Физико-химические основы сульфитной переработки железогидратных отходов медно-никелевого производства: дис.

... докт. техн. наук: 05.17.01 / М.В. Васеха; ФГБОУ ВО МГТУ. – Мурманск, 2017. – 348 с.

117. Химический состав поверхностных вод в зоне влияния комбината «Североникель» / В.А. Даувальтер, М.В. Даувальтер, Н.В. Салтан, Е.Н. Семенов // Геохимия. – 2009. – № 6. – С. 628-646.

118. Касиков, А.Г. Освоение экстракционной технологии нового кобальтового производства в АО «Кольская ГМК» / А.Г. Касиков, Л.В. Дьякова, О.А. Хомченко // Цветные металлы. – 2018. – № 1. – С. 14-19.

119. Золотов, Ю.А. Экстракция галогенидных комплексов металлов // Ю.А. Золотов, Б.З. Иофа, Л.К. Чучалкин. – М.: Наука, 1973. - 379 с.

120. Ритчи, Г.М. Экстракция. Принципы и применение в металлургии // Г.М. Ритчи, А.В. Эшбрук, пер. с англ. – М.: Металлургия, 1983. – 480 с.

121. Pat. № 4221765 Purification of nickel chloride solutions / Meyer G.A. [et al]; заявитель: Amax Inc. – № 06012782; field. 19.02.1979; patented. 09.09.1980.

122. Резник, И.Д. Никель: в 3 т.: т. 3 / И.Д. Резник, Г.П. Ермаков, Я.М. Шнеерсон. – М.: Наука и технологии, 2003. – 608 с.

123. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство никеля и кобальта // М.: БюроНДТ, 2019. – 230 с.

124. Касиков, А.Г. Гидрохлоридная переработка отходов производства карбонильного никеля / А.Г. Касиков [и др.] // Металлургия цветных и редких металлов. – 2002. – С. 204-209.

125. PubChem. Открытая химическая база данных [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>.

126. Guidechem Chemical Network. Китайское химическое производство и рынок сбыта [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.guidechem.com>.

127. Rotipuran. Паспорт безопасности ГОСТ 30333-2007. Изобутилметилкетон // 2016. – 16 с.

128. Shell Chemicals: Cargo Handling Sheet ShellSol 2046 NA // 2017. – 3 P.
129. Canada Colors and Chemical Limited. Safety data sheet Solvesso 150 ND // 19.06.2018. – 13 P.
130. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений // Г. Шарло. – М.: Химия, 1965. – 976 с.
131. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313-03 / Министерство здравоохранения РФ. – Москва, 2003.
132. **Соколов, А.Ю.** Экстракция железа(III) из растворов хлороводородной кислоты 2-октанолом / **А.Ю. Соколов**, А.Г. Касиков // Труды КНЦ РАН – Материалы XII межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов вузов. – 2018. – № 6 (9). – С. 60-66.
133. **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.
134. Петрова, А.М. исследование и разработка экстракционных процессов извлечения рения из отходов медно-никелевого производства и вторичного сырья: дис. ... канд. техн. наук. / А.М. Петрова; ИХТРЭМС КНЦ РАН. – Апатиты, 2012. – 144 с.
135. Solvent extraction of titanium from the simulated ilmenite sulfuric acid leachate by trialkylphosphine oxide / X. Hao [et al] // Hydrometallurgy. – 2012. – Vol. 113-114. – P. 185-191.
136. Rao, K.S. Solvent extraction of copper from sulphate medium using MOC 45 as extractant / K.S. Rao, N.B. Devi, B.R. Reddy // Hydrometallurgy. – 2000. – Vol. 57. – P. 269-275.

137. Копкова, Е.К. Гидрохлоридная экстракционная технология высокочистого оксида железа из магнетитов: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / Е.К. Копкова; ИХТРЭМС КНЦ РАН. – Апатиты, 2003. – 192 с.
138. Ojo, J.O. Alkanols for the extraction of vanadium(V) from hydrochloric acid solutions / J.O. Ojo, D.A. Oyegoke // International Journal of Chemistry. – 2013. – Vol. 5. – N 3. – P. 123-134.
139. Дегтев, М.И. Об экстракции ионов галлия(III), железа(III), и таллия(III) из растворов HCl в смесь октанола и хлороформа / М.И. Дегтев // Вестник Пермского ун-та. – 2014. – Вып. 1(13). – С. 40-49.
140. 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. – Ч. 2. – С. 187-192.
141. Соколов, Н.Д. Водородная связь / Н.Д. Соколов // Успехи физических наук. – 1955. – Т. LVII. – № 2. – С. 205-278.
142. Chao, J.-P. Studies of thermodynamic properties of binary mixtures containing an alcohol: Part XV. Excess molar enthalpies of alkan-1-ol+methyl ethyl ketone and + methyl isobutyl ketone at 298.15 K / J.-P. Chao, M. Dai // Thermochimica Acta. – 1991. – Vol. 179. – 257-264.
143. The excess enthalpies of 10 (n-pentane + an n-alkanol) mixtures at 298.15 / S.G. Collins, J.J. Christensen, R.M. Izatt, R.W. Hanks // Journal of Chemical Thermodynamics. – 1980. – Vol. 12. – P. 609-614.
144. Initio Studies on the Proton Dissociation and Infrared Spectra of Sulfonated Poly(ether ketone) (SPEEK) Membranes / Y.-Y. Zhao [et al] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – Vol. 16. – P. 1041-1049.
145. Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. In Handbook of Vibrational Spectroscopy // K. Nakamoto, 6th ed. – New York.: John Wiley & Sons, 2006. – 419 p.

