



А.Г. Касиков, А.М. Дворникова,
Е.А. Белогурова, А.Ю. Соколов

ЭКСТРАКЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ МЕТАЛЛОКИСЛОТ АЛИФАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ И СМЕСЯМИ НА ИХ ОСНОВЕ

МОСКВА 2025

УДК 54-3
ББК 24
К 28

Рецензенты:

М. А. Медков – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией переработки минерального сырья Института химии ДВО РАН;

М. А. Афонин – кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии редких элементов СПбТИ(ТУ)

Касиков А. Г., Дворникова А. М., Белогурова Е. А., Соколов А. Ю. Экстракция комплексных металлокислот алифатическими спиртами и смесями на их основе. – М.: РАН, Издательство «Наука», – 2025. – 211 с.

ISBN 978-5-907645-90-5

В монографии представлены результаты исследований зарубежных и отечественных авторов, а также собственные разработки, посвященные экстракции комплексных металлокислот высокомолекулярными алифатическими спиртами и смесями на их основе. Монография включает результаты изучения экстракции элементов практически всех групп Периодической таблицы Менделеева, которые обобщены в семи отдельных главах. Особое внимание уделено изучению жидкостной экстракции комплексов золота, ванадия, ниобия, тантала, рения, железа и протактиния. В каждой главе, помимо экстракции, подробно описано состояние извлекаемых металлов в присутствии различных комплексообразователей. Кроме физико-химических исследований, для ряда металлов приведены результаты укрупненных и промышленных испытаний; описаны перспективные и действующие технологии с применением высокомолекулярных спиртов, включая сольвометаллургические процессы.

Издание предназначено для научных сотрудников, инженерно-технических работников промышленных предприятий, а также для студентов и аспирантов химических специальностей.

ISBN 978-5-907645-90-5

© Касиков А. Г., Дворникова А. М.,
Белогурова Е. А., Соколов А. Ю., 2025
© ИХТРЭМС КНЦ РАН, 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Экстракция золота и некоторых сопутствующих примесей ВЖС и смесями на их основе	11
Ионное состояние золота в растворах	11
Экстракция золота(I) из цианидных растворов	12
Экстракция золота(III) из хлоридных растворов	12
Синергетическая экстракция золота(III)	24
Глава 2. Экстракция ванадия одноатомными ВЖС и смесями на их основе	27
Ионное состояние ванадия в растворах	27
Экстракция ванадия в виде гетерополианионов	37
Экстракция ванадия(V) из сернокислых растворов	38
Экстракция ванадия(V) из хлоридных растворов	49
Экстракционная технология ванадия(V) в промышленности	52
Глава 3. Экстракция ниобия, тантала и некоторых сопутствующих им примесей (Ti, Sb и др.)	55
Ионное состояние ниобия и тантала в растворах	55
Экстракция ниобия(V) и тантала(V) из смесей кислот (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) в присутствии комплексообразователей (оксалат-, роданид- и фторид-ионов)	60
Экстракция ниобия(V) и тантала(V) из солянокислых растворов	61
Экстракция ниобия(V) и тантала(V) из соляно-сернокислых растворов	63
Экстракция фторидных комплексов ниобия(V) и тантала(V) из кислых растворов	64
Влияние макропримесей кремния и титана на экстракцию фторидов ниобия(V) и тантала(V)	73
Распределение сопутствующих примесей при экстракции фторидов ниобия(V) и тантала(V)	74
Перспективные и промышленные экстракционные технологии ниобия(V) и тантала(V)	79
Глава 4. Экстракция вольфрама и молибдена ВЖС в виде гетерополикислот	93
Гетерополисоединения вольфрама и молибдена	93
Экстракция гетерополикислот вольфрама и молибдена	95
Экстракция восстановленных и замещенных гетерополикислот вольфрама и молибдена	98
Перспективы применения экстракции фосфорной гетерополикислоты вольфрама в технологии	100
Глава 5. Экстракция рения и некоторых сопутствующих примесей ВЖС и смесями на их основе	105
Ионное состояние рения в растворах	105
Экстракция рения(VII) из различных минеральных кислот	105
Влияние строения ВЖС на экстракцию рения(VII)	107
Отделение рения(VII) от молибдена(VI), платины(IV) и сопутствующих примесей	113

Перспективные экстракционные технологии рения(VII).....	121
Синергетическая экстракция рения(VII).....	123
Глава 6. Экстракция железа(III) и некоторых сопутствующих примесей	129
Ионное состояние железа в растворах	129
Экстракция железа(III) из хлоридных растворов	130
Влияние вида и концентрации высаливателя на экстракцию железа(III).....	131
Влияние строения ВЖС на экстракцию железа(III).....	132
Синергетическая экстракция железа(III)	139
Экстракция железа(III) гидрофобными эвтектическими смесями	150
Перспективные экстракционные технологии железа(III).....	155
Глава 7. Экстракция протаكتиния одноатомными ВЖС и смесями на их основе.....	173
Ионное состояние протактиния в растворах	173
Экстракция протактиния из растворов минеральных кислот	174
Отделение протактиния от сопутствующих примесей.....	178
Перспективные технологии выделения протактиния с использованием ВЖС.....	181
Заключение	186
Список литературы.....	188

ВВЕДЕНИЕ

Жидкостная экстракция является одним из наиболее эффективных современных методов разделения и извлечения элементов из многокомпонентных растворов, и поэтому ее использование на практике при переработке минерального и вторичного сырья позволяет минимизировать образование отходов и получить дополнительную продукцию. Жидкостная экстракция в настоящее время приобрела большое значение в технологии целого ряда цветных, редких и благородных металлов [1]. Для экстракции металлов нашли применение нейтральные, анионо-, катионообменные и бинарные экстрагенты, а также ионные жидкости [2]. В последнее время для экстракции благородных металлов используют также макроциклические соединения [3].

Ряд перечисленных экстрагентов производят в промышленном масштабе, но многие новые реагенты были получены в лабораторном масштабе и используются только лишь в аналитической практике и при изучении их свойств в лабораторном масштабе. Для промышленного использования большую роль имеет доступность и низкая стоимость реагента. Такими свойствами обладают многие высокомолекулярные алифатические спирты, получение и использование которых для экстракции минеральных кислот описано нами ранее в монографии [4].

В настоящей книге приведен обзор литературных и полученных авторским коллективом данных по закономерностям экстракции ряда металлов высокомолекулярными («жирными») алифатическими спиртами (ВЖС) и смесями на их основе, а также сделана оценка перспектив использования экстракционных процессов в гидрометаллургической технологии.

ВЖС относятся к группе нейтральных кислородсодержащих экстрагентов, способных извлекать ряд элементов в виде комплексных анионов из кислых растворов по гидратно-сольватному механизму [4]. Большинство экстрагируемых ВЖС комплексных анионов способно образовываться в галогенсодержащих растворах. Наиболее часто встречаются в лабораторной и заводской практике: хлоридные растворы, селективность экстракции спиртами из которых несколько ниже, чем из серно- и азотнокислых. Для экстракции ряда элементов ВЖС необходимо присутствие фторид-, оксалат- или роданид-ионов. Эффективность экстракции сильно зависит от кислотности растворов, что обусловлено оптимальными условиями для образования экстрагируемых форм металлов.

Если рассматривать все элементы Периодической системы Д. И. Менделеева (ПС), то щелочные и щелочноземельные элементы экстрагируются ВЖС слабо (коэффициенты распределения $D < 1$) из всех изученных сред; в зависимости от концентраций, такие металлы могут проявлять высаливающее действие относительно друг друга и элементов других групп ПС [5].

Среди элементов I–II групп ВЖС наиболее эффективно экстрагируется золото из хлоридных растворов, чему посвящена 1 глава настоящей монографии. Кроме того, имеются данные о возможности экстракции бутанолом лития из растворов хлорида натрия, причем экстракция предложена даже для практического применения при переработке сподумена [6]. Согласно указанной работе,

сподумен выщелачивают в автоклаве в растворе хлорида натрия, в результате литий практически полностью переходит в раствор, после упаривания раствора из него извлекают литий бутанолом и получают достаточно чистый хлорид лития. Из растворов роданида аммония при pH 3 возможно извлечение бериллия ВЖС С7-С8. Однако исследования в этом направлении ограничены [5, 7, 8].

Редкоземельные металлы и алюминий (III группа ПС) также слабо экстрагируются ВЖС из различных сред. Установлена возможность их незначительного извлечения из растворов галогенводородных кислот (Ga, In, Tl), а также в присутствии роданид-ионов (Al) [5]. В частности, индий в заметной степени ($D_{In} > 1$) извлекается ИАС только из кислых бромидных и йодидных растворов [5, 9]. Алюминий из роданидных растворов (pH 3) лучше всего экстрагирует циклогексанол ($D_{Al} = 3$), при экстракции ВЖС С5-С8 коэффициент распределения не превышает единицу.

Из металлов IV группы ПС ВЖС С4-С8 достаточно хорошо экстрагируют Ti(IV) из концентрированных кислот (9–10 моль/л HCl и 5–9 моль/л H₂SO₄) и Zr (5–9 моль/л H₂SO₄) [5].

Наиболее изучена и перспективна с технологической точки зрения экстракция элементов V–VIII групп ПС – ванадия, ниобия, тантала, молибдена, вольфрама, рения и железа, которым посвящены 2–5 главы монографии.

В частности, на примере рения, золота, ниобия, тантала, железа, платины и молибдена показано, что вторичные ВЖС намного лучше экстрагируют однозарядные металлокомплексы, тогда как первичные спирты характеризуются более высокой экстракционной способностью по отношению к многозарядным комплексам. В работах приводится объяснение наблюдаемого эффекта.

На примере экстракции хлорокомплексов железа(III) октанолами из солянокислых растворов показано, что при добавлении к ВЖС инертных разбавителей в количестве 10–30% наблюдается рост экстракционной способности смесей в сравнении с неразбавленными ВЖС, что объяснено снижением степени ассоциации спиртов при их разбавлении и снижением конкурирующего действия соляной кислоты. В ряде статей показана важность извлечения элементов для обеспечения ресурсосбережения при переработке минерального сырья и повышения экологической безопасности производств. Так, при получившем распространение гидролитическом осаждении железа из растворов образуются гидратные кеки, которые направляют обычно в отвал или на специальные полигоны хранения. При экстракционном извлечении железа с использованием ВЖС и их смесей исключается образование отвальных продуктов и получается дополнительная продукция. На примере отходов переработки ренийсодержащих жаропрочных сплавов показана возможность экстракционного извлечения рения вторичным октиловым спиртом из сернокислых растворов с получением чистого перрената аммония.

Что касается платиновых металлов, то сведения об их экстракции спиртами упоминаются при описании экстракции золота и рения. Имеются также сведения по экстракции карбонилхлоридных комплексов иридия и родия при описании гидрокарбонильной технологии аффинажа платиновых металлов [10].

Обширные исследования по применению ВЖС для извлечения железа и некоторых редких металлов были выполнены в ИХТРЭМС КНЦ РАН. А. И. Николаевым с сотрудниками изучена экстракция октанолами из фторидных растворов

ниобия и тантала. Под руководством Л. И. Склокина проведены исследования по практическому использованию экстракции железа с целью получения его чистых оксидов, при этом основная масса результатов была изложена в диссертации Е. К. Копковой. Позднее исследования по экстракции различных металлов ВЖС выполнены авторами настоящей работы в лаборатории «Разработки и внедрения процессов химической технологии», что послужило основанием для обобщения обширного экспериментального материала в отдельной монографии.

Данная монография не ограничивается только результатами, изложенными в трудах сотрудников ИХТРЭМС КНЦ РАН (далее – ИХТРЭМС), а также содержит данные, полученные отечественными и зарубежными исследователями в разные годы. Анализ современной литературы показывает, что, несмотря на синтез в последнее время большого числа новых экстрагентов, интерес по использованию алифатических спиртов для экстракции различных элементов не ослабевает.

Монография включает также работы по использованию ВЖС в сольвометаллургических процессах переработки минерального сырья, в которых показано, что применение органических реагентов, насыщенных кислотой, позволяет существенно интенсифицировать процессы выщелачивания металлов с одновременным их концентрированием в фазе экстрагента.

Следует отметить, что обобщение данных по экстракции металлов ВЖС ранее проводилось лишь в формате справочников по экстракции элементов нейтральными органическими соединениями (1974, 1999 гг.) [5, 11]. В настоящей монографии представлен развернутый обзор и систематизированы данные по извлечению металлов из кислых растворов экстрагентами на основе ВЖС, в том числе опубликованные за последнюю четверть века.

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

АА – н-амил ацетат, н-амиловый эфир уксусной кислоты
АС – н-амиловый спирт, пропанол-1
БА – бутилацетат, н-бутиловый эфир уксусной кислоты
БЗС – бензиловый спирт
БС – н-бутиловый спирт, бутанол-1
БЭК – бутилэтил кетон
Втор-БС – вторичный бутиловый спирт, 2-бутанол
ВЖС – высокомолекулярные «жирные» спирты, содержащие 4 и более атомов углерода в углеводородной цепи
ВЖС С8-С10 – ряд ВЖС, содержащих от 8 до 10 атомов углерода в цепи, и т.д.
ВЖС С0810 – техническая смесь ВЖС с углеводородными радикалами С8+С10 и т.д.
ВВЖС – техническая смесь вторичных высших жирных спиртов
ГК – гидратный кек
ГКЛ – алифатические спирты с углеводородным радикалом С6 нормального строения
ГКЛ1 – н-гексиловый спирт, гексанол-1 и т.д.
ГРЛ – гераниол, одноатомный непредельный спирт терпенового ряда
ГПЛ – алифатические спирты с углеводородным радикалом С7 нормального строения
ГПЛ1 – н-гептиловый спирт, гептанол-1 и т.д.
ГПА – гетерополианион
ГПК – гетерополикислота
ГПН – гептанон-2
ГПС – гетерополисоединение
ДДС – н-додециловый спирт, лауриловый спирт, додеканол-1
ДИПК – диизопропилкетон, 2,4-диметилпентанон-3
ДИПКЛ – диизопропилкарбинол, 2,4-диметилпентанол-3
ДБК – дибутилкетон
ДИБКЛ – диизобутилкарбинол, 2,6-диметилгептанол-4
ДКЛ – алифатические спирты С10 нормального строения; ДКЛ1 – н-дециловый спирт, деканол-1 и т.д.
ДКН – алифатические кетоны С10 нормального строения; ДКН2 – деканон-2 и т.д.
ДЭЭ – диэтиловый эфир
ЖНС – жаропрочные сплавы на основе никеля
ИАС – изоамиловый спирт, 3-метилбутанол-1
ИБС – изобутиловый спирт, 2-метилпропанол-1
ИБА – изобутил ацетат, изобутиловый эфир уксусной кислоты
ИВЖС 1215 – техническая смесь изомеров ВЖС с углеводородными радикалами С12-С15
ИДДС – изододециловый спирт, 10-метилундеканол-1

- ИДС – изодециловый спирт, изодеканол, 8-метилнонанол-1
 ИОС – изооктиловый спирт, техническая смесь изомеров ВЖС с углеводородными радикалами C8 разветвленного строения (3,4-, 3,5-, 4,5-диметилгексанола-1, 3- и 5-метилгептанола-1)
 ИПС – изопропиловый спирт, пропанол-2
 ИПЭ – изопропиловый эфир, диизопропиловый эфир
 КВК – кремний-вольфрамовая ГПК
 КМК – кремний-молибденовая ГПК
 КМФ – камфора, бициклический кетон терпенового ряда
 КОРБС – кубовый остаток ректификации бутиловых спиртов, техническая смесь на основе 50–80% ВЖС, преимущественно C8, с примесью сложных эфиров, альдегидов, ацеталей и др.
 КМК – кремний-молибденовая кислота
 КМФ – камфора
 ЛНЛ – линалоол, одноатомный непредельный спирт терпенового ряда
 МВА – метаванадат аммония
 МВК – мета-вольфрамовая кислота
 МГПК – метилгептилкетон
 МИАК – метил изоамил кетон
 МИБК – метил изобутил кетон
 МИПК метил изопропилкетон
 МИБКЛ – метилизобутилкарбинол, 4-метилпентанол-2
 ММК – мышьяк-молибденовая ГПК
 МТЛ – ментол
 МПУ – мокрое пылеулавливание
 МЭК – метил этил кетон
 ННЛ – алифатические спирты C9; ННЛ1 – н-нониловый спирт, нонанол-1 и т. д.
 ННН – алифатические кетоны C9; ННН2 – нонанон-2 и т. д.
 ОВК – отработанный ванадиевый катализатор
 ОК – октановая кислота
 ОКЛ – алифатические спирты C8; ОКЛ1 – н-октиловый спирт, октанол-1 и т. д.
 ОКН – октиловый кетон, октанон-2
 ПВЖС С0709 – техническая смесь первичных высших жирных спиртов с углеводородными радикалами C7-C9 и т. д.
 ПС – Периодическая система, таблица Д. И. Менделеева
 ТМЛ – тимол
 УК ТМК, АО – Усть-Каменогорский титано-магнийевый комбинат (Казахстан)
 УДКЛ – ундеканол, УДКЛ1 – ундеканол-1
 УДКН – ундециловый кетон, УДКН2 – ундеканон-2
 ФМК – фосфор-молибденовая ГПК
 ФВК – фосфор-вольфрамовая ГПК
 ЦГЛ – циклогексанол
 ЦГН – циклогексанон
 ШО – шлиф-отходы (отходы полирования) изделий из жаропрочных никелевых сплавов
 2ЭГ – 2-этилгексанол-1, изооктанол

ЭА – этилацетат

DBC – дибутилкарбитол, дибутиловый эфир диэтиленгликоля

HES – hydrophobic eutectic solvent – гидрофобный эвтектический растворитель

HPPH – 2'-hydroxypropiophenone, 2'-гидроксипропиофенон

POMs – полиоксометаллаты

SLM – supported liquid membrane, – поддерживаемая жидкостная мембрана

SMBS – метабисульфит натрия

TXIB – диизобутират 2,2,4-триметил-1,3-пентадиола

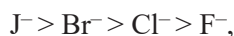
VFB (VRB) – vanadium redox flow battery – ванадиевая проточная редокс-батарея

Глава 1

Экстракция золота и некоторых сопутствующих примесей ВЖС и смесями на их основе

Ионное состояние золота в растворах

В технологических растворах золото встречается практически исключительно в виде Au(I) и Au(III) , стабилизированных комплексообразующими лигандами – как правило, CN^- или Cl^- , – причем устойчивость комплексных ионов зависит от вида лиганда и ОВП системы. В общем случае устойчивость комплексов золота зависит от электроотрицательности лигандов, в случае галогенидов снижаясь в ряду [12]:



и в ряду:



Образование AuL_2^+ и AuL_4^{3+} зависит от силы окислителя и присутствующих в системе лигандов [12, 13]. С менее электроотрицательными, «мягкими» донорами образуются низковалентные комплексы, с более «жесткими» – высоковалентные. Комплексные анионы с «мягкими» донорными атомами (S, C, Se, P) обычно содержат Au(I) , с более «жесткими» (N, O, F, Cl) – Au(III) . Таким образом, Au^{3+} в присутствии «мягких» лигандов (цианида, роданида, тиомочевины, тиосульфата) легко восстанавливается до Au^+ , а Au^+ в присутствии «жестких» анионов (Cl^-) диспропорционирует на Au^{3+} и Au^0 .

Золото(I) и золото(III) являются диамагнетиками и склонны к полимеризации с образованием регулярных структур [12, 13]. Au(I) и Au(III) образуют комплексные соединения с линейной и плоско-квадратной конфигурацией, реализуя характерные для них координационные числа 2 и 4 соответственно. В водных растворах комплексные соединения золота, например, хлориды, в отличие от других элементов, не распадаются на гидратированный катион и свободный анион, а остаются связанными с Au^{3+} и димеризуются для достижения характерного координационного числа 4. В присутствии других лигандов димеры могут разрушаться с образованием гетеролигандных соединений [12].

Важнейшими соединениями в гидрометаллургии золота являются цианиды и хлориды. Также перспективными с технологической точки зрения являются тиомочевинные, тиосульфатные и роданидные комплексы золота.

Ауроцианид-ионы являются основной ионной формой в растворах цианидного выщелачивания золота. Поскольку максимальное координационное число Au^+ не превышает 2, в кислых средах цианиды способны полимеризоваться и осаждаться в виде малорастворимого AuCN по реакции (1):



легко протекающей в сильноокислых средах и медленно при pH 2–3. При этом Au(CN)_2^- достаточно легко окисляется галогенами с образованием смешанно-

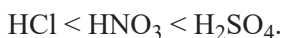
лигандных комплексов типа $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{X}_2]^-$, где $\text{X} - \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ или I^- , в виде которых, вероятно, может существовать в растворах галогеноводородных кислот [12].

Экстракция золота(I) из цианидных растворов

Экстракция золота(I) из кислых цианидных растворов одноатомными ВЖС, содержащими в углеводородном радикале 4–8 атомов углерода (C4–C8), в сравнении с другими нейтральными экстрагентами изучалась в работах [14, 15]. Показано, что изученные сольвенты способны извлекать золото из подкисленных растворов в виде $\text{HAu}(\text{CN})_2$; экстракционная способность увеличивается в ряду [14]:

эфир < спирты < кетоны < альдегиды,

коэффициенты распределения золота(I), в зависимости от вида кислоты, возрастают в ряду:



При экстракции индикаторных количеств $\text{NaAu}(\text{CN})_2$ из слабокислых растворов (~0.4 моль/л H_2SO_4) с ростом длины углеводородного радикала ВЖС от C4 до C8 коэффициенты распределения снижаются на порядок (D_{Au} составили 58 и ~5 соответственно). При увеличении кислотности водной фазы в интервале 0.1–0.4 моль/л H_2SO_4 экстракционная способность спиртов также несколько возрастает. Золото переходит в органическую фазу в составе сольвата $\text{HAu}(\text{CN})_2 \cdot n\text{S}$. Значения сольватных чисел (n), полученные при экстракции изоамиловым спиртом (ИАС), составили от 1.9 до 4.5 в зависимости от концентрации ВЖС в бензоле. Установлено, что ИАС, в отличие от кетона (циклогексанон, ЦГН), склонен к ассоциации в органической фазе [14].

С ростом концентрации золотоцианистоводородной кислоты до 5–14 г/л Au ее экстракция ИАС из 0.5–1 моль/л H_2SO_4 снижается, что объясняется полимеризацией золота(I) в водной фазе с образованием димерных молекул $[\text{HAu}(\text{CN})_2]_2$, плохо экстрагирующихся спиртом [15].

Экстракция $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ИАС предложена для отделения золота от Ag, Cu, Fe, As и Zn на фоне 0.1 моль/л H_2SO_4 в ходе анализа кварцевых руд, мышьяковистых концентратов, электролитов гальванического золочения [16].

Экстракция золота(III) из хлоридных растворов

Более детально изучена экстракция золота(III) одноатомными ВЖС из солянокислых растворов. В солянокислых растворах золото образует прочные комплексы, преимущественно в степени окисления +3, которые способны экстрагироваться кислородсодержащими растворителями, в том числе ВЖС, в виде металлокислоты HAuCl_4 . Во многих случаях достигается не только полное, но и избирательное извлечение золота(III), особенно при экстракции из слабокислых растворов, в которых большинство сопутствующих элементов находятся в неэкстрагируемой форме [17].

При низкой кислотности HAuCl_4 может в некоторой степени гидролизироваться с образованием HAuCl_3OH [18], поэтому экстракция золота улучшается при увеличении концентрации HCl в водной фазе.

В работе [19] изучена экстракция золота(III), платины(IV) и палладия(II) из солянокислых растворов ИАС. Установлено, что коэффициенты распределения золота(III) с ростом его концентрации в растворе с 10 до 100 г/л (при 100 г/л HCl)

снижаются только в 2 раза, с ~ 30 до 16, оставаясь достаточно высоким даже при экстракции из концентрированных растворов. Коэффициенты распределения платины и палладия в аналогичных условиях заметно возрастают, но остаются относительно низкими (≤ 0.5).

Увеличение концентрации HCl разнонаправленно влияет на экстракцию перечисленных металлов ИАС (рис. 1). Так как коэффициенты распределения золота(III) и платины(IV) возрастают при увеличении концентрации HCl с 20 до 90 г/л HCl (D_{Au} с 10 до 25, D_{Pt} с 0.1 до 0.7 при $\text{O:B} = 2:1$) [16, 19], а экстракция палладия заметно снижается (D_{Pd} с 0.7 до 0.2), селективность экстракции золота из более кислых растворов повышается (коэффициенты разделения $\beta_{\text{Au/Me}} \sim 100$). Показано также, что экстракцией ИАС золото может быть отде-

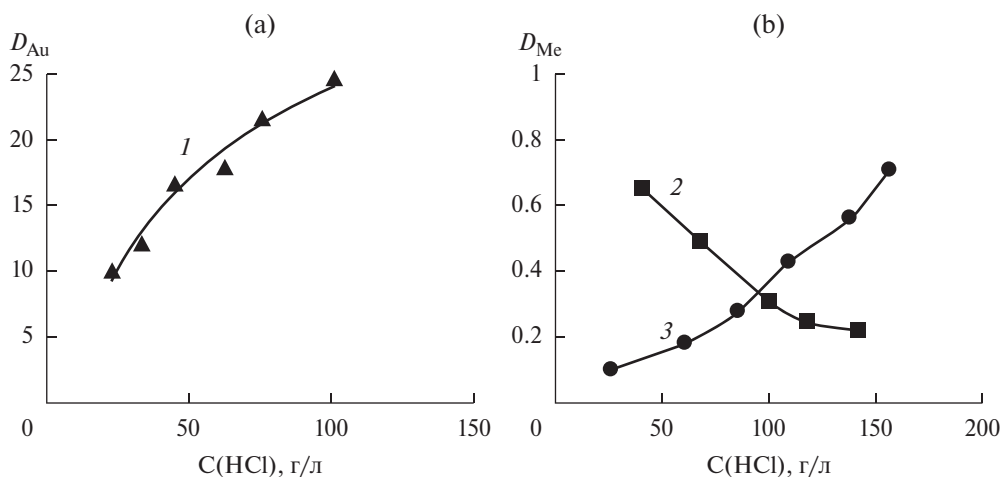


Рис. 1. Влияние концентрации HCl на экстракцию (а) золота(III), (б) платины(IV) и палладия(II) ИАС [19]: 1, $\blacktriangle$ – Au; 2, $\blacksquare$ – Pd; 3, $\bullet$ – Pt

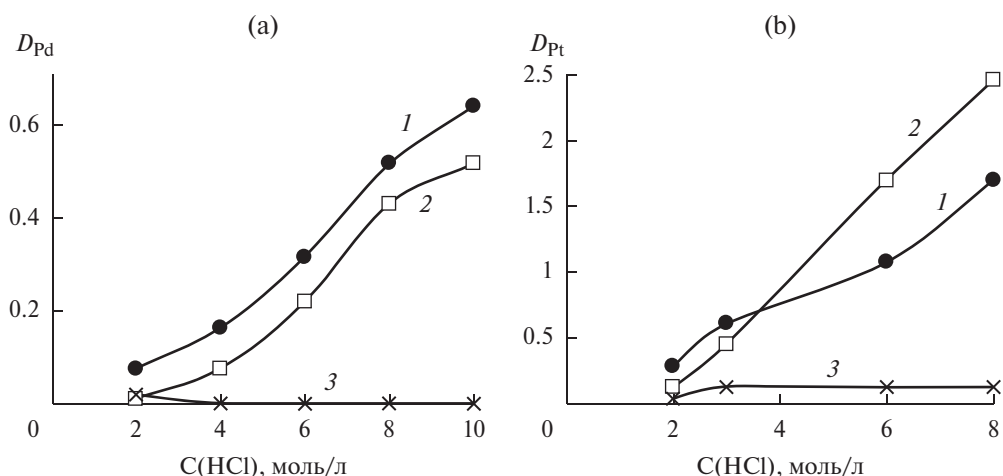


Рис. 2. Влияние концентрации HCl на экстракцию палладия(II) (а) и платины(IV) (б) ОКЛ1, смесью 50 об.% ОКЛ1 в ОКН2 и ОКН2 из солянокислых растворов: 1, $\bullet$ – ОКЛ1; 2, $\square$ – смесь 50 об.% ОКЛ1 с ОКН2; 3, $\times$ – ОКН2. $C(\text{Me})_{\text{исх}} \sim 0.1$ г/л, $\text{O:B} = 1:1$, $\tau = 15$ мин, $T = 20^\circ\text{C}$

лено от железа, меди и селена с высокими коэффициентами разделения (108, 48 и 21 соответственно).

С увеличением температуры коэффициенты распределения золота и платины снижаются. Повышение температуры до 80 °С приводит к полному разрушению экстрагированных комплексов золота(III), прочность платинового комплекса несколько выше [19].

Установлено, что реэкстракция золота из фазы ИАС затруднена. При использовании воды в этих целях реэкстракция проходит на 30–40%. Применение раствора тиомочевины позволило повысить ее до 50–60%. Однако полное извлечение было достигнуто только при осаждении путем восстановления золота в фазе экстрагента солянокислым гидразином [19].

Следует отметить, что по нашим данным (рис. 2, b), полученным при экстракции платины(IV) и палладия(II) ОКЛ1, а также его смесью с высокомолекулярным кетоном октанон-2 (ОКН2), экстракция как платины(IV), так и палладия(II) увеличивается с ростом кислотности раствора, хотя их коэффициенты распределения остаются невысокими относительно коэффициентов распределения золота(III) ($D_{Pd} \sim 0.5$; $D_{Pt} \sim 1.5$; $D_{Au} \sim 400$) [20]. Причем при разбавлении ВЖС высокомолекулярным кетоном до 50 об.% ОКЛ1 в ОКН2 обнаружен синергетический эффект при экстракции платины(IV) из 6–8 моль/л HCl (рис. 2, a).

В работе [21] изучена экстракция Au(III) 4-метилпентанолом-2 (метил изобутил карбинол, МИБКЛ). Установлено, что 75 об.% МИБКЛ в бензоле способен количественно извлекать золото из 1–3 моль/л HCl и 0.5–3 моль/л HBr.

Из билогарифмической зависимости $\lg C$ – $\lg D$ найдено, что в состав экстрагируемого МИБКЛ комплекса входят 2 молекулы экстрагента; экстракцией из 1 моль/л HCl можно отделить Au(III) от Fe(III) и Pd(II), однако в этих условиях соэкстрагируются Os(VIII), Hg(II) и Te(IV).

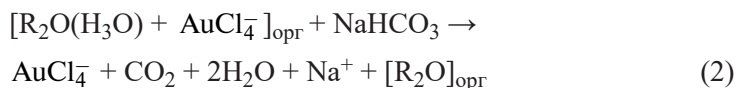
Экстракция золота одноатомными ВЖС с невысокой молекулярной массой (≤ 5 –6 атомов углерода) может быть использована в аналитической практике. Например, ИАС предложен для отделения $HAuCl_4$ от Fe(III), Cu(II) и Se(IV) из солянокислых растворов (20–90 г/л HCl) при анализе технологических растворов и электролитов [16]. Экстракцией ИАС может быть выделен $[Au(CN)_2]^-$ из 0.1 моль/л H_2SO_4 при анализе кварцевых руд, мышьяковистых концентратов, электролитов гальванического золочения [16].

Для промышленных нужд больший интерес представляют менее растворимые в водной фазе высокомолекулярные спирты, содержащие не менее 8 атомов углерода в углеводородной цепи. Например, золото(III) хорошо экстрагируется 83% 2-этилгексанолом-1 (2ЭГ) в петролейном эфире (>90%), особенно из слабокислых растворов и в присутствии окислителя ($KMnO_4$), необходимого для перевода всего золота в высшую степень окисления (из-за склонности его к восстановлению в растворах сложного состава). Установлено, что с ростом концентрации 2ЭГ в органической фазе с 0.1 до 6.4 моль/л коэффициенты распределения золота(III) при экстракции из 6 моль/л HCl линейно возрастают [22].