146. Bízek, V. Amine Extraction of Citric Acid: Effect of Diluent / V. Bízek, J. Horáček, M. Koušová // Chemical Engineering Science. – 1993. – Vol. 48. – N. 8. – 1447-1457.
147. Orabi, A.S. Physical Properties of Some New Uranyl Complexes with Ligands Derived from Acetone / A.S. Orabi // Monatshefte für Chemie. – 1998. – Vol. 129. – P. 1139-1149.
148. FTIR Spectra of n-Pentanol and n-Octanol in Liquid and Solid States / A. Vasylieva [et al] // Ukrainian Journal of Physics. – 2015. – Vol. 60. – N 8. – 723–727.
149. Spadina, M. Solvation and Ion Specificity in Complex Media // M. Spadina – Montpellier: Universite Montpellier, 2019. – 263 p.
150. **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. – В. 5. – Т. 12. – № 2. – С. 243-246.
151. Lommelen, R. Cation effect of chloride salting agents on transition metal ion hydration and solvent extraction by the basic extractant methyltrioctylammonium chloride / R. Lommelen, B. Onghena, K. Dinnemans // Inorganic Chemistry. – 2020. – Vol. 59. – P. – 13442-13452.
152. Chemical Speciation of Zinc–Halide Complexes in Zinc/Bromine Flow Battery Electrolytes / G.P. Rajarathnam [et al] // Journal of the Electrochemical Society. – 2021. Vol. 168. – Is. 7. – Article N. 070522.
153. Alguacil, F.J. Solvent extraction of Zn(II) by Cyanex 923 and its application to a solid-supported liquid membrane system / F.J. Alguacil, S. Martinez // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2001. – Vol. 76. – P. 298-302.
154. Khan, M.A. Stability and Electronic Spectra of the Copper(II) Chloro Complexes in Aqueous Solutions / M.A. Khan, M.J. Schwing-Weill // Inorganic Chemistry. – 1976. – Vol. 15. – N. 9. – P. 2202-2205.

155. Lyle, S.J. Solvent Extraction in Inorganic Analytical Chemistry / S.J. Lyle // Selected Annual Reviews of the Analytical Sciences. – 1973. – Vol. 3. – 57 p.
156. Sharma, R.P. Mixed Ligand Complexes of Alkaline Earth Metals. Part I. Mg(II) and Ca(II) Complexes with Salicylaldehyde, O-Hydroxyacetophenone and 2, 4-Pentanedione / R.P. Sharma, M. Jindal, R.N. Prasad // Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry. – 1984. – Vol. 14. – N. 4. – P. 501-511.
157. **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.
158. Magini, M. Hydration and complex formation study on concentrated MCl_2 solutions [$M=Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$] by xray diffraction technique / M. Magini // The Journal of Chemical Physics. – 1981. – Vol. 74 – N 4. – P. 2523-2529.
159. Rudolph, W.W. Hydration and speciation studies of Mn^{2+} in aqueous solution with simple monovalent anions (ClO_4^- , NO_3^- , Cl^- , Br^-) / W.W. Rudolph, G. Irmer // Dalton Transactions. – 2013. – Vol. 42. – P. 14460-14472.
160. Luin, U. Structure and Population of Complex Ionic Species in $FeCl_2$ Aqueous Solution by X-ray Absorption Spectroscopy / U. Luin, I. Arçon, Valant M. // Molecules. – 2022. – Vol. 27. – Article N. 642.
161. Order phenomena in aqueous $AlCl_3$ solutions / R. Caminiti, G. Licheri, G. Piccaluga, G. Pinna // The Journal of Chemical Physics. – 1979. – Vol. 71. – P. 2473-2476.
162. Magini, M. Xray diffraction study of concentrated chromium (III) chloride solutions. I. Complex formation analysis in equilibrium conditions / M. Magini // The Journal of Chemical Physics. – 1980. – Vol. 73. – P. 2499-2505.

163. Hanbenschuss, A. The coordination (hydration) of rare earth ions in aqueous chloride solutions from xray diffraction. II. LaCl_3 , PrCl_3 , and NdCl_3^a) / A. Hanbenschuss, F.H. Spedding // The Journal of Chemical Physics. – 1979. – Vol. 70. – P. 3758-3763.

164. Изучение состава и свойств оксидов железа в продуктах гидротермальной обработки красных шламов и бокситов / Л.А. Пасечник [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67. – № 7. – С. 1014-1021.

165. Paternarakis, G. The Leaching of Iron Oxides in Boehmitic Bauxite by Hydrochloric Acid / G. Paternarakis, Y. Paspaliaris // Hydrometallurgy. – 1989. – Vol. 23. – P. 77-90.

166. 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. – Vol. 31. – P. 3128-3149.

167. **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. 10. – В. 3. – № 1. – С. 333-340.