При экстракции 2ЭГ из 1–6 моль/л HCl коэффициенты распределения $AuCl_4^-$ мало зависят от кислотности и достигают ~ 1500 [23]. Экстракция золота быстрая и достаточно селективная, хотя наблюдается значительная соэкстракция Fe(III), Te(IV) и Pt(IV) даже при относительно низкой кислотности (~ 1 моль/л HCl). Однако такие примеси могут быть удалены промывкой подкисленной

водой (~1 моль/л HCl). Для реэкстракции золота предложено использовать метод восстановления щавелевой кислотой с получением золотой губки, которую далее прокаливают для удаления адсорбированного растворителя. В результате получена золотая губка с чистотой 99.99%.

Реэкстракцию также возможно осуществить путем нейтрализации H^+ разбавленным карбонатным раствором с переходом AuCl_4^- в водную фазу:



Процесс отличается быстрой кинетикой, а комплекс AuCl_4^- устойчив к гидролизу, поэтому полученные карбонатные растворы практически сразу могут быть подкислены до требуемой для дальнейшей переработки кислотности.

Разрабатывались процессы для извлечения золота(III) экстракцией изодесциловым спиртом (8-метилнонанол-1, ИДС) [12]. Было показано, что золото из насыщенного экстракта ИДС может быть реэкстрагировано водой при повышенной температуре (50 °C). Концентрация золота в полученном реэкстракте достигала 50 г/л.

Авторами [24, 25] запатентовано применение первичных ВЖС C8-C10 разветвленного строения – 2ЭГ, ИДС или их смесей, – для экстракции золота(III) из растворов окислительного гидрохлоридного выщелачивания (в присутствии H_2O_2 или Cl_2) обезмеженного анодного шлама медного производства, содержащих 3–5 моль/л HCl. Отмечено, что такие спирты обладают низкой растворимостью в воде (0.01–0.2 мас. % при 20 °C), хорошими гидродинамическими характеристиками, коммерчески доступны. Для повышения селективности в схеме предусмотрена промывка полученных экстрактов от примесей растворами 0.1–4 N минеральных кислот (HCl и др.). Реэкстракция золота может быть осуществлена водными растворами с pH 1–8, и далее золото предложено выделять из реэкстракта восстановлением до Au^0 в виде металла. По предлагаемому способу может быть получен металл чистотой 99.9%. Кроме того, золото может быть эффективно отделено не только от основных сопутствующих примесей (селен, теллур, медь, цинк, свинец, висмут, сурьма, олово, мышьяк, никель, палладий и платина и др.), но и от радионуклидов – полония-210, свинца-210 и висмута-210, которые практически не экстрагируются алифатическими ВЖС в условиях процесса.

В работе [26] для извлечения золота из раствора выщелачивания медных анодных шламов использовали растворы октилового спирта (вероятно, ОКЛ1) в керосине. Установлено, что разбавление ОКЛ керосином до 40 об.% снижает степень извлечения золота(III) незначительно (рис. 3).

В табл. 1 представлены данные по распределению золота(III) и основных примесей при экстракции 40 об.% раствором ОКЛ в керосине при О:В = 1:1, $\tau = 20$ мин. Из приведенных данных очевидна высокая селективность экстракции золота(III) раствором ОКЛ в керосине в присутствии селена, железа и меди.

Из опробованных реэкстрагентов максимально эффективная реэкстракция из органической фазы возможна при использовании NH_4OH (табл. 2). Однако было отмечено образование третьей фазы на стадии щелочной реэкстракции при концентрации аммиака более 0.06 моль/л, поэтому в качестве реэкстрагента рекомендован 0.021 моль/л NH_4OH .

Таблица 1. Экстракция золота(III) и некоторых примесей из раствора выщелачивания медного шлама раствором 40 об.% ОКЛ в керосине (из данных [26]). О:В = 1:1, τ = 30 мин

Примесь	Концентрация элементов, мг/л		Коэффициент распределения, D
	Исходная	Рафинат	
Au	158.0	13.6	10.6
Se	2589	2574	0.006
Fe	912.28	833.63	0.094
Cu	754.62	736.12	0.024
Ag	314.1	112.3	1.797

Путем обработки данных изотерм экстракции и реэкстракции методом МакКейба–Тилле установлено, что для эффективного извлечения золота 40% ОКЛ из раствора выщелачивания шлама достаточно 5 ступеней экстракции при О:В = 3:4, для реэкстракции – 4 ступени при О:В = 1:1. Из реэкстракта золото может быть выделено цементацией или электролизом.

Таблица 2. Влияние вида и концентрации реэкстрагента на степень извлечения золота из экстракта на основе 40 об.% ОКЛ в керосине [26]. О:В = 1:1, τ = 30 мин

Реэкстрагент	Концентрация, моль/л	Степень реэкстракции, %
Вода	–	6.4
NaCl	0.25	4.2
	0.5	4.5
	1	3.2
NaOH	0.1	10.2
	0.25	13.8
	0.5	15.1
NH ₄ OH	0.021	58.4
	0.043	67.2
	0.06	24.2
	0.085	17.2

Авторским коллективом ИХТРЭМС изучено влияние строения одноатомных ВЖС С6-С12 на экстракцию золота(III) из солянокислых растворов [20]. Установлено, что вторичные спирты извлекают однозарядный анион AuCl_4^- лучше, чем первичные (рис. 4). Как видно из рис. 4, с ростом молекулярной массы ВЖС коэффициенты распределения золота(III) при экстракции из кислого раствора заметно снижаются, что связано с эффектом «углеводородного разбавления»,

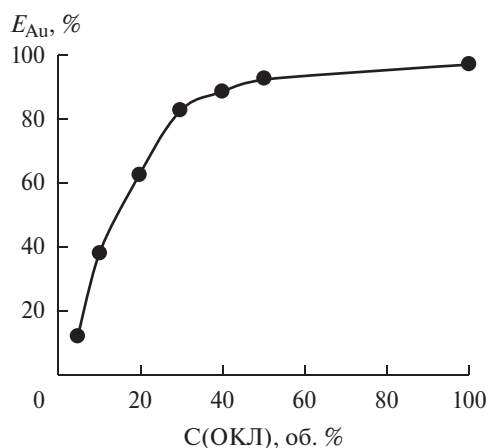


Рис. 3. Влияние концентрации ОКЛ в керосине на степень извлечения золота(III) из раствора выщелачивания медного шлама [26]. Состав исходного раствора, в г/л: 0.158 Au, 0.314 Ag, 0.755 Cu, 0.912 Fe, 2.589 Se; 3 моль/л HCl; O:B = 1:1, τ = 30 мин

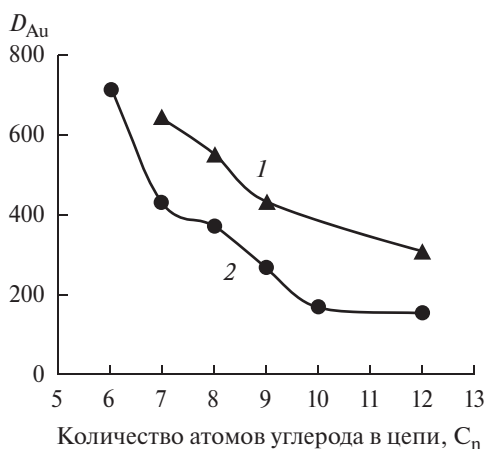


Рис. 4. Влияние длины углеводородного радикала на экстракцию золота(III) ВЖС C6-C12 из солянокислых растворов [20]: 1, ▲ – вторичные ВЖС; 2, ● – первичные ВЖС. Состав исходного раствора, в моль/л: $2 \cdot 10^{-3}$ Au, 3.0 HCl; O:B = 1:1, τ = 5 мин, T = 23 °C

когда с ростом длины цепи радикала уменьшается количество активных функциональных групп на единицу объема экстрагента. Также из рисунка очевидно, что во всех случаях экстракция золота(III) протекает более эффективно при использовании вторичных алифатических ВЖС, что связано с их более высокой основностью.

Следует отметить, что на экстракционные свойства вторичных ВЖС при извлечении золота(III) из солянокислых растворов заметно влияет положение функциональной гидроксильной группы (табл. 3). Наблюдается тенденция улучшения экстракции AuCl_4^- по мере удаления от терминального атома углерода вглубь молекулы, что, по-видимому, связано с некоторым повышением основности в этом ряду.

Таблица 3. Влияние положения функциональной группы ВЖС линейного строения на экстракцию золота(III) из солянокислых растворов [20]: $C(\text{Au})_{\text{исх}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C(\text{HCl}) = 3.0$ моль/л, $\text{O}:\text{B} = 1:1$, $\tau = 5$ мин, $T = 23^\circ\text{C}$

Число атомов в углеводородной цепи спирта	Номер атома С, связанного с ОН-группой				
	1	2	3	4	5
	Коэффициенты распределения золота(III), D_{Au}				
C7	427.2	653.1	737.4	798.1	–
C8	366.9	550.9	612.3	–	–
C9	269.3	438.6	–	458.8	–
C10	148.8	–	311.5	319.0	319.0

Зависимость коэффициентов распределения золота при экстракции изомерами ОКЛ от концентрации HCl в водной фазе представлена на рис. 5.

Зависимости для всех рассмотренных спиртов проходят через максимум при содержании HCl 4–5 моль/л, причем экстракционная способность спиртов возрастает практически во всей области концентраций HCl в ряду [20]:

$$\text{ОКЛ1} < 2\text{ЭГ} < \text{ОКЛ2}.$$

Таким образом, хотя изомер разветвленного строения лучше экстрагирует золото по сравнению с первичным спиртом за счет увеличения основности ОН-группы, по-видимому, положение функциональной группы у вторичного атома углерода увеличивает его основность сильнее, чем разветвление углеводородного скелета, и вторичные ВЖС являются более эффективными экстрагентами золота(III) из солянокислых сред.

Возрастание коэффициентов распределения золота(III) с увеличением концентрации кислоты в водной фазе до 4–5 моль/л, очевидно, обусловлено выса-

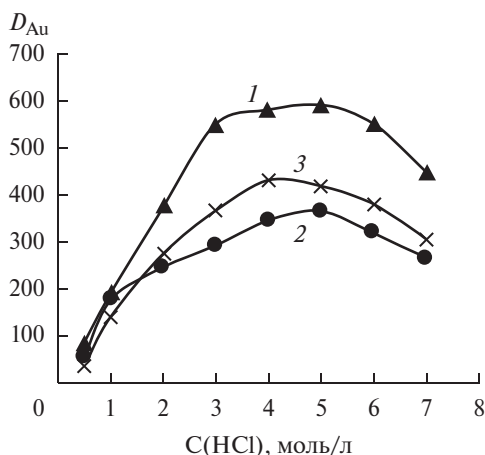


Рис. 5. Влияние концентрации HCl и строения ОКЛ на экстракцию золота(III) [20].
1, $\blacktriangle$ – октанола-2 (ОКЛ2); 2, $\bullet$ – ОКЛ1; 3, $\times$ – 2ЭГ. $C(\text{Au})_{\text{исх}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\text{O}:\text{B} = 1:1$,
 $\tau = 5$ мин, $T = 23^\circ\text{C}$

ливающим действием HCl , а также увеличением концентрации ионов H_3O^+ , участвующих в образовании экстрагируемого комплекса по гидратно-сольватному механизму [17, 27]:



где n – количество молекул экстрагента и m – количество молекул воды, участвующих в образовании гидратно-сольватного комплекса, H_3O^+ – ион гидроксония.

Билогарифмическим методом найдено [20], что сольватное число при экстракции золота(III) ОКЛ2 близко к единице (0.92), что свидетельствует об участии одной молекулы спирта в образовании экстрагируемого комплекса.

Наблюдаемое при более высокой кислотности некоторое снижение коэффициентов распределения золота(III), вероятно, обусловлено усилением конкурирующего процесса экстракции ВЖС соляной кислоты [4, 28].

Таблица 4. Влияние концентрации золота(III) на экстракцию изомерами ОКЛ из солянокислых растворов [20]. $\text{C}(\text{HCl}) = 3.0$ моль/л, $\text{O:B} = 1:1$, $\tau = 5$ мин, $T = 23^\circ\text{C}$

$\text{C}(\text{Au})_{\text{исх.}}, \text{г/л}$	0.01	0.025	0.05	0.1	0.2	0.4	0.5
	Коэффициенты распределения золота, D_{Au}						
ОКЛ1	356.1	356.1	361.3	361.3	369.4	366.0	374.0
ОКЛ2	542.5	542.5	548.5	545.4	550.0	532.2	530.9

Исследование влияния концентрации золота(III) в солянокислом растворе на его экстракцию ВЖС С8 в пределах 10^{-4} – 10^{-3} моль/л показало, что в этой области концентраций сохраняются высокие коэффициенты распределения (табл. 4), изотермы экстракции при этом имеют линейный вид (рис. 6), что свидетельствует о значительной емкости ВЖС по золоту(III) и возможности его эффективного извлечения и концентрирования из разбавленных растворов.

Установлено, что с ростом температуры коэффициенты распределения золота(III) снижаются (табл. 5), процесс экстракции является экзотермическим. Путем обработки температурной зависимости $D_{\text{Au}} - 1/T$ получены значения термодинамических характеристик процесса экстракции золота ОКЛ2 [29]: $\Delta H = 21.218$ кДж/моль, затем вычислено изменение энергии Гиббса при экстракции ΔG :

$$\Delta G = -RT \ln D_{\text{Au}} = -19.15 \cdot T \cdot \lg D_{\text{Au}} \quad (4)$$

и изменение энтропии:

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T. \quad (5)$$

В табл. 5 представлены результаты расчетов для ряда температур.

Процесс экстракции золота(III) ВЖС сопровождается небольшим уменьшением энтропии ($\Delta S^\circ < 0$). По-видимому, переход гидратно-сольватных комплексов золота(III) в органическую фазу вызывает эффект упорядочения ориентации молекул экстрагента [30].

Таким образом, уравнение изменения энергии Гиббса для процесса экстракции золота(III) из солянокислых растворов ОКЛ2 имеет вид:

$$\Delta G = 19.39 \cdot T - 21218. \quad (6)$$

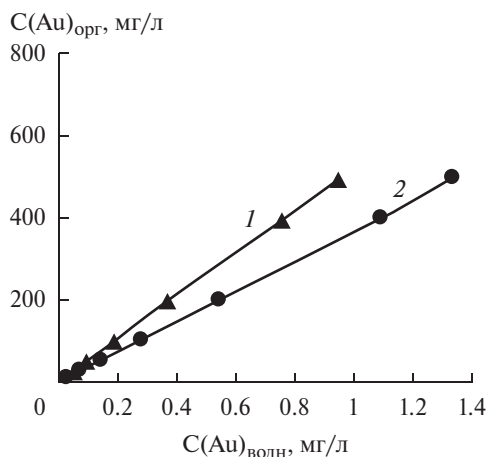


Рис. 6. Изотерма экстракции золота(III) ВЖС С8 из солянокислого раствора [20]: 1, $\blacktriangle$ – ОКЛ2; 2, $\bullet$ – ОКЛ1; $C(Au)_{\text{исх}} = 0.01\text{--}0.5$ г/л, $C(\text{HCl}) = 3.0$ моль/л, О:В = 1:1, $\tau = 5$ мин, $T = 23^\circ\text{C}$

Таблица 5. Влияние температуры на экстракцию золота(III) ОКЛ2 из солянокислых растворов [20]. $C(Au)_{\text{исх}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $C(\text{HCl}) = 3.0$ моль/л, О:В = 1:1, $\tau = 5$ мин, $T = 20\text{--}70^\circ\text{C}$

T, К	D_{Au}	ΔG , Дж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль $\cdot$ К
293	588	–15.539	–21.218	–19.38
303	441	–15.344		–19.38
313	337	–15.151		–19.39
323	262	–14.958		–19.39
333	207	–14.769		–19.39
343	165	–14.565		–19.40

Изучена соэкстракция некоторых примесей, сопутствующих золоту в технологических растворах, изомерами ОКЛ [32]. В табл. 6 представлены данные по экстракции ряда элементов из раствора гидрохлоридного выщелачивания пыли электрофильтров медно-никелевого производства 5 моль/л HCl в присутствии концентрированной H_2O_2 (Т:Ж = 1:5, $T = 80^\circ\text{C}$, 2 часа) с остаточной кислотностью ~ 4 моль/л HCl .

Таблица 6. Влияние строения изомеров ОКЛ на экстракцию золота и сопутствующих элементов из раствора выщелачивания пыли электрофильтра [32]. О:В = 1:1, $\tau = 5$ мин, $T = 23^\circ\text{C}$

Элемент	Au	Pd	Pt	Sb	Ag	Se	Fe	Cu
$C_{\text{исх}}, \text{мг/л}$	37	19	66	74	136	152	1050	8100
Экстрагент	Коэффициенты распределения элементов							
ОКЛ1	284	0.27	0.32	0.40	0.07	0.41	0.34	0.22
ОКЛ2	369	0.36	0.19	0.42	0.14	0.13	0.36	0.23
2ЭГ	217	0.19	0.11	0.28	0.11	0.45	0.54	0.26

Как видно из таблицы, присутствие макроколичеств меди и железа заметно влияет на экстракцию микропримеси золота. В частности, порядок возрастания экстракционной способности изомеров ОКЛ изменяется на:

$$\text{ОКЛ2} > \text{ОКЛ1} > 2\text{ЭГ},$$

что, очевидно, связано с лучшей экстракцией макропримесей спиртом разветвленного строения (табл. 6).

Аналогичная зависимость прослеживается также при экстракции палладия, сурьмы и серебра, но их коэффициенты распределения не превышают 0.5. Железо, платина и селен лучше экстрагируются первичными ВЖС, что можно объяснить стерическими затруднениями при экстракции крупных многозарядных анионов PtCl_6^{2-} , SeCl_6^{2-} , CuCl_3^{2-} , CuCl_4^{3-} . Кроме того, известно, что хлоридные комплексы меди и железа склонны к ассоциации с образованием димеров и тримеров [31].

Таблица 7. Влияние концентрации HCl на коэффициенты распределения железа(III) и меди(II) при экстракции изомерами ОКЛ. $C(\text{Me})_{\text{исх}} = 0.1$ моль/л, $\text{O:B} = 1:1$, $\tau = 5$ мин, $T = 23^\circ\text{C}$

Экстрагент	Коэффициенты распределения Fe(III)			
$C(\text{HCl})$, моль/л	1.0	2.0	3.0	4.0
ОКЛ1	0.18	0.19	0.42	1.71
ОКЛ2	0.18	0.21	0.41	1.85
2ЭГ	0.18	0.21	0.43	2.21
	Коэффициенты распределения Cu(II)			
ОКЛ1	0.21	0.27	0.3	0.31
ОКЛ2	0.15	0.26	0.31	0.32
2ЭГ	0.22	0.28	0.32	0.35

Созэкстрагировавшиеся примеси могут быть отмыты из экстракта подкисленной водой, поскольку при снижении кислотности водной фазы менее 4 моль/л HCl коэффициенты распределения меди и железа значительно снижаются (табл. 7). Следует отметить, что даже при промывке золотого экстракта водой без дополнительного подкисления золото переходит в промывную воду чуть более чем на 50% (табл. 7). Это, по-видимому, связано с подкислением промывных вод созэкстрагировавшейся HCl , а также устойчивостью образующихся сольватных комплексов золота(III).

Золото(III) достаточно плохо извлекается из экстракта даже при промывке горячей водой (табл. 8). Более того, при температуре 80°C установлены аномально низкие значения степени извлечения золота(III) в промывную воду, что может свидетельствовать об взаимодействии AuCl_4^- с компонентами экстракта в этих условиях, и негативно влиять на физико-химические свойства экстракционной системы. Поэтому водную промывку экстрактов от примесей следует проводить при температуре не более 60°C .

Глубокая рекстракция золота(III) из фазы ОКЛ2 возможна щелочными и комплексообразующими реагентами (табл. 9) [33].

Таблица 8. Влияние температуры на водную промывку золота(III) из экстракта на основе ОКЛ2 [33]. $C(\text{Au})_{\text{орг}} = 0.2 \text{ г/л}$, $\text{O:B} = 1:1$, $\tau = 5 \text{ мин}$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$

Температура, $^\circ\text{C}$	Степень извлечения на ступени, в %				Суммарная степень извлечения, %
	1	2	3	4	
20	9.9	32.1	24.2	4.5	55.7
40	19.7	39.7	–	–	51.6
60	36.0	44.3	–	–	64.4
80	12.4	11.0	–	–	22.0

Таблица 9. Резэкстракция золота(III) из отмытых водой экстрактов на основе изомеров ОКЛ [33]. $C(\text{Au})_{\text{орг}} \sim 0.2 \text{ г/л}$, $\text{O:B} = 1:1$, $\tau = 5 \text{ мин}$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$

Резэкстрагент	Концентрация резэкстрагента, моль/л	Степень резэкстракции золота(III), $E_{\text{Ав}}$, %		
		ОКЛ1	ОКЛ2	2ЭГ
Вода	–	12.9	10.8	15.8
HNO_3	1.0	2.5	2.2	2.6
Тиомочевина	0.66	82.5	81.0	86.2
Щавелевая кислота	0.55	14.8	11.3	18.6
NH_4OH	1.0	80.7	78.7	83.8
NaOH (в растворе)	1.0	2.1	1.9	2.3
NaOH (в осадке)	1.0	87.9	85.3	88.7

Из табл. 9 очевидно, что наиболее эффективными резэкстрагентами золота(III) являются растворы аммиака и тиомочевина. Резэкстракция щелочью также проходит достаточно эффективно, однако процесс сопровождается выпадением осадка, что может вызывать технологические затруднения.

Как видно из рис. 7, применение для резэкстракции 3 моль/л раствора аммиака позволяет достаточно эффективно извлечь золото(III) из отмытого от кислоты экстракта. Очевидно, что при проведении резэкстракции на нескольких ступенях может быть достигнут количественный перевод золота в водную фазу.

В укрупненном эксперименте для экстракции золота из раствора гидрохлоридного выщелачивания пыли в качестве экстрагента использовали ОКЛ2, экстракцию вели на 1 ступени при $\text{O:B} = 1:15$. Для отмытки соэкстрагировавшихся примесей (главным образом – железа и меди) экстракт промывали растворами соляной кислоты. Отмытка велась в 3 стадии растворами с концентрацией HCl 0.1, 1.0 и 4.0 моль/л при $\text{O:B} = 1:1$. Как видно из табл. 10, в ходе данной отмытки удалось очистить экстракт от примесей более чем на 80%, при этом потери золота составили 9.4%.

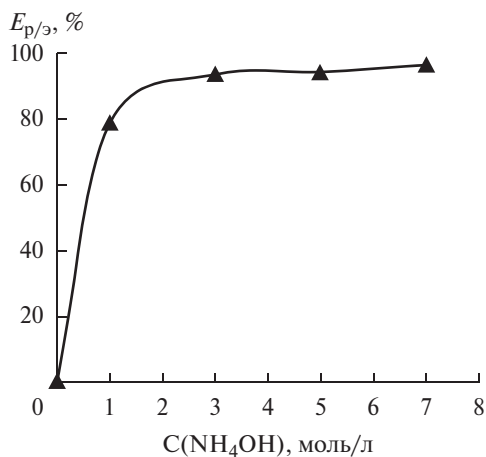


Рис. 7. Влияние концентрации NH_4OH на степень реэкстракции $Au(III)$ из экстракта на основе ОКЛ2 [33]. $C(Au)_{орг} = 0.2$ г/л, $O:B = 1:1$, $\tau = 5$ мин, $T = 23$ °C

Таблица 10. Результаты экстракционного извлечения золота ОКЛ2 из растворов выщелачивания пыли электрофилитов ПАО «Комбинат Южуралникель». Экстракция при $O:B = 1:15$, водная промывка и реэкстракция (3 моль/л NH_4OH) при $O:B = 1:1$, $T = 23$ °C, $\tau = 5$ мин

Тип раствора/ параметр	Концентрация элементов							
	мг/л						г/л	
	Au	Ag	Sb	Se	Pt	Pd	Fe	Cu
Исходный	37	136	74	152	66	19	1.05	8.10
Рафинат	0.1	119.0	52.0	134.0	55.5	14.2	0.77	6.57
Степень извлечения в экстракт, %	99.7	12.5	29.7	11.8	15.9	25.3	0.03	0.02
Экстракт (орг.)	543.0	105.1	48.1	90.0	37.5	27.0	2.40	3.45
Промывной раствор I (4 моль/л HCl)	0.1	43.0	10.0	27.0	9.0	5.0	0.65	0.90
Промывной раствор II (0.1 моль/л HCl)	0.6	9.0	13.0	43.0	11.0	5.0	1.04	1.51
Промывной раствор III (1 моль/л HCl)	0.3	26.0	9.0	8.0	5.0	2.0	0.38	0.63
Суммарная степень извлечения примесей за 3 ступени промывки, %	0.18	74.3	66.7	86.7	66.7	44.4	86.4	88.1
Реэкстракт (3 моль/л NH_4OH)	492.0	24.0	14.1	10.2	12.0	14.0	0.29	0.33
Степень извлечения в ре- экстракт, %	90.3	2.9	8.7	1.3	5.1	13.1	3.3	1.8
Состав осадка (тв.), %	99.97	0.001	0.001	0.001	0.01	0.01	0.004	0.003

На стадии аммиачной реэкстракции достигается достаточно высокое извлечение золота в реэкстракт за одну ступень. Очевидно, что при проведении реэкстракции на нескольких ступенях может быть достигнут количественный перевод золота в водную фазу.

Из полученного реэкстракта золото выделяли восстановлением в присутствии щавелевой кислоты [34], полученную губку промывали концентрированной HCl и отмывали водой до нейтрального pH. Состав полученного осадка приведен в табл. 10.

Как видно из табл. 10, суммарное содержание примесей в полученном продукте не превышает 0.03%, что свидетельствует о возможности селективного выделения золота при использовании вторичного октилового спирта в качестве экстрагента из раствора гидрохлоридного выщелачивания пыли ПАО «Комбинат Южуралникель». На разработанный экстракционный способ выделения золота из кислых растворов получен патент РФ [35].

Таблица 11. Коэффициенты распределения и синергизма при экстракции Au(III) AC, ГКЛ1, ИПЭ и их смесями из 5 моль/л HCl (из данных [36]). D_n – коэффициенты распределения Au(III) при экстракции: D_1 – ИПЭ; D_2 – ВЖС (AC/ГКЛ1); D_{12} – смесями ИПЭ+ВЖС; K_s – коэффициенты синергизма при экстракции смесями ИПЭ+ВЖС

Концентрация ВЖС в ИПЭ, об. %	AC		ГКЛ1	
	D_{Au}	$K_s = D_{12}/(D_1+D_2)$	D_{Au}	K_s
0	65.6	–	65.6	–
10	792.3	2.22	419.7	1.08
30	2178.6	6.10	1505.6	3.87
100	291.8	–	323.1	–

Синергетическая экстракция золота(III)

Для экстракции золота(III) предложены смешанные экстрагенты на основе ВЖС [36–39].

Авторами [36, 37] установлен синергетический эффект при экстракции Au(III) смесями изопропилового (ИАС), н-пропилового (амилового спирта, AC), и н-гексилового (гексанола-1, ГКЛ1) спиртов с диизопропиловым эфиром (ИПЭ) из солянокислых растворов (рис. 8, табл. 11).

Как видно из представленных данных, при экстракции Au(III) смесями ВЖС C5-C6 с ИПЭ коэффициенты синергизма достигают ~4–6 даже при содержании спирта 30 об.%; оптимальным содержанием ВЖС в смеси является 40–50 об.%.

Согласно патенту [38], для извлечения золота(III) из солянокислых растворов выщелачивания (и даже из пульпы) может быть использован смешанный экстрагент, представляющий собой смесь 2ЭГ с диэфиром 2,2,4-триалкил-1,3-пентадиола или его производными; в частности, ТХИВ – диизобутират 2,2,4-триметил-1,3-пентадиола (коалесцирующая добавка «Тексанол»).

Влияние концентрации ТХИВ в 2ЭГ на экстракцию золота из кислого хлоридного раствора представлено на рис. 9 [38] Очевидно, что оптимальная концентрация эфира в спирте составляет 20–50 об.%. Коэффициенты распределения

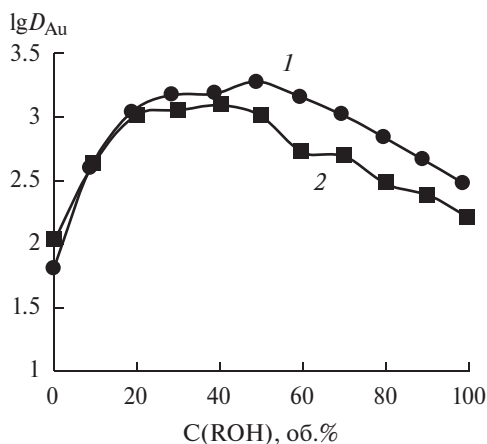


Рис. 8. Влияние концентрации ВЖС C5-C6 в смеси с ИПЭ на экстракцию золота(III) из 5 моль/л HCl (из данных [36,37]). 1, ● – ГКЛП; 2, ■ – ИАС. $C(\text{Au})_{\text{исх}} = 0.15$ моль/л, O:B = 1:1, $\tau = 15$ мин, $T = 20^\circ\text{C}$

достигают ~70, но при увеличении концентрации ТХІВ более 50 об.% несколько снижаются.

ТХІВ является структурным аналогом селективного экстрагента золота ди-бутилкарбитола (DBC) – дибутилового эфира диэтиленгликоля, – с несколько более низкой экстракционной способностью. Поэтому возможна реэкстракция золота(III) водой из органической фазы. Отмечено, что такой экстрагент способен растворять золото даже из твердых частиц и может быть использован при экстракции из пульп (solvent-in-leach method, SIL) при переработке, например, золотого концентрата, анодного шлама, пыли, скрапа или насыщенного золотом сорбента.

Согласно предложенному способу, полученный экстракт золота промывают растворами 1.5–8 моль/л HCl (предпочтительно 2–6 моль/л) для удаления со-экстрагировавшихся примесей (Se, Te, Sb) на двух или более ступенях, причем кислотность на первой ступени должна быть выше 2 моль/л, на второй – такая же, выше или ниже (в зависимости от примесного состава). Промывной раствор направляют на выделение селена, которое также возможно с применением экстрагента на основе ТХІВ.

Промытый экстракт подают на водную реэкстракцию в противоточном режиме на минимум двух ступенях, на каждой из которых в качестве реэкстрагента используют чистую воду (для снижения содержания хлорида в реэкстракте). Из полученного реэкстракта золото может быть выделено осаждением щавелевой кислотой или электролизом.

Показано, что при экстракции золота 50% ТХІВ в 2ЭГ из технологического раствора (табл. 12) золото извлеклось практически количественно. Также в экстракт в значительной степени перешли железо, теллур, сурьма, селен, мышьяк, а также частично платина и палладий.