168. **Sokolov, A.** Solvent Extraction of Iron(III) from Al Chloride Solution of Bauxite HCl Leaching by Mixture of Aliphatic Alcohol and Ketone / **A. Sokolov**, A. Kasikov, D. Valeev // Metals. – 2021. – Vol. 11. – N. 2 – Article N. 321.

169. Utilization of Converter Slag from Nickel Production by Hydrometallurgical Method / A.G. Kasikov, E.A. Shchelokova, O.A. Timoshchik, **A.Y. Sokolov** // Metals. – 2022. – Vol. 12. – N. 11. – Article N. 1934.

170. Пат. № 2711068 РФ, МПК C01G 53/09, C22B 7/00, 1/08 (2006.01). Способ получения хлорида никеля / Касиков А.Г., Кшуманева Е.С., **Соколов А.Ю.**; Федер. гос. бюджетное учреждение науки Федер. исследоват. центр

«Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН). – Заявка № 2019122228; заявл. 11.07.2019; опубл. 15.01.2020, Бюл. № 2.

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

172. Kiyama, M. Oxidation of Iron(II) in Acidic Chloride Solutions / M. Kiyama, T. Akita, T. Takada // Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University. – 1983. – Vol. 61. – N. 5-6. – P. 335-339.

173. The treatment of hydrochloric acid waste pickle liquors / C. Negro [et al] // Journal of Environmental Science and Health. – 1993. – Vol. A28. – N. 8. – P. 1651-1667.

174. Taylor, R.M. The Influence of Aluminum on Iron Oxides. Part 1. The Influence of Al on Fe Oxide Formation from the Fe(II) System / R.M. Taylor // Clays and Clay Minerals. – 1978. – Vol. 26. – N. 6. – P. 373-383.

175. 专利 № 102660678A CN, Int. Cl. C22B 3/00, 3/26 (2006.01). 从含氧化亚铁的盐酸溶液中选择性地分离铁 的方法 / 李春, 王小梅, 梁研, 只莉, 吴潘, 马进.; 成都科海专利事务有限责任 公司 51202. – 申请号 201210153853.X 17.05.2012; 申请公布日 12.09.2012.

176. Hammond, G.S. Oxidation of Iron(II) Chloride in Nonaqueous Solvents / G.S. Hammond, C.-H. S. Wu // Advances in Chemistry. – 1968. – Vol. 77. – P. 186-207.

177. Battino, R. The Solubility of Oxygen and Ozone in Liquids / R. Battino, T.R. Rettich, T. Tominaga // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1983. – Vol. 12. – N. 2. – P. 163-178.

178. Разработка физико-химических основ переработки бедных медно-никелевых руд, промпродуктов и отходов медно-никелевого

производства. Опытнo-промышленные испытания комплексной солянокислотной переработки железистых кеков медно-никелевого производства: отчет о НИР (заключительный) / Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья; рук. А.И. Косяков; науч. рук. и ответств. испол. В.В. Ртвеладзе. – Апатиты, 1985. – 123 с. – № ГР 81052005. – Инв. № 151-ДСП.

179. 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.

180. 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.

181. Гидрохлоридная переработка отходов производства карбонильного никеля / А.Г. Касиков, Е.С. Кшуманева, О.А. Хомченко, Е.К. Копкова // Сборник статей. «Металлургия цветных и редких металлов». – 2002. – С. 204-209.

182. Копкова, Е.К. Разработка и перспективы внедрения технологии высокочистого оксида железа из природного и техногенного железосодержащего сырья / Е.К. Копкова, Л.И. Склокин, В.Т. Калинин // Инновационный потенциал Кольской науки. – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2005. – С. 238-243.

183. ТУ 2611-022-05761270-2002 Железо (III) оксид для ферритов марок А, В, С квалификации чистый / Алтайский край: ОАО «Михайловский завод химических реактивов».

184. Разработка физико-химических основ переработки бедных медно-никелевых руд, промпродуктов и отходов медно-никелевого производства. Исследования по комплексной солянокислотной переработке

отвальных шлаков и оборотных железистых кеков медно-никелевого производства / Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья; рук. А.И. Косяков; науч. рук. и ответств. испол. В.В. Ртвеладзе. – Апатиты, 1983. – 123 с. – № ГР 81052005. – Инв. № 55-ДСП.

185. 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. – Vol. 40. – Is. 3. – P. 251-268.

186. Chagnes, A. Chemical degradation of trioctylamine and 1-tridecanol phase modifier in acidic sulfate media in the presence of vanadium (V) / A. Chagnes [et al] // Hydrometallurgy. – 2011. – N. 105. – P. 328–333.

187. 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.

188. Разработка и внедрение хлорной технологии производства никеля и кобальта в ОАО «Кольская ГМК» / О.А. Хомченко [и др.] // Цветные металлы. – 2014. – № 9. – С. 81-88.

189. Железоочистка высокохлоридных никелевых растворов / С.Л. Цапах, И.Э. Мальц, А.Ю. Четверкин, П.В. Смирнов // Цветные металлы. – 2019. – № 11. – С. 61-66.

190. Пат. 2725322 РФ, МПК C22B 3/26, C01G 49/10, C22B 7/00 (2006.01). Способ очистки хлоридного раствора от 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). – № 2020107657; заявл. 18.02.20; опубл. 02.07.20, Бюл. № 19.

191. 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.