Промывка экстракта 3–5 моль/л HCl обеспечивает удаление до 80–95% основных примесей даже за одну ступень при незначительном переходе золота в промывные растворы (табл. 12). Очевидно, что несколько ступеней промывки может значительно увеличить селективность извлечения золота. Так, за 3 сту-

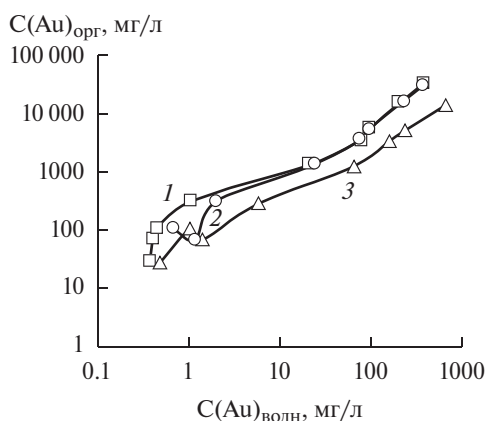


Рис. 9. Изотермы экстракции Au(III) смесями ТХІВ в 2ЭГ из раствора выщелачивания 8 моль/л HCl [38]: 1, □ – 50 об.%; 2, ○ – 20 об.%; 3, △ – 80 об.%; О:В = 1:1, τ = 15 мин, T = 40 °C

Таблица 12. Экстракция Au(III) 50% ТХІВ в 2ЭГ из раствора выщелачивания золотосодержащего концентрата 5 моль/л HCl (из данных [38]). О:В = 1:2, τ = 15 мин, T = 40 °C

Раствор	Содержание, г/л								
	Au	As	Se	Cu	Sb	Pd	Pt	Te	Fe
Исходный	3.98	13.3	12.6	9.5	4.0	1.32	0.355	0.183	0.011
Рафинат	5·10 ⁻⁴	7.9	5.6	8.78	0.07	0.99	0.216	0.002	10 ⁻⁵
Экстракт	3.31	4.50	5.83	0.60	3.27	0.28	0.116	0.151	0.009
Степень извлечения на операции, %									
Экстракция	99.99	40.60	55.56	7.58	98.2	25.23	39.15	98.91	99.91
Промывка 3 моль/л HCl	3.7	92.0	80.0	96.0	18.0	89.0	90.0	87.0	92.0
Промывка 5 моль/л HCl	1.2	82	72.0	94.0	2.0	83.0	82.0	38.0	14.0

пени промывки экстракта и 3 ступени водной реэкстракции получен реэкстракт, из которого осадили золото чистоты >99.99% [38].

Позднее авторами предложен усовершенствованный экстракционный способ извлечения золота(III) из кислых растворов [39], отличающийся исключением операции промывки экстракта кислым раствором для удаления примесей. Прямая водная реэкстракция раствором, содержащим 10–100 г/л NaCl, при температуре 25–50 °C позволяет эффективно реэкстрагировать золото из органической фазы, которое далее селективно выделяют из полученного раствора осаждением в присутствии восстановителя (метабисульфита натрия, SMBS).

Таким образом, одноатомные ВЖС и смеси на их основе имеют хорошие перспективы для применения в процессах экстракции золота из технологических растворов различного состава и могут рассматриваться как альтернативные традиционным экстрагентам.

Глава 2

Экстракция ванадия одноатомными ВЖС и смесями на их основе

В отличие от большинства экстрагируемых ВЖС элементов, извлечение ванадия спиртами возможно как из слабокислых, так и из концентрированных по минеральной кислоте растворов. Это обусловлено многообразием ионных форм ванадия в водных растворах [40–45].

Ионное состояние ванадия в растворах

Для ванадия в целом характерно одновременное присутствие нескольких ионных форм в разных степенях окисления. Например, существуют оксиды V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 и VO , где ванадий присутствует в степенях окисления +5, +4, +3 и +2 соответственно. Пятивалентный ванадий является наиболее распространенной формой в техногенных растворах, к тому же, одной из довольно токсичных, поэтому его извлечение из растворов широко изучено. Соединения ванадия(IV) также относятся к токсичным [43], однако они практически не экстрагируются кислородсодержащими экстрагентами, к которым относятся ВЖС [17].

В водных растворах ванадий может проявлять степени окисления +4 и +5, реже +3 [42]. При этом его ионное состояние зависит от различных факторов, основными из которых являются концентрация металла, кислотность, ОВП системы и примесный состав. На рис. 10–12 представлены диаграммы Пурбэ для ванадия при различной его концентрации (активности) в водных растворах [42].

Из рис. 10, б видно, что пятивалентный ванадий при низком pH существует в форме перванадил катиона VO_2^+ . В изоэлектрической точке между pH 1 и 2 начинается образование комплексных анионов. В этот момент растворимость ванадия(V) достигает минимума, что приводит к образованию при pH 1.4–3.0 твердого $V_2O_5(тв)$ в виде взвеси или лентовидных хлопьев.

Четырехвалентный ванадий при низком pH существует в виде ванадил иона VO^{2+} голубого окраса, который осаждается при pH 3 в форме тетраоксида ванадия $V_2O_4(тв)$. При дальнейшем повышении pH $V_2O_4(тв)$ растворяется с образованием комплексного аниона $HV_2O_5^-$.

Трехвалентный ванадий образуется в кислой среде при pH < 3 в виде зелено-голубого иона ванадия V^{3+} , который с ростом pH переходит в форму триоксида ванадия $V_2O_3(тв)$, более стабильного чем $V(OH)_3$. Двухвалентный ванадий не стабилен в водных растворах при 298 К во всей области pH, и, по всей видимости, не встречается в природе.

Из рис. 10 очевидно, что при pH < 3 ванадий существует только в катионной форме; при pH > 3.5 преобладают анионные формы. В интервале концентраций 10^{-2} – 10^{-6} ванадий в высших степенях окисления (+4 и особенно +5) может образовывать как катионы, так и анионы. При этом при более низких степенях окисления образуются преимущественно катионные растворимые формы.

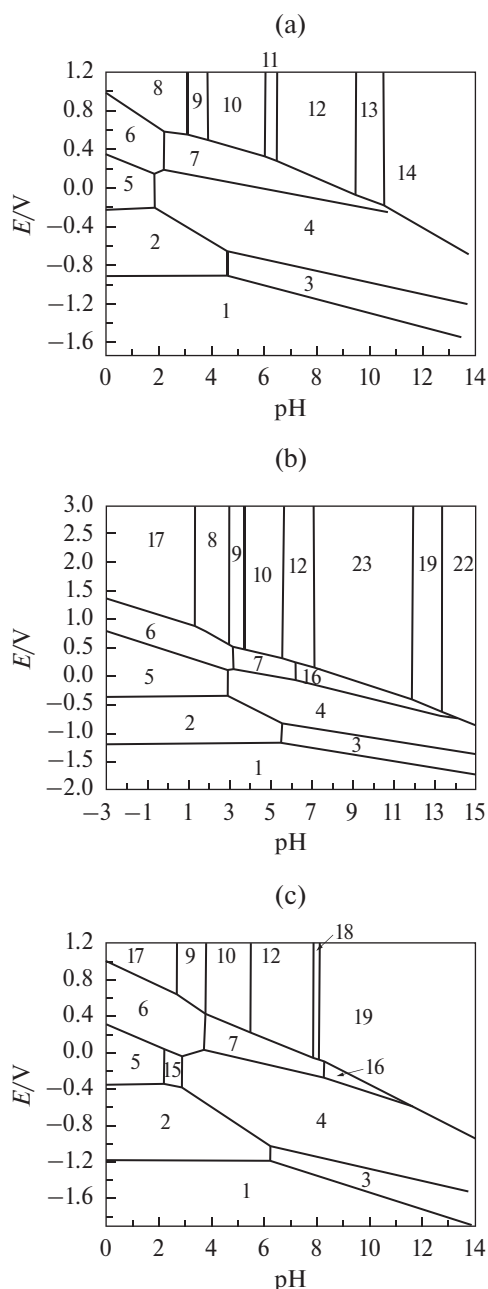


Рис. 10. Диаграммы Пурбэ для системы ванадий – вода при 298 К для различных концентраций ванадия, в моль/л [42, 43]: (a) 10^{-1} ; (b) 10^{-2} ; (c) 10^{-3} ; (d) 10^{-5} ; (e) 10^{-6} . 1 – V; 2 – V^{2+} ; 3 – $VO_{(ТВ)}^+$; 4 – $V_2O_3_{(ТВ)}$; 5 – V^{3+} ; 6 – VO^{2+} ; 7 – $V_2O_4_{(ТВ)}$; 8 – $V_2O_5_{(ТВ)}$; 9 – $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$; 10 – $HV_{10}O_{28}^{5-}$; 11 – $V_{10}O_{28}^{6-}$; 12 – $V_4O_{12}^{4-}$; 13 – $V_4O_{13}^{6-}$; 14 – $V_2O_7^{4-}$; 15 – VOH^{2+} ; 16 – $HV_2O_5^-$; 17 – VO_2^+ ; 18 – $H_2VO_4^-$; 19 – HVO_4^{2-} ; 20 – VOH^+ ; 21 – VO^+ ; 22 – VO_4^{3-} ; 23 – $HV_2O_7^{3-}$.

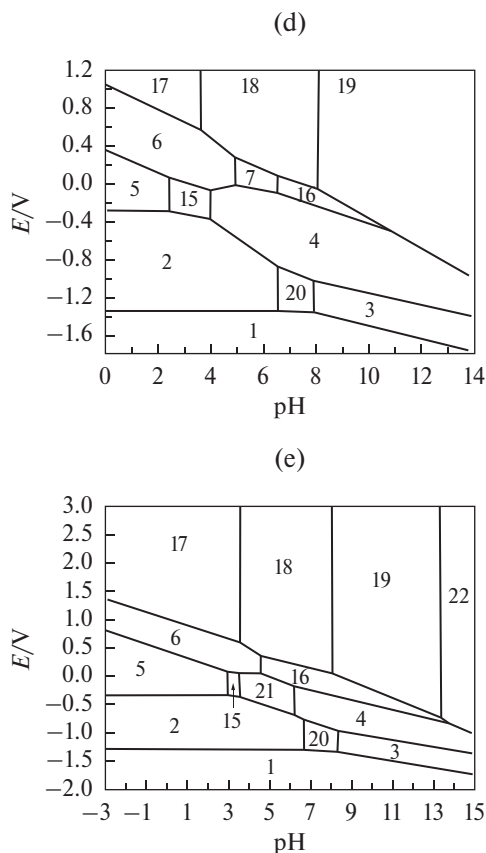


Рис. 10 (продолжение). Диаграммы Пурбэ для системы ванадий – вода при 298 К для различных концентраций ванадия, в моль/л [42, 43]: (a) 10^{-1} ; (b) 10^{-2} ; (c) 10^{-3} ; (d) 10^{-5} ; (e) 10^{-6}

Ионные формы ванадия в водных растворах сильно зависят от его концентрации [42, 43]. Из рис. 10 видно, что при снижении концентрации ванадия на диаграммах с более низкой концентрацией исчезают полинуклиарные формы $V_2O_{4(ТВ)}$, $V_2O_{5(ТВ)}$, $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$, $HV_{10}O_{28}^{5-}$, $V_4O_{12}^{4-}$ и $HV_2O_7^{3-}$, заменяясь мономерными катионами VOH^+ , VO^+ и VOH^{2+} . Таким образом, при низких концентрациях (например, в природных водах) ванадий преимущественно существует в мономерных катионных формах, при более высоких – образуются поливанадаты. Диаграмма зависимости ионных форм ванадия от его концентрации и pH представлена на рис. 11.

В технологии переработки ванадийсодержащего сырья в процессах гидролитического осаждения металлов обычно образуются сернокислые растворы, при этом сульфат-ионы могут участвовать в образовании новых ионных форм [46–53].

Ванадий способен образовывать комплексные анионы в растворах сложного состава (смесях неорганических кислот и их солей). Это обусловлено склонностью перванадил-иона к обмену воды или OH-ионов гидратной сферы на другие лиганды [50]:

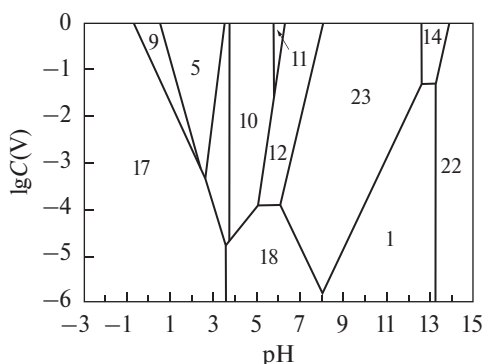
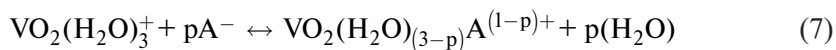
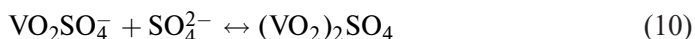
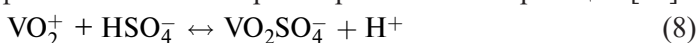


Рис. 11. Диаграмма $\lg C_{\text{V}}-\text{pH}$ для системы $\text{V(V)}-\text{H}_2\text{O}$ при 298 К [42]: 5 – V^{3+} ; 9 – $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$; 10 – $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{3-}$; 11 – $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$; 12 – $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$; 14 – $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$; 17 – VO_2^+ ; 18 – H_2VO_4^- ; 19 – HVO_4^{2-} ; 22 – VO_4^{3-} ; 23 – $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$



В присутствии сульфат-ионов в кислых растворах возможны реакции [49]:



константы равновесия реакций, по результатам [49], составляют 0.74 и 9.32 для (8) и (9) соответственно, а для (10) настолько мала, что образование последнего комплекса можно пренебречь.

Авторы [50] получили схожие результаты. Показано, что при $\text{pH} \sim 1$ сульфат- и гидросульфат ионы образуют комплексы с перванадил катионом в соотношении 1:1. Причем VO_2HSO_4 полностью диссоциирован в растворе и ведет себя как сильная кислота. Рассчитанные значения константы равновесия реакции (19.2–21.1) сравнимы с полученными в работе [49].

Уточненные данные по ионному состоянию ванадия в сульфатных средах и концентрированных сернокислых растворах описаны в работах [42, 47, 51, 52, 54]. На рис. 12 представлены диаграммы Пурбэ для системы $\text{V-S-H}_2\text{O}$ при 298 К и активностях серной кислоты, равной единице, а ванадия 10^{-2} и 10^{-6} для (а) и (б) соответственно.

Из рис. 12 видно, что при $\text{pH} 0-5$ наблюдаются области существования сульфатов ванадия, причем для ванадил сульфата $\text{VOSO}_4(\text{водн})$ область pH шире, чем для сульфатов трех- и пентавалентного ванадия. При снижении активности ванадия до 10^{-6} области существования $\text{V}_2\text{O}_3(\text{тв})$ и $\text{VO}_{\text{тв}}$ уменьшаются, а области существования $\text{V}_2\text{O}_5(\text{тв})$ и $\text{V}_2\text{O}_4(\text{тв})$ перекрываются областями $\text{VOSO}_4(\text{водн})$, HV_2O_5^- и VO_2SO_4^- (рис. 12, б). Из сравнения данных рис. 10 и 12 очевидно, что введение сульфата в систему приводит к заметному уменьшению областей существования твердой фазы и расширению области существования V^{3+} , VO_2^+ , VO_2^+ , которые образуют с сульфат- и гидросульфат-ионами комплексные частицы VSO_4^+ , $\text{VOSO}_4(\text{водн})$ и в области $\text{pH} 0-5$ [42]. На ионное состояние ванадия также заметно влияет его концентрация в сульфатном растворе (рис. 13).

Как видно из рис. 13, а–с, области существования сульфатов ванадия примы-

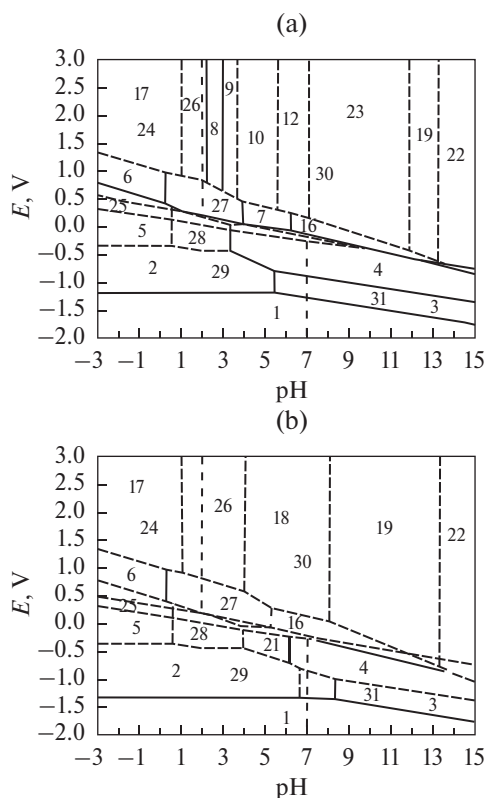


Рис. 12. Диаграммы Пурбэ для системы V-S-H₂O при 298 К и концентрациях ванадия [42]:
 (a) 10^{-2} ; (b) 10^{-6} . $C(\text{SO}_4^{2-}) = 1.0$ моль/л; 1 – V; 2 – V^{2+} ; 3 – $\text{VO}_{(\text{тв})}$; 4 – $\text{V}_2\text{O}_{3(\text{тв})}$; 5 – V^{3+} ; 6 – VO^{2+} ;
 7 – $\text{V}_2\text{O}_{4(\text{тв})}$; 8 – $\text{V}_2\text{O}_{5(\text{тв})}$; 9 – $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$; 10 – $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{3-}$; 12 – $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$; 16 – HV_2O_5^- ; 17 – VO_2^+ ;
 18 – HV_2O_4^- ; 19 – $\text{HV}_2\text{O}_4^{2-}$; 21 – VO^+ ; 22 – VO_3^{2-} ; 23 – $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$; 24 – HSO_4^- ; 25 – S;
 26 – VO_2SO_4^- ; 27 – VOSO_4 ; 28 – VSO_4^+ ; 29 – H_2S ; 30 – SO_4^{2-} ; 31 – HS^-

кают к областям устойчивости оксидов, при этом при снижении концентрации ванадия в растворе расширяется область значений pH, при которых ванадий находится в растворимых формах. Ванадий в более высоких степенях окисления (особенно V^{5+}) более чувствителен к изменению концентрации. Из рис. 13, а–с также видно, что поливанадаты, образующиеся при высоких концентрациях ванадия ($>10^{-2}$), разлагаются при более низких его активностях ($<10^{-5}$), что подтверждается исчезновением на диаграммах $\text{V}_4\text{O}_9^{3-}$, $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$, $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$, $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$, $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ [42].

Из рис. 13, а–с очевидно также, что области существования сульфатных форм ванадия уменьшаются при снижении концентрации серы (сульфат- и гидросульфат-ионов). Следует заметить, что фракция перванадил сульфата VO_2SO_4^- (рис. 13, а), как и VO_2^+ в отсутствии сульфат-ионов (рис. 10), увеличивается с уменьшением концентрации ванадия в системе, что связано с образованием моно-комплексов из поливанадатов [42].

Соотношение ионных форм ванадия заметно зависит от солевого состава раствора. В [47] показано, что с ростом концентрации Na_2SO_4 с 0 до 10^{-1} моль/л образование полимерных анионных форм увеличивается и сдвигается в более

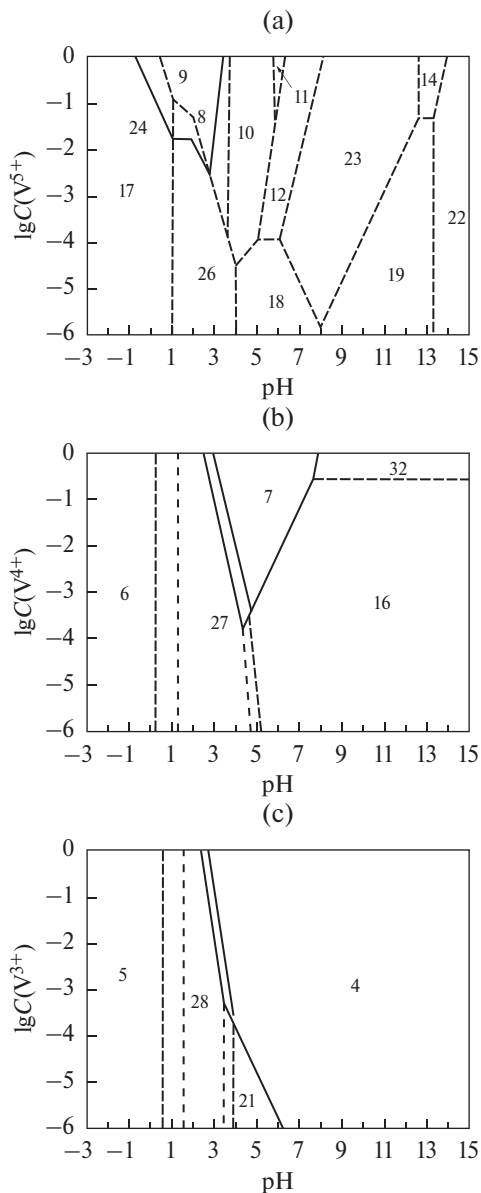


Рис. 13. Диаграммы ионного состояния ванадия различных степеней окисления в системе V-S-H₂O при 298 К в зависимости от его концентрации и pH [42]: (а) – V(V); (б) – V(IV); (с) – V(III). $C(\text{SO}_4^{2-})$, в моль/л: 1.0 (короткий пунктир) и 0.1 (длинный пунктир); 4 – $\text{V}_2\text{O}_3(\text{тв})$; 5 – V^{3+} ; 6 – VO^{2+} ; 7 – $\text{V}_2\text{O}_4(\text{тв})$; 8 – $\text{V}_2\text{O}_5(\text{тв})$; 9 – $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$; 10 – $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$; 11 – $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$; 12 – $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$; 14 – $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$; 16 – HV_2O_5 ; 17 – VO_2^+ ; 18 – H_2VO_4^- ; 19 – HVO_4^{2-} ; 21 – VO^+ ; 22 – VO_4^{3-} ; 23 – $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$; 26 – VO_2SO_4^- ; 27 – VOSO_4 ; 28 – VSO_4^+

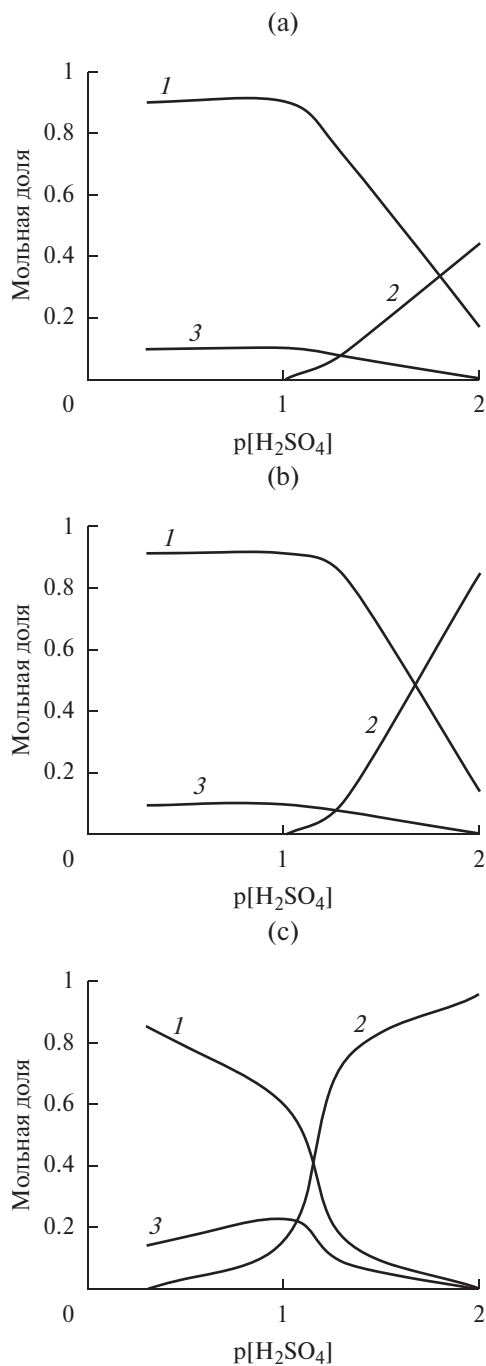


Рис. 14. Влияние концентрации H_2SO_4 и Na_2SO_4 на ионное состояние ванадия(V) в кислых растворах при различном ионном фоне [47], $C(Na_2SO_4)$, в моль/л: (а) 0; (б) 10^{-2} ; (в) 10^{-1} ; $C(V) = 0.05$ моль/л; 1 – $V_2SO_4^-$; 2 – $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$; 3 – VO_2^+

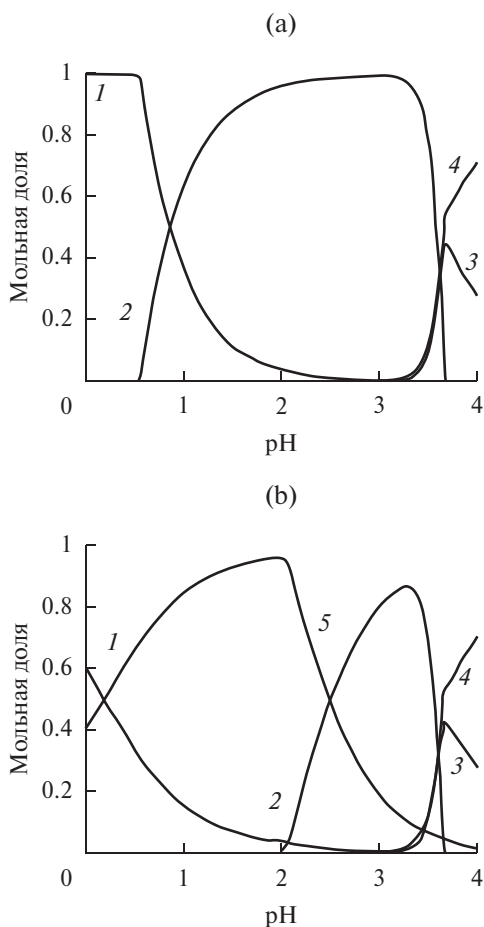


Рис. 15. Диаграмма зависимости ионных форм ванадия(V) от pH [52]. $C(V) = 0.05$ моль/л, (а) в не комплексообразующей среде (1 моль/л ClO_4^-); (б) в сульфатной среде (1 моль/л SO_4^{2-}).
1 – VO_2^+ ; 2 – $\text{V}_2\text{O}_{5(\text{тв})}$; 3 – $\text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})_2^{4-}$; 4 – $\text{V}_{10}\text{O}_{27}\text{OH}^{5-}$; 5 – VO_2SO_4^-

кислую область (рис. 14).

В отличие от [47], по результатам расчета на программном комплексе Medusa (KTH University, Швеция) [52] не было установлено образования полимерных форм в кислых сульфатных растворах схожего состава (0.05 моль/л V(V) + + 1 моль/л SO_4^{2-}) при $\text{pH} < 3$ (рис. 15).

Тем не менее очевидно, что ванадий в кислых сульфатных средах в пределах $\text{pH} \sim 0\text{--}2$ существует преимущественно в виде анионных комплексов. Из рис. 15 следует, что даже при $\text{pH} 0$ (1 N H_2SO_4) ~40% ванадия(V) может находиться в анионной форме (VO_2SO_4^-).

Химия ванадия в высококонцентрированных кислых сульфатных растворах изучена достаточно подробно за счет исследования возможности использования данной системы в качестве проточного редокс-аккумулятора (Vanadium Redox Flow Battery, VFB или VRB) [51, 55–60].

По данным ЯМР, в сильно кислых растворах структурной единицей вана-

дия(V) является гидратированный ион $\text{cis-}[\text{VO}_2(\text{OH}_2)_4]^+$ [61]. В концентрированной H_2SO_4 обнаружены резонансные сдвиги, свидетельствующие в пользу образования димеров $[\text{V}_2\text{O}_3]^{4+}$, по-видимому, в составе комплексных анионов $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{SO}_4)_n]^{(2n-2)-}$ [61].

Авторами [62] физико-химическими методами определены димерные нейтральные и анионные формы $\text{V}_2\text{O}_3(\text{HSO}_4)_4$ и $\text{V}_2\text{O}_3(\text{HSO}_4)_5$ в 100% H_2SO_4 и олеуме. В работе [63] в концентрированной 13–16 моль/л H_2SO_4 обнаружены димерные структуры с кислородным мостиком нелинейного строения. Показано, что при увеличении концентрации ванадия и температуры возможна полимеризация с образованием растворимых полимерных форм типа



В [51] изучены ЯМР-спектры растворов V(V) в интервале концентраций H_2SO_4 4–7 моль/л при концентрациях 0.3–3 моль/л ванадия и до 5 моль/л общего сульфата. Установлено минимум 5 ионных форм ванадия, отличных от VO_2^+ , в концентрированных кислых сульфатных системах. При более низких концентрациях V(V) и сульфатов до 4 моль/л образуются сульфат-анионы VO_2SO_4^- . Повышение концентрации металла при том же ионном фоне приводит к полимеризации с образованием димерных форм $\text{V}_2\text{O}_3^{4+}$ и $\text{V}_2\text{O}_4^{2+}$, бидентантно связанных с сульфат-анионами $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ в 6-координированном окружении ванадия с нарушенной симметрией. Возможная структура димеров представлена на рис. 16. При высокой концентрации сульфата преобладающей формой является $\text{V}_2\text{O}_3^{4+}$.

Взаимодействие SO_4^{2-} и HSO_4^- с центральным атомом V(V) и внешнесферными ионами (H_3O^+ , HSO_4^- , H_2O) является причиной нарушения структуры комплексов и образования смешанных сополимерных форм, которые являются причиной повышения вязкости растворов при концентрации ванадия >2 моль/л и концентрации сульфата 5 моль/л.

Дальнейшее повышение концентрации сульфата приводит к образованию комплексов с координированными сульфатными группами, демонстрирующими меньшее нарушение симметрии с образованием более стабильных анионных форм $\text{VO}_2(\text{HSO}_4)_2^-$ и $\text{VO}_2(\text{SO}_4)_3^{3-}$.

Повышение концентрации V(V) до 1.5 моль/л при постоянной концентрации сульфатов приводит к образованию анионной формы VO_3^- , которая при концентрации сульфата выше 6 моль/л переходит в VO_2^+ с образованием комплексных

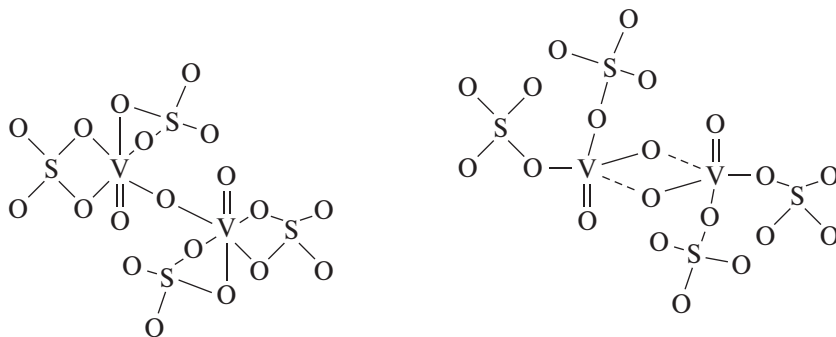
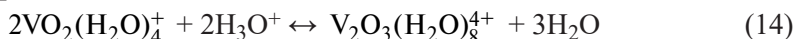


Рис. 16. Предполагаемая структура димерных форм ванадия(V) в 4–8 моль/л H_2SO_4 [51]

сульфатных форм и их полимерных комплексов [51]:



В [64] на основе изучения спектров ЭПС установлено образование диоксо-катионов ванадия при кислотности 1–7 моль/л H_2SO_4 . При $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4) > 7$ моль/л в спектрах наблюдается резкое повышение коэффициентов молярного поглощения как с увеличением концентрации кислоты, так и ванадия(V). Путем программной обработки данных в этих условиях равновесие предложено описывать следующим выражением [64]:



Ионное состояние ванадия(V) в солянокислых растворах изучалось в работах [64, 65]. Спектрофотометрические исследования показали, что при малых концентрациях ванадия ($\sim 10^{-4}$) образующиеся формы ванадия(V) зависят от ионной силы раствора, и при $I < 9$ моль/л в широком диапазоне концентраций хлорид-ионов образуются моноядерные комплексы типа VO_2An (An – анион неорганической кислоты, в частности Cl^-). При высокой ионной силе раствора ($I > 10$ моль/л) возможно образование моно- и полиядерных форм, содержащих оксо- и диоксокатионы ванадия(V), $\text{H}_x\text{VOCl}_n^{(3+x-n)}$ и $\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_3\text{Cl}_n^{(4+x-n)}$. Распределение ионных форм в зависимости от концентрации HCl представлен на рис. 17.