192. Калашникова, М.И. Разработка научных основ создания новых и совершенствования действующих гидрометаллургических технологий переработки рудного сырья и промежуточных продуктов медно-никелевого производства: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / М.И. Калашникова; СПб.: Изд-во Политехнического университета. – Апатиты, 2007. – 40 с.

193. Цукерман, В.А. Создание и реализация инновационных технологий для предприятий Арктики: проблемы и возможности / В.А. Цукерман // Труды Кольского научного центра РАН. – 2018. – Т. 9. – № 2-1. – С. 200-203.

194. 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.

195. 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.

196. **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.

197. 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.

198. Касиков, А.Г. Очистка сточных вод комбината «Североникель» от взвешенных веществ с помощью флокулянтов / А.Г. Касиков, И.В. Орлов // Материалы научно-технической конференции «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов», Апатиты, 2008, Часть 2. – С. 153-155.

199. Shepelenko, T.S. Structurization processes of cement composites modified with electrolytic additives / T.S. Shepelenko, N.P. Gorlenko, O.A. Zubkova // Magazine of Civil Engineering. 2018. – N 81(5). – P. 125–134.

Акт о результатах укрупненных лабораторных испытаний процесса экстракции железа из хлоридных никелевых растворов

Утверждаю:
Зам. директора ИХТРЭМС
КНЦ РАН

А.И. Николаев
« 2 » _____ 2018 г.

Согласовано:
Начальник ИХТРЭМС и ЭБ АО
«Кольская ГМК»

А.П. Тюкин
« _____ » _____ 2018 г.

Акт

О результатах укрупненных лабораторных испытаний процесса экстракции железа из хлоридных никелевых растворов

Настоящий Акт составлен в том, что в соответствии с техническим заданием по х/д 3390 «Разработка технологического регламента на проектирование экстракционной очистки растворов Ni производства с получением товарной железосодержащей продукции» во II квартале 2018 года в лаборатории № 34 ИХТРЭМС КНЦ РАН проведены укрупненные лабораторные испытания по экстракционному извлечению железа из хлоридных никелевых растворов, имитирующих растворы гидрохлоридного выщелачивания никелевых концентратов.

Необходимость испытаний вызвана тем, что при гидрохлоридном выщелачивании никелевых материалов с повышенным содержанием железа (магнитная фракция никелевого концентрата), образуются растворы, содержащие около 20 г/л этого элемента. Проведение гидролитической очистки подобных растворов от железа ведет к получению больших объемов отвальных кеков, что вызывает потери цветных металлов, требует высокого расхода соды и приводит к образованию дополнительного объема солевого стока. Альтернативным способом удаления железа из концентрированных хлоридных растворов является жидкостная экстракция.

В качестве основной задачи работы являлось удаление из никелевого раствора большей части железа с последующим получением достаточно чистого и концентрированного раствора хлорного железа.

С учетом предварительных исследований при проведении укрупненных испытаний в качестве селективного экстрагента на железо(III) использовали нерастворимый в воде алифатический кетон (2-ундеканон) с высокой температурой вспышки (90°C). Экстракцию железа проводили на 7-ступенчатом экстракционном каскаде по схеме: 3 ступени противоточной экстракции, 1 ступень промывки и 3 ступени противоточной реэкстракции.

Образующийся промывной раствор поступал из камеры реэкстракта(4) в камеру подачи исходного никелевого раствора(3) (Рис.1).

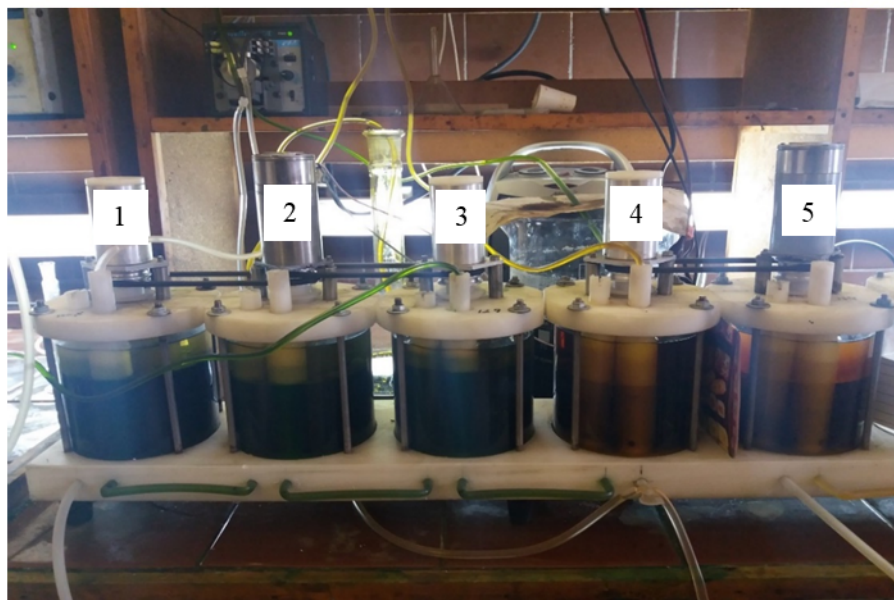


Рис.1 Фотография части экстракционного каскада, на котором проводились испытания.1-3 ступени экстракции. 4-камера с промывным раствором. 5-камера, где получается реэкстракт железа(III).

Из-за отсутствия реального раствора гидрохлорирования для его получения использовали промпродукты действующего производства. На первом этапе экстракцию проводили из раствора, содержащего, в г/л: Ni -172; Fe-21; Cl-217. В качестве промывного раствора применяли раствор реактивной соли хлорида железа(III) с концентрацией 70 г/л по железу.

Экстракцию осуществляли при следующих расходах, в мл/мин: исходный раствор-8, оборотный экстрагент-8, промывной раствор 0.3, реэкстрагирующий раствор (вода)-1,5. На первом этапе испытаний переработано 10 л раствора и получен реэкстракт, содержащий 75 г/л железа и рафинат, содержащий 3 г/л железа (Табл. 1). Извлечение железа из раствора составило 85%. Неполное извлечение железа, очевидно, связано с тем, что концентрация ионов хлора в растворе была недостаточно высокой для данного вида экстрагента. Использование алифатических кетонов с меньшим молекулярным весом, как следует из таблицы 2, способствует повышению извлечения Fe(III) из хлоридного никелевого раствора и для 2-октанона и его смеси с добавкой 2-ундеканона оно превысило 90%. Извлечение никеля при этом для всех кетонов примерно было одинаковым и составило не более 0.2 %.

Таблица 1- Содержание железа в водной и органической фазах в растворах каскада экстракции, в промывном растворе и реэкстракте при извлечении железа 2-ундеканом из раствора, содержащего 217 г/л ионов хлора.

операция	№ ступени	Анализируемая фаза	Fe, г/л
Экстракция	1	о.ф.	7,3
		в.ф.	3,0
	2	о.ф.	16,2
		в.ф.	11
	3	о.ф.	22,7
		в.ф.	17,2
Промывка	4	в.ф.	93,5
Реэкстракция	5	в.ф.	75,0

Таблица 2- Влияние природы кетона на извлечение железа(III) из хлоридного никелевого раствора за одну ступень экстракции при О:В=1:1.

Извлечение Fe(III), %	экстрагент				
	2-октанон	2-нонанон	2-деканон	2-ундеканон	Смесь 2-октанона и 2-ундеканона(5:1)
	93,0	86,6	77,6	72,6	91,0

С целью повышения степени извлечения железа исходный раствор упаривали и корректировали его по содержанию железа и примесям. После этого раствор содержал, в г/л: Ni -196, Fe-20.6, Co- 3.8, Cu-0.05, Cl-247. Кроме того, с целью снижения концентрации железа в никелевом рафинате, соотношение фаз (О:В) на экстракции увеличили с 1:1 до 1,25:1. Это позволило снизить остаточное содержание железа в рафинате до 0.2 г/л, что соответствует 99% извлечению железа из никелевого раствора. Концентрация железа в реэкстракте, как видно из разреза каскада(Табл.3) составила 93 г/л.

Таблица 3 -Разрез каскада по водной фазе при экстракции из раствора с повышенным содержанием ионов хлора. Содержание элементов в г/л.

Элемент		экстракция			промывка	реэкстракция		
		1	2	3	4	5	6	7
Fe	В.ф.	0.19	0,99	6,55	89,0	93	77.7	58,5
	О.ф.	0.9	6.1	16,0	15,1	12.1	9.2	1.1
Ni	В.ф.	-	-	-	38,3	1,5	-	-
	О.ф.	0.005	0,080	0,600	0,150	<0.005	<0.005	<0.005

Анализ реэкстракта на примеси показал, что при заданном режиме промывки раствором хлорного железа на одной ступени при О:В=33:1 не обеспечивается глубокая отмывка от никеля, так как реэкстракт содержал 1,5 г/л этого элемента.

С учетом того, что высокомолекулярные кетоны очень слабо экстрагируют кислоты в дальнейшем промывку осуществляли раствором соляной кислоты с концентрацией 8 моль/л. Как следует из табл. 4, при обработке экстракта 8-молярной кислотой переход железа в раствор минимален и составляет всего от 0,3 до 6,3 %.

Таблица 4- Влияние О:В при промывке на реэкстракцию железа(III).

Соотношение на промывке (О:В)	Содержание Fe в экстракте, г/л	Извлечение в промывной раствор, %
Без промывки	21,70	0
5:1	20,34	6,3
10:1	21,44	1,4
15:1	21,50	1,0
20:1	21,64	0,3

На заключительной стадии испытания на каскаде проводили из раствора содержащего 200 г/л никеля и 248 г/л ионов хлора. Для повышения эффективности промывки ее проводили 8-молярной соляной кислотой при О:В=10:1 на 2 ступенях экстракции. В результате промывки в таком режиме был получен реэкстракт, содержащий 76 г/л железа, 25 мг/л никеля и менее 1 мг/л меди и кобальта, что соответствует по содержанию данных примесей реактиву марки «х.ч.». Концентрация железа в рафинате при испытаниях в данном режиме составила 0,59 г/л.

Полученный при промывке солянокислый раствор, содержащий 8 г/л никеля и 0,23 г/л железа, выводили из экстракционной системы во избежание значительного подкисления рафината. По предполагаемой схеме он должен поступать на гидрохлорирование и, следовательно, рецикл железа будет минимален.