Как видно из рис. 17, комплексные формы, включающие группу VO^{3+} , появляются при концентрации HCl более 6.0 моль/л, когда величина $\gamma_{\pm\text{HCl}}$ достигает 6; при 10.0 моль/л HCl и $\gamma_{\pm\text{HCl}} = 25$ весь ванадий(V) связан в оксохлоридные комплексы. Однако протонированные формы HVOCl_4 и H_2VOCl_5 в заметных количествах появляются только концентрации < 8.0 моль/л HCl . Установлено, что даже в сильноокислой области ванадий(V) при низкой его концентрации существует в виде мономерных $\text{VOCl}_n^{(3-n)-}$ и не образует димерных форм. Возможность образования димерных форм типа $\text{V}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_{(8-n)}\text{Cl}_n^{(4-n)+}$ показана только для более концентрированных

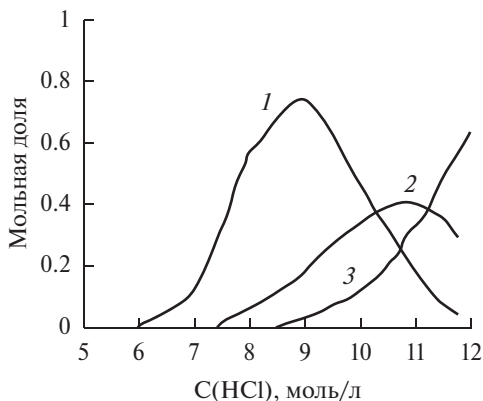


Рис. 17. Влияние концентрации HCl в водной фазе на ионные формы ванадия (V) в солянокислых растворах [64]: 1 – VOCl_3 ; 2 – HVOCl_4 ; 3 – H_2VOCl_5 . $\text{C}(\text{V})_{\text{исх}} \sim 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л

растворов ванадия(V) ($C_V > 0.015$ моль/л) с высокой ионной силой при температуре 0 °С (в системе V(V)-HCl-LiCl-H₂O при $I = 11.0$ моль/л) [64]. При концентрациях ванадия $\sim 10^{-2}$ – 10^{-1} (0.03–0.1) моль/л в растворах с концентрацией HCl 0.1–11 моль/л и/или высокой ионной силой ($I = 11$) методами ЯМР-, КР- и ИК-спектроскопии установлено образование комплексных хлоридных форм $VO_2Cl_4^{3-}$ при $C(HCl) < 8.6$ моль/л (или < 1 моль/л при $I = 11$), и $[VOCl_4]$ при более высоких кислотностях растворов.

Таким образом, ионные формы ванадия(V) в кислых сульфатных и хлоридных растворах находятся в динамическом равновесии в зависимости от концентрации металла, ионного фона и кислотности системы.

Экстракция ванадия в виде гетерополианионов

Помимо мономерных и изополи-анионов, ванадий может входить в состав гетерополианионов (ГПА), представляющих собой полиядерные комплексные ионы, основой которых являются атомы ряда переходных металлов (Mo, W, V, Nb, Ta и др.) и неметаллов (Si, As, B, P и др.) в высшей степени окисления и атомы кислорода [66].

ГПА входят в состав неорганических кластерных гетерополисоединений (ГПС), в иностранной литературе встречающихся под названием полиоксометаллаты (ПОМ), в виде гетерополикислот (ГПК) или их солей. В соответствии с их ионным состоянием, некоторые ГПС способны селективно и количественно экстрагироваться из растворов нейтральными кислородсодержащими экстрагентами, включая ВЖС (см. главу 4), что нашло применение, в частности, в аналитической химии ванадия [67].

Например, широкое распространение получил экстракционно-фотометрический метод определения ванадия по окраске фосфорновольфрамванадиевого ГПА [68]. Данное соединение образуется в растворах минеральных кислот (H_2SO_4 , HNO_3) с концентрацией до 2.4 N при соотношении $[H_3PO_4]:[Na_2WO_4]$ от 3:1 до 20:1 и содержании вольфрамата натрия 0.01–0.1 моль/л. Для отделения этого ГПС от мешающих примесей используют экстракцию изобутанолом (ИБС) или ГКЛ1 [68, 69]. Данным методом ванадий определяют в минералах, сталях, шлаках, соединениях ванадия, феррохроме, ферротитане, феррофосфоре, алюминии и титане; фосфорно-вольфраматным методом возможно определить 0.001–3% V в присутствии больших количеств Cr, Al, Ti, Co, Fe и Mo [68].

В составе фосформolibденванадиевой кислоты ванадий может быть выделен из 0.5–1.0 N H_2SO_4 , HNO_3 или $HClO_4$ экстракцией бутанолом БС, пентанолом АС или 2-метилбутанолом-1 ИАС или смесью БС с хлороформом (1:4) с последующим его атомно-абсорбционным определением [68].

Способность ВЖС селективно экстрагировать ванадий(V) и ванадийсодержащие ГПК ВЖС C4-C7 и 83 об.% 2ЭГ в керосине использовали для аналитических целей выделения ванадия из растворов сложного состава [17, 22, 68, 69].

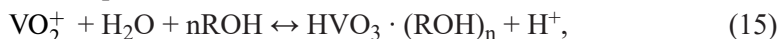
Также экстракцию ВЖС применяли при изучении ионного состояния ванадия в растворах различной кислотности [49, 50, 70, 71].

Благодаря большому разнообразию ионных форм ванадия в растворах, в отличие от большинства элементов, возможна его экстракция ВЖС из растворов широкого диапазона кислотности: как из слабокислых, так и из концентрированных по минеральной кислоте.

Экстракция ванадия(V) из сернокислых растворов

Так, еще в середине 60-х гг. прошлого века отечественными авторами [72–74]

была показана возможность эффективной экстракции ванадия(V) из слабокислых сульфатных растворов технической смесью вторичных ВЖС (ВВЖС) на основе спиртов фракции С13 и выше, содержащей 71% одноатомных спиртов, 13.8% гликолей, 7.5% кетонов и 4.3% кетоспиртов. Установлено, что экстракция ванадия(V) из кислых сульфатных растворов возрастает с увеличением длины цепи ВЖС и повышением температуры до 60 °С. Экстракция ванадия в слабокислой области (1.5–5.0 г/л H_2SO_4) количественная, с ростом концентрации H_2SO_4 от 1.5 до 150 г/л снижается. Для описания механизма экстракции ванадия(V) в слабокислой области предложена схема [74]:



согласно которой очевидна причина снижения экстракции ванадия с увеличением кислотности водной фазы.

Опробование ВЖС С1315, С1619 и С1219 [73] и смеси ВВЖС С1519 [74] для выделения ванадия из слабокислых растворов переработки ванадийсодержащих шлаков (сточных вод, содержащих 3–5 г/л свободной H_2SO_4 и не менее 0.3 г/л V, а также растворов выщелачивания подобного состава) показало возможность его отделения от меди, железа, алюминия, титана, фосфатов и силикатов при незначительной соэкстракции Mn^{2+} (11%), Ca^{2+} (9%) и Mg^{2+} (4%). При экстракции смесями первичных ВЖС [73] достигается извлечение ванадия из технологических растворов >95% при О:В = 1:(1–2) и 60 °С за одну ступень. Для реэкстракции возможно использование 3% аммиака или 1–3 моль/л HCl [73, 74].

Со смесью ВВЖС С1519 проводили укрупненные испытания экстракции ванадия из сточных вод, состава, г/л: 0.306 V_2O_5 , 15 SO_4^{2-} , 0.35 Cl, 2.2 Na, 0.83 K, 0.05 P_2O_5 , 0.18 SiO_2 , 4.86 (0.05 моль/л) H_2SO_4 . Установлено, что в результате противоточной экстракции на трех ступенях при О:В = 1:3 и 60 °С возможно извлечение более 90% ванадия из производственных растворов. С целью получения насыщенных реэкстрактов извлечение из экстракта проводили 5% NH_4OH при О:В = 10:1 и повышенной температуре 60 °С. В результате были получены растворы с содержанием до 16.5 г/л ванадия. Кроме того, реэкстракт содержал небольшое количество хлопьевидных гидратных осадков коричневого цвета, преимущественно содержащих $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с примесями кремния, марганца титана и ванадия. После переработки 764 л промышленных растворов было получено более 10 л реэкстракта, содержащего взвесь гидратов. Установлено, что примеси переходят в реэкстракт преимущественно путем уноса водной фазы в процессе экстракции-реэкстракции. Примеси в растворенном и коллоидном виде нельзя отделить фильтрацией, они соосаждаются с метаванадатом аммония. Для очистки получаемого продукта проводили перекристаллизацию. Показано, что гидролитическое переосаждение позволяет существенно снизить содержание примесей, особенно кремния. Полученный после перекристаллизации и прокаливания при 500 °С осадок содержал, в %: 99.95 V_2O_3 , 0.013 Na, 0.001 K, 0.01 Si, 0.005 Fe, 0.0015 Ti, 0.001 Mn, 0.001 Cr.

В работе [75] изучена экстракция ванадия(V) индивидуальными ВЖС С4–С12 нормального строения из концентрированных кислых растворов (1–12 моль/л H_2SO_4). В данной области кислотности получены отличные от [72] результаты, что, вероятно, связано с экстракцией ванадия в другой форме из более концентрированных по кислоте растворов. При экстракции из 2–8 моль/л H_2SO_4 экстракционная способность спиртов возрастала в ряду:

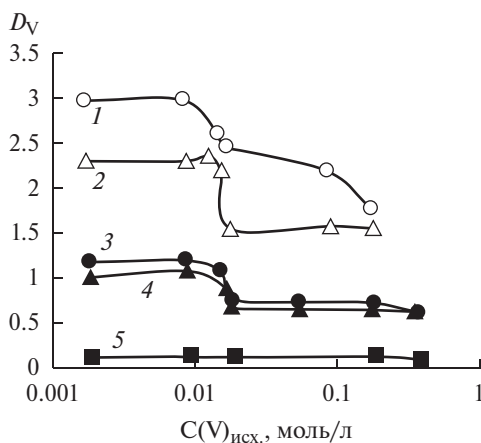


Рис. 18. Влияние концентрации ванадия(V) на экстракцию ВЖС С4-С8 из растворов H_2SO_4 [75]: 1, $\circ$ – ОКЛ1, $C(H_2SO_4)_{исх} = 7.1$ моль/л; 2, Δ – АС, $C(H_2SO_4)_{исх} = 7.1$ моль/л; 3, $\bullet$ – ОКЛ1, $C(H_2SO_4)_{исх} = 5.9$ моль/л; 4, $\blacktriangle$ – АС, $C(H_2SO_4)_{исх} = 5.9$ моль/л; 5, $\blacksquare$ – БС, $C(H_2SO_4)_{исх} = 3.2$ моль/л

Додециловый спирт (ДДС) < ОКЛ1 < АС < бутиловый спирт (БС) < третичный БС.

Установлено, что из-за высокой растворимости ВЖС С4-С5 в сильноокислых растворах (вплоть до полного смешивания), экстракция из растворов с концентрацией H_2SO_4 более 8 моль/л возможна только ВЖС, содержащими более 5 атомов углерода в цепи [4, 76]. Поэтому в широком диапазоне кислотности (2–10 моль/л H_2SO_4) изучена только экстракция ванадия ОКЛ1. Установлено, что в этом случае зависимость коэффициентов распределения ванадия от концентрации H_2SO_4 проходит через максимум при 8 моль/л H_2SO_4 .

Исследование влияния концентрации V(V) в интервале 0.001–1.0 моль/л на экстракцию ВЖС С4-С8 из кислых 6–7 моль/л растворов H_2SO_4 показало во всех случаях заметное снижение экстракции при ~0.02 моль/л (1 г/л) ванадия (рис. 18), что связано с началом образования полимерных (сначала димерных) форм. При концентрации металла >0.1 моль/л (~5 г/л), по-видимому, образуются комплексы с большей степенью полимеризации, хуже экстрагируемые длинноцепочечными ВЖС ($\geq C8$).

С целью изучения механизма экстракции ванадия(V) из достаточно концентрированных кислых растворов (6–7 моль/л H_2SO_4) методом сдвига равновесия установлены сольватные числа при экстракции АС и ОКЛ1, которые оказались равными единице. Изучение спектров поглощения экстрактов на основе БС и ОКЛ1 из растворов, содержащих 1.2 и 5.0 моль/л H_2SO_4 и 10^{-3} – 10^{-2} моль/л V(V), показало наличие интенсивной полосы в области 340–360 нм с гипохромным сдвигом $\lambda_{max} = 370$ нм, относящейся к ванадил-катиону (при концентрации ванадия в экстракте $\sim 10^{-4}$ моль/л и $C(H_2SO_4)_{орг} \sim 10^{-2}$ моль/л). Повышение концентрации ванадия в экстрактах при $C(H_2SO_4)_{орг} \sim 10^{-2}$ – 10^{-1} моль/л ведет к снижению интенсивности и размытию структуры полосы ванадил-иона, соответствующему образованию полимерных форм в органической фазе.

На основе полученных данных для экстракции ванадия(V) из концентрированных сернокислых спиртами предложена схема [75]:



Однако отмечено, что процесс не может быть достоверно описан одним уравнением при концентрации металла в водной фазе более 10^{-2} моль/л, поскольку в таком случае в органическую фазу переходят полимерные формы, чем можно объяснить значительное снижение экстракции ванадия(V) с ростом его концентрации.

Поскольку строение ВЖС (изомеризация углеводородной цепи, положение ОН-группы) заметно влияет на их экстракционную способность, нами была изучена экстракция ванадия(V) из кислых сред изомерами ОКЛ в зависимости от строения [76–79].

Получены данные по влиянию температуры на экстракцию ванадия(V) изомерами ОКЛ из слабокислых и концентрированных растворов H_2SO_4 (табл. 13). Установлено, что характер влияния температуры на процесс изменяется при переходе от слабокислых к более концентрированным растворам H_2SO_4 .

Таблица 13. Влияние температуры на экстракцию ванадия(V) изомерами ОКЛ из сернокислых растворов [77, 79]. $C(\text{V})_{\text{исх}} = 0.5$ г/л, О:В = 1:1, $\tau = 10$ мин

Коэффициент распределения, D_V							
Кислотность	pH2.50					7 моль/л H_2SO_4	
Т, °С Экстрагент	20	30	40	50	60	25	60
ОКЛ1	0.08	0.31	0.56	1.20	1.66	3.62	1.25
ОКЛ2	0.42	0.85	3.16	15.9	103.9	3.17	1.72
2ЭГ	0.09	0.30	1.09	2.48	10.0	1.17	0.01

Как видно из таблицы, при экстракции из слабокислого раствора (pH 2.5) с увеличением температуры коэффициенты распределения ванадия(V) заметно возрастают, процесс является эндотермическим. Поскольку ванадий(V) при низкой кислотности в растворе способен образовывать полимерные формы, последнее, вероятно, связано с их деполимеризацией при повышении температуры, способствующей переходу мономерных форм в органическую фазу. Таким образом, экстракцию ванадия(V) из слабокислых растворов целесообразно проводить при максимальной температуре, не превышающей температуру вспышки экстрагента ($T \sim 60$ °С для ОКЛ).