Всего в ходе испытаний переработано 30 л раствора. При этом деструкции экстракционной смеси и ее распада на отдельные компоненты не наблюдалось. Экстрагент имел низкую вязкость и не давал неприятного запаха.

Выводы и рекомендации:

1. Применение для экстракции железа(III) из концентрированных хлоридных никелевых растворов (содержание хлорид-ионов 217 г/л) алифатических кетонов, содержащих 8-11 атомов углерода обеспечивает извлечение за 1

степень экстракции от 72 до 93 % железа(III). При повышении концентрации ионов хлора до 250 г/л и выше степень извлечения железа(III) для всех использованных кетонов превышает 95%.

2. В результате проведения испытаний на 7-ступенчатом каскаде экстракторов показано, что при использовании 2-ундеканона на трех ступенях экстракции в противоточном режиме обеспечивается высокая степень извлечения Fe (III) (более 95%) и получают концентрированные реэкстракты, содержащие до 90 г/л железа.

3. Для глубокого разделения никеля и железа требуется солянокислотная промывка экстрактов при О:В=10-20:1 на 2 ступенях. При ее проведении получают растворы хлорного железа соответствующие реактивной соли марки «Х.ч.».

4. При промышленного применения более дешевого и доступного 2-октанона рекомендуется его использование в смеси с алифатическими кетонами, содержащими 10-11 атомов углерода, что позволит работать с экстрагентом, имеющим Т всп. более 61°C и обладающим более высокой экстракционной способностью по отношению к железу(III).

От ИХТРЭМС КНЦ РАН

Зав. лаборатории, к.х.н.

Н.с., к.т.н

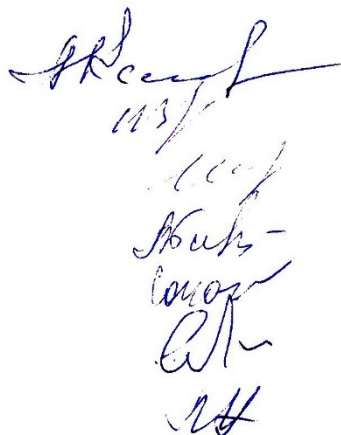
Вед. инженер

Инженер 1 категории

Лаборант

Аппаратчик 6 р.

Аппаратчик 6 р.



А.Г. Касиков

Е.А. Щелокова

И.В. Глуховская

Е.Г. Багрова

А.Ю. Соколов

С.П. Сильнов

Л.И. Попов

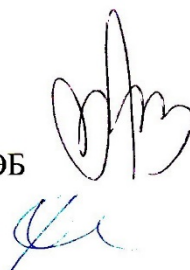
От АО «Кольская ГМК»

Начальник ОНТР УНТР и ЭБ

АО «Кольская ГМК»

Главный специалист ОНТР УНТР и ЭБ

АО «Кольская ГМК»



В.Л. Дубровский

О.А. Хомченко

Баланс основных металлов и хлора по переделу получения раствора хлорного железа

Баланс основных металлов и хлора по переделу получения раствора хлорного железа

Раствор	Количество	Ni			Fe			Co			Cu			Cl		
		С	Производительность	Извлечение	С	Производительность	Извлечение	С	Производительность	Извлечение	С	Производительность	Извлечение	С	Производительность	Извлечение
	м ³ /ч	г/л	т/год	%	г/л	т/год	%	г/л	т/год	%	г/л	т/г	%	г/л	т/год	%
Исходный раствор после гидрохлорирования	40	200	70080	-	20	7 008	-	4	1 402	-	0,05	18	-	284	99 741	-
Рафинат железоочистки	40	199	69729,6	99,5	0,5	175,5	2,5	3,98	1394,6	99,5	0,049	17,2	98	247,5	86728,2	86,95
HCl на промывку	2,67	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	285	6657,6	-
Раствор от промывки	2,67	14,99	350,3	0,499	0,292	6,83	0,1	0,299	7,0	0,5	0,015	0,35	2	304,0	7102,8	-
Вода на резкстракцию	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Резкстракт	8	0,0008	0,056	0,001	97,40	6825,9	97,40	0,0005	-	-	0,0005	-	-	185,5	13000,0	13,0
Упаренный резкстракт	4	0,0016	0,056	-	194,80	6825,9	-	0,001	-	-	0,001	-	-	371,0	12800	-
Конденсат	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	8,76	0,01

Схема передела экстракции железа(III) с получением раствора FeCl_3 и перечень оборудования к ней

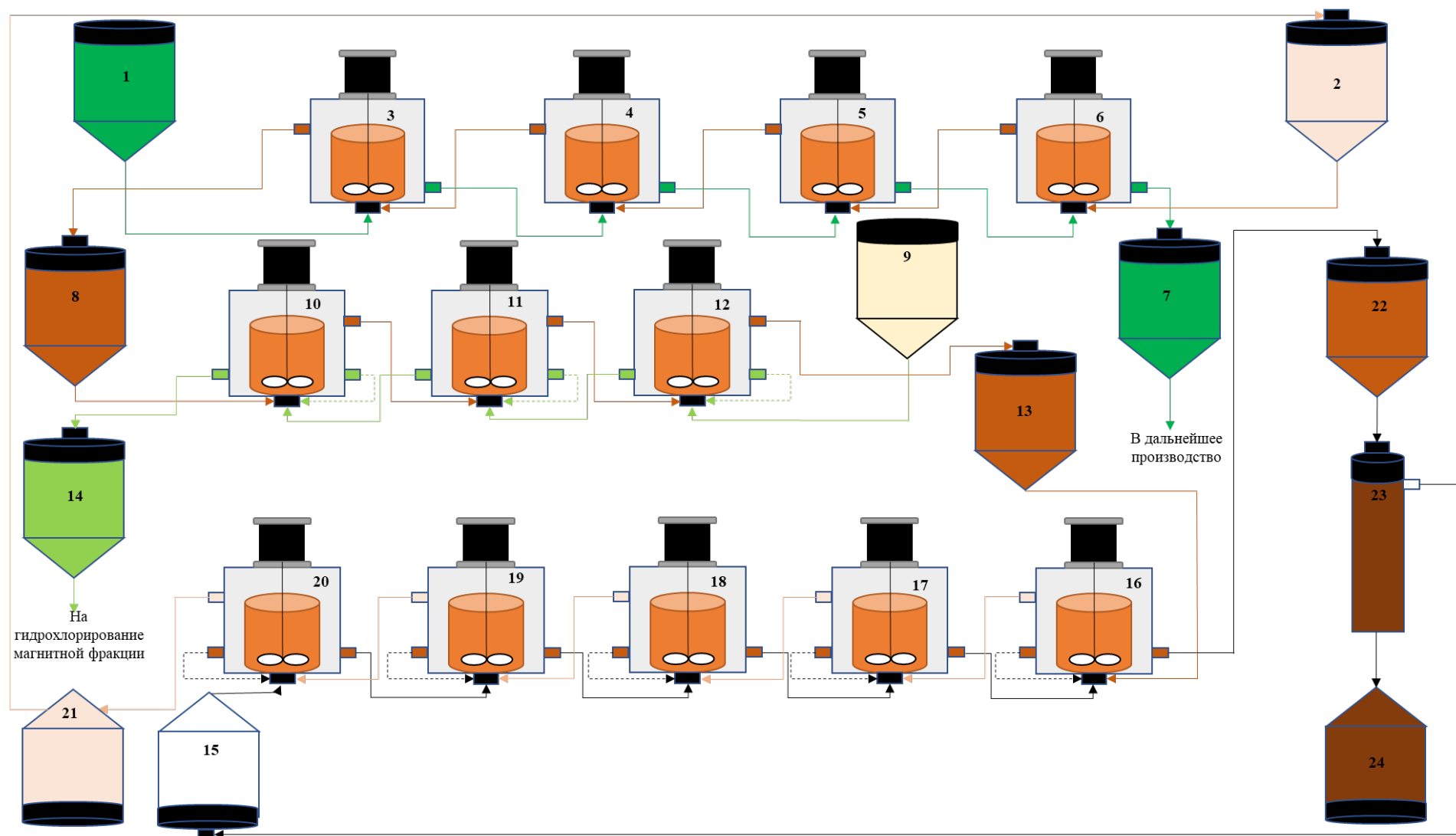


Схема экстракционного извлечения железа с получением раствора FeCl_3

Перечень оборудования для извлечения железа и упаривания полученного реэкстракта

№	Операции	Оборудование	Расчетный показатель	Удельное значение	Поток, м³/ч	Количество оборудования		
1	Экстракция	Накопительная емкость, сборник, 12 м³	Запас по потоку	0,25	40	1		
2						1		
3		Экстракторы смесительно-отстойного типа. Камера смешения – 2 м³ Площадь камеры отстоя – 20 м²	Время смешивания	2 мин	40 по водной фазе 40 по органической фазе	4		
4			Удельная нагрузка	5 м³/м²/час				
5								
6								
7	Удаление унесенной органической фазы	Отстойник рафината, 12 м³	Запас по потоку	0,3	40	1		
8	Удаление унесенной водной фазы	Отстойник экстракта, 12 м³		0,3		1		
9	Промывка экстракта HCl	Емкость с HCl, 6 м³	Запас по потоку	0,25	2,6	1		
10		Экстракторы смесительно-отстойного типа с рециркуляцией водного раствора. Камера смешения – 2 м³ Площадь камеры отстоя 20 м²	Время смешивания	2 мин	40 по органической фазе 2 по водной фазе с учетом рециркуляции 40	3		
11			Удельная нагрузка	5 м³/м²/час				
12								
13	Удаление унесенной водной фазы	Отстойник экстракта, 12 м³	Запас по потоку	0,3	40	1		
14	Удаление унесенной органической фазы	Отстойник промраствора, 12 м³		0,3	2	1		
15	Реэкстракция	Емкость с водой, 10 м³	Запас по потоку	0,25	8	1		
16		Экстракторы смесительно-отстойного типа с рециркуляцией водного раствора. Камера смешения – 2 м³ Площадь камеры отстоя 20 м²	Время смешивания	2 мин	40 по органической фазе 8 по водной фазе с учетом рециркуляции 40	5		
17			Удельная нагрузка	5 м³/м²/час				
18								
19								
20								
21	Удаление унесенной водной фазы	Отстойник экстрагента, 12 м³	Запас по потоку	0,25	40	1		
22	Удаление унесенной органической фазы	Отстойник реэкстракта, 12 м³	Запас по потоку	0,5	8	1		
23	Упаривание раствора хлорного железа	Выпарная установка	-	-	4	1		
24		Сборник упаренного раствора, 6 м³	Запас по потоку,	0,25	4	1		

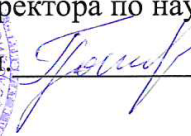
Приложение Г

Титульный лист технологического регламента на проектирование производства товарного хлорного железа

МИНОРБНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР АКАДЕМИИ НАУК»
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ им. И.В. ТАНАНАЕВА
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)



УТВЕРЖДАЮ

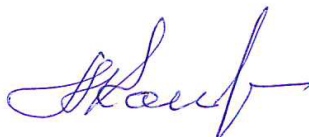
Зам. директора по научной работе,
к.т.н.  Громов П.Б.

Отчет по х/д 3390 «Разработка технологического регламента на
проектирование экстракционной очистки растворов Ni производства с
получением товарной железосодержащей продукции»

Этап 3

«Разработка технологического регламента на проектирование
производства товарного хлорного железа»

Научный руководитель НИР
Зав. лаборатории, к.х.н.



Касиков А.Г.

Апатиты 2018

Акт о результатах испытаний хлорного железа в составе цементного раствора

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук»
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева
(ИХТРЕМС КНЦ РАН)
КОЛЬСКИЙ ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ
184209, г.Апатиты Мурманской обл., Академгородок мкр., 26а



«УТВЕРЖДАЮ»
И. о. директора
ИХТРЕМС КНЦ РАН,
чл.-корр. РАН
И.Г. Тананаев
«12» апреля 2023 г.

АКТ о результатах испытаний хлорного железа в составе цементного раствора

Мы, ниже подписавшиеся, руководитель Кольского испытательного центра строительных материалов и изделий ИХТРЕМС КНЦ РАН, к.т.н., с.н.с., Белогурова Т.П. и ответственный исполнитель работы, к.т.н., с.н.с. Отдела технологии силикатных материалов ИХТРЕМС КНЦ РАН Тюкавкина В.В, в присутствии зав. лабораторией разработки и внедрения процессов химической технологии №34 к.х.н., в.н.с. Касикова А.Г., составили настоящий акт о результатах испытаний хлорного железа в качестве жидкости затворения цементного раствора. Испытания ставили своей целью оценить возможность использования хлорного железа в составе бетона.

Раствор хлорного железа был получен посредством экстракции ундеканом-2 из раствора гидрохлоридного выщелачивания магнитной фракции медно-никелевого фаянштейна. Для испытаний использовали 1% раствор хлорного железа, содержащий, масс. %: FeCl_3 – 1, NiCl_2 – 0,0002, CoCl_2 – < 0,0001, CuCl_2 – < 0,0001.

Для проведения испытаний готовили 2 серии образцов-балочек размерами 40x40x160 мм, состава цемент:песок= 1:3. Первую серию образцов затворяли водой (контрольный состав), вторую – 1%-ным раствором хлорного железа (состав с FeCl_3). Отношение жидкости к цементу составляло 0,5. Для испытаний использовался полифракционный песок, соответствующий требованиям ГОСТ 6139-91 «Песок стандартный для испытания цемента». Полученные образцы были испытаны на прочность при сжатии и изгибе через 2 и 7 суток твердения в воде. Результаты испытаний приведены в таблице. Указаны средние значения из 3-х испытанных образцов на изгиб и из 6 половинок балочек на сжатие. Среднеарифметическое отклонение из шести результатов не превышало 10%.

Таблица. Результаты испытаний образцов-балочек на прочность:

Наименование показателей	Контрольный состав	Состав с FeCl_3
Прочность при изгибе, Мпа через ... сут твердения:		
2	3,4	6,3
7	5,2	6,5
Прочность при сжатии, Мпа через ... сут твердения:		
2	18,4	28,0
7	42,3	49,3

Акт о испытаниях от 12.04.2023 г. для лаборатории №34 ИХТРЕМС КНЦ РАН

КОЛЬСКИЙ ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Проведенные испытания показали, что при затворении цементного раствора 1%-ным раствором хлорного железа ускоряется процесс гидратации, при этом прочность образцов при изгибе в 2-х суточном возрасте увеличивается на 85%, в 7-ми суточном на 25%, при сжатии в 2-х суточном на 52 %, в 7-ми суточном на 17%.

Таким образом, по предварительным результатам, раствор хлорного железа может быть использован в качестве жидкости затворения цементного раствора для получения быстротвердеющих бетонов с повышенной прочностью. Для окончательного решения необходимо провести более детальные и длительные исследования.

Руководитель КИЦСМИ

ИХТРЭМС КНЦ РАН, к.т.н., с.н.с.



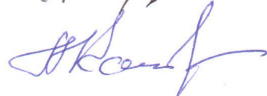
Белогурова Т.П.

Отв. исполнитель, к.т.н., с.н.с



Тюкавкина В.В.

Зав. лабораторией 34, к.х.н., в. н. с.



Касиков А.Г.

Согласовано: Зав. Отделом технологии
силикатных материалов, д.х.н.



Калинкин А.М.