При извлечении ванадия(V) из более концентрированных растворов H_2SO_4 наблюдается типичная для экстракции ВЖС зависимость, в соответствии с которой происходит снижение коэффициента распределения с ростом температуры [28, 80]. Следует отметить, что в данном случае в процессе экстракции наблюдается изменение цвета водной фазы с желтого на зеленый, что, по-видимому, связано с частичным восстановлением ванадия(V) в кислом растворе в присутствии спирта до хуже экстрагируемого ванадия(IV) [72, 81]. Очевидно, процесс восстановления интенсифицируется при повышении температуры и зависит от строения спирта. Как видно из таблицы 13, при 60 °С экстракция ванадия(V)

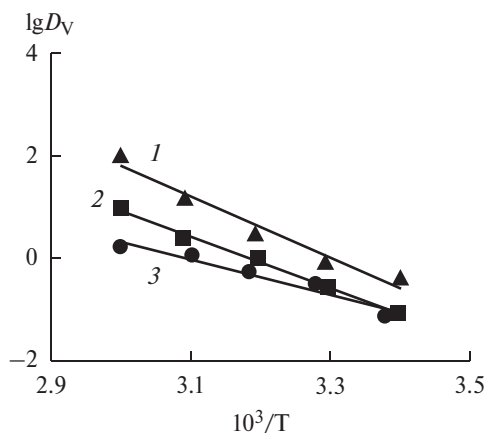


Рис. 19. Влияние температуры на экстракцию ванадия(V) изомерами ОКЛ из слабокислых сульфатных растворов [77,79]: 1, $\blacktriangle$ – ОКЛ2; 2, $\blacksquare$ – 2ЭГ; 3, $\bullet$ – ОКЛ1. $C(V)_{исх} = 0.5$ г/л, pH 2.5, O:B = 1:1, $\tau = 10$ мин, $T = 25\text{--}60^\circ\text{C}$

спиртом разветвленного строения (2ЭГ) из 7 моль/л H_2SO_4 подавляется практически полностью. Таким образом, из концентрированных растворов H_2SO_4 экстракцию ванадия(V) рекомендовано проводить при комнатной температуре с использованием ВЖС нормального строения.

Из температурной зависимости $DV\text{-}1/T$ (рис. 19) были оценены значения термодинамических характеристик процесса экстракции в слабокислых сульфатных растворах [29]. Из полученных термодинамических характеристик процесса согласно [82] были вычислены кажущиеся энергия Гиббса и константа экстракции. Полученные результаты представлены в табл. 14.

Обработка результатов методом наименьших квадратов дала следующие уравнения зависимости для:

$$\text{ОКЛ1: } \lg D_V = -3.4549 \cdot 1000/T + 10.712, \text{ коэффициент корреляции } K = 0.95 \quad (17)$$

$$\text{ОКЛ2: } \lg D_V = -6.0024 \cdot 1000/T + 19.843, K = 0.96 \quad (18)$$

$$\text{2ЭГ: } \lg D_V = -4.9852 \cdot 1000/T + 15.912, K = 0.99 \quad (19)$$

Таблица 14. Термодинамические параметры экстракции ванадия(V) изомерами ОКЛ из слабокислых сульфатных растворов [77, 79]. $C(V)_{исх} = 0.5$ г/л, pH 2.5, O:B = 1:1, $\tau = 10$ мин

Экстрагент	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/(моль·К)	ΔG_{298} , кДж/моль
ОКЛ1	66.16	0.205	-2.11
ОКЛ2	114.95	0.380	-11.59
2ЭГ	95.47	0.305	-6.10

На рис. 20 представлены зависимости коэффициентов распределения ванадия от кислотности сернокислых растворов при экстракции изомерами ОКЛ.

Как видно из рис. 20, в слабокислой области существует максимум экстракции ванадия(V), лежащий в области pH $\sim 2.0\text{--}2.5$, связанный с изменением ионного состояния V(V) при различных pH. Данные рис. 21 на примере экстракции

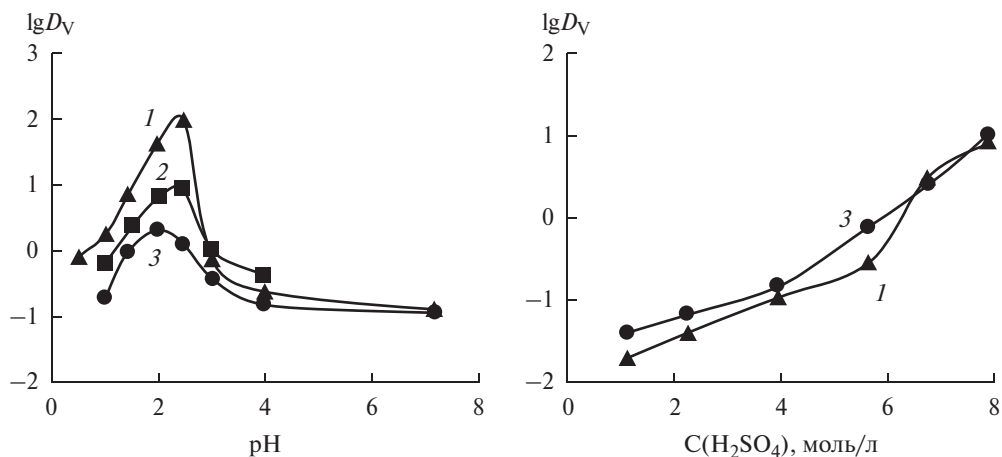


Рис. 20. Влияние кислотности водной фазы на экстракцию ванадия(V) изомерами ОКЛ из слабокислых (а) и концентрированных растворов H_2SO_4 [77, 79]: 1, $\blacktriangle$ – ОКЛ2; 2, $\blacksquare$ – 2ЭГ; 3, $\bullet$ – ОКЛ1. $C(V)_{исх} = 0.5$ г/л, О:В = 1:1, $\tau = 10$ мин, (а) $T = 60^\circ C$, (б) $T = 25^\circ C$

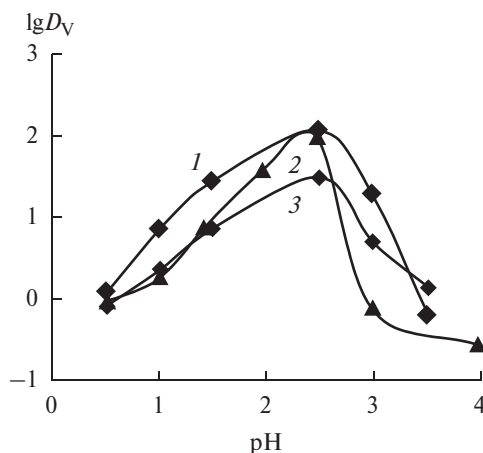


Рис. 21. Влияние природы минеральной кислоты и pH на экстракцию ванадия(V) из слабокислых растворов ОКЛ2 [77, 79]: 1, $\blacksquare$ – NO_3^- ; 2, $\blacktriangle$ – SO_4^{2-} ; 3, $\blacklozenge$ – Cl^- . $C(V)_{исх} = 0.5$ г/л, О:В = 1:1, $\tau = 10$ мин, $T = 60^\circ C$

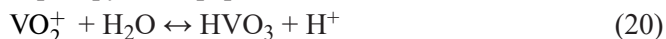
ванадия ОКЛ2 показывают, что наличие и положение указанного максимума мало зависит от природы минеральной кислоты, и согласуются с ранее полученными данными [50, 71]. При этом в зависимости от строения изомеры ВЖС С8 по экстракционной способности могут быть расположены в ряд:



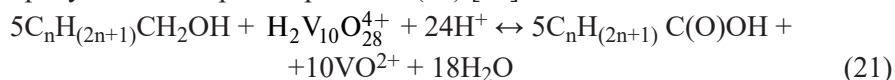
По-видимому, вторичный спирт и спирт разветвленного строения экстрагируют ванадий(V) несколько лучше за счет своей большей основности [27]. Негативным моментом использования ОКЛ1 является то, что ванадиевые экстракты на основе этого спирта являются неустойчивыми во времени. При выдержке в течение суток при комнатной температуре наблюдается выпадение бурозе-

ленного осадка, который методом ИК-спектроскопии был идентифицирован как $V_2O_4 \cdot nH_2O$ [83]. В остальных экстрактах выпадения осадков при стоянии в течение такого времени отмечено не было. Таким образом, для экстракции ванадия(V) из слабокислых растворов целесообразно использовать вторичный (ОКЛ2) или разветвленный (2ЭГ) спирты.

Экстракция ванадия(V) в слабокислой области протекает по сольватному механизму с извлечением в органическую фазу нейтрального сольватированного комплекса $HVO_3 \cdot nROH$ с эмиссией стехиометрических количеств протонов в процессе образования экстрагируемой формы [74, 77, 79]:



соответственно, с ростом pH равновесие сдвигается вправо, и эффективность экстракции возрастает (до $pH \leq 2.5$). Снижение экстракции V(V) при $pH > 2.5$ может быть обусловлено не только изменением ионной формы V(V) с началом образования поливанадатов [47], но и возможным восстановлением его до V(IV) в присутствии спирта по реакции (21) [40]:



При использовании технических смесей ВЖС, содержащих примеси непредельных углеводов, восстановление ванадия(V) может быть более существенным.

При экстракции ванадия(V) из более концентрированных сернокислых растворов (1–8 моль/л H_2SO_4) с ростом концентрации кислоты коэффициенты распределения заметно возрастают, при этом ОКЛ1 имеет лучшую или сравнимую с ОКЛ2 экстракционную способность (рис. 20). Поскольку экстракция ванадия(V) из водных растворов, имеющих $C(H_2SO_4) > 1$ моль/л и $C(V) \leq 10^{-2}$ моль/л, проходит по сольватному механизму, предложенному в [75], очевидно, что с увеличением концентрации H_2SO_4 равновесие сдвигается сторону образования сольватных комплексов, способствуя экстракции ванадия(V).

Для уточнения механизма экстракции ванадия(V) из слабокислых растворов ($pH \sim 0.5-4$) методом сдвига равновесия определено значение сольватного числа (n) при экстракции растворами ОКЛ2 в додекане. Полученное значение сольватного числа $n \approx 1$ свидетельствует об участии одной молекулы спирта в образовании экстрагируемого комплекса ванадия(V), что согласуется со схемой, предложенной в [74] (см. выше), согласно которой при образовании экстрагируемого комплекса высвобождается стехиометрическое количество ионов H^+ . Однако, в наших экспериментах pH не менялся или происходило незначительное подщелачивание рафинатов (табл. 15).

Таблица 15. Изменение значений pH после экстракции ванадия(V) изомерами ОКЛ из слабокислых сульфатных растворов [77, 79]. $C(V)_{исх} = 0.5$ г/л, О:В = 1:1, $\tau = 10$ мин, $T = 60^\circ C$

Исходный pH		1.00	1.42	2.00	2.47	3.00	3.97
pH равновесной водной фазы	ОКЛ1	1.03	1.42	1.94	2.59	3.77	4.62
	ОКЛ2	1.00	1.34	1.97	2.78	4.59	4.91
	2ЭГ	1.00	1.47	2.03	2.63	3.60	4.51

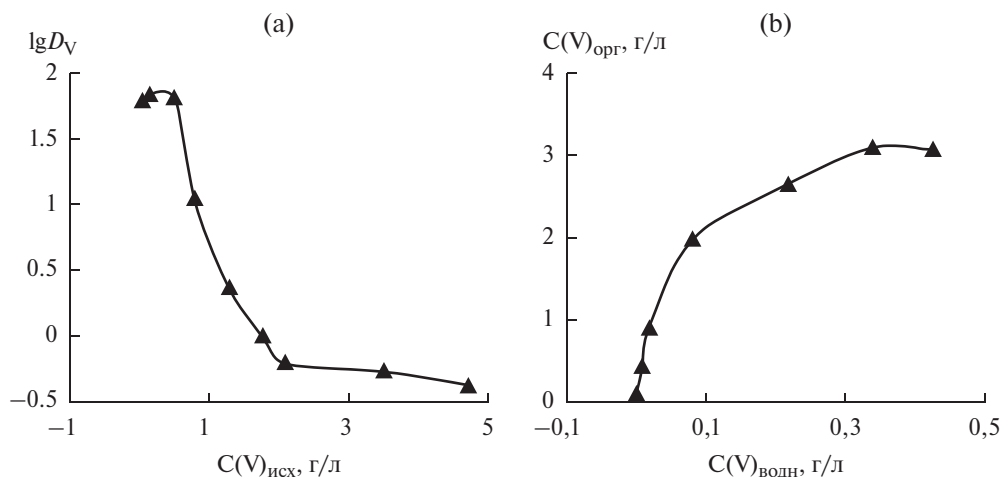
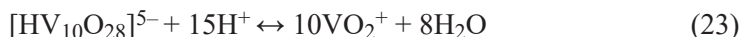
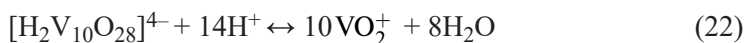


Рис. 22. Влияние концентрации ванадия(V) на его экстракцию (а) и изотерма экстракции ОКЛ2 из слабокислых сульфатных растворов [77, 79]: (а) $C(V)_{исх} = 0.1\text{--}4.8$ г/л ($\sim 10^{-3}\text{--}10^{-2}$ моль/л), О: В = 1:1; (б) $(V)_{исх} = 0.5$ г/л, О:В = 1:(1–10); pH2.5, $\tau = 10$ мин, $T = 60^\circ\text{C}$

Это можно объяснить исходя из предположения о деполимеризации полимерных форм ванадия(V), доминирующих при таких pH и концентрации ванадия $\geq 10^{-2}$ моль/л (см. рис. 11–13). В системе V(V)-H₂SO₄-H₂O в слабокислых растворах ванадий находится в равновесных моно- и полимерных формах: VO_2^+ , $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ (pH $\approx 2.0\text{--}3.0$) и $[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{5-}$ (pH $\approx 3.0\text{--}5.5$) [42]. Полимерные формы при нагревании, по-видимому, деполимеризуются с образованием мономерных VO_2^+ . При этом на процесс деполимеризации затрачиваются стехиометрические количества H^+ :



Изменение pH раствора после экстракции определяется совокупностью процессов деполимеризации и экстракции, и зависит от исходной концентрации ванадия(V) в системе. По-видимому, при рабочей концентрации ванадия(V) (~ 0.5 г/л) на деполимеризацию затрачивается примерно такое же количество ионов H^+ , какое выделяется при экстракции, что объясняет незначительное отклонение значений pH в сторону подщелачивания либо (реже) подкисления раствора после экстракции (см. табл. 15).

В пользу предложенного механизма свидетельствуют данные по влиянию концентрации ванадия(V) в исходном растворе на его экстракцию (рис. 22). Как видно из рисунка, при $C(V)_{исх}$ более 0.5 г/л (10^{-3} моль/л) наблюдается резкое снижение коэффициентов распределения ванадия, причем зависимость носит нелинейный характер. По-видимому, это связано с увеличением доли полимерных ионов в растворе, концентрация которых достигает максимума при $C(V) \sim 2$ г/л. Дальнейшее повышение содержания ванадия(V) в растворе незначительно влияет на его экстракцию. В соответствии с предложенным выше механизмом, рост концентрации полимерных форм ванадия(V) в растворе при деполимеризации должен приводить к подщелачиванию рафинатов.

Действительно, если при исходной концентрации ванадия в растворе 0.5 г/л рН рафината по сравнению с исходным раствором практически не менялось (рН 2.5), то при концентрации металла 3 г/л, не смотря на снижение коэффициента распределения, рН раствора после экстракции составил 3.54. Таким образом установлено, что процесс экстракции ванадия(V) ОКЛ2 из слабокислых растворов протекает с изменением ионной формы при переходе в фазу экстрагента.

На рис. 22 также представлена изотерма экстракции ванадия(V) ОКЛ2 из сульфатного раствора, полученная в оптимальных условиях (рН 2.5). Как видно из рисунка, несмотря на сравнительно высокие коэффициенты распределения ванадия(V), емкость ОКЛ2 по этому элементу в слабокислой области не велика и составляет немногим более 3 г/л. Однако использование избытка экстрагента и проведение многоступенчатой противоточной экстракции может позволить проводить глубокое извлечение ванадия из достаточно концентрированных его растворов [84].

При разработке экстракционного процесса извлечения ванадия(V) необходимо обеспечить регенерацию экстрагента с глубоким извлечением металла из экстракта. Поскольку водная реэкстракция оказалась малоэффективной (степень извлечения не превышала 6.7%), для этих целей были опробованы растворы H_2SO_4 , NH_4OH и H_2O_2 различных концентраций (табл. 16).

Таблица 16. Влияние природы и концентрации реэкстрагента на степень извлечения ванадия(V) из экстракта на основе ОКЛ2 [84]. $C(V)_{\text{орг}} = 0.5$ г/л, $O:B = 1:1$, $\tau = 10$ мин

Реэкстрагент	Концентрация, моль/л								
	0.2	0.3	0.5	0.9	1.0	1.2	1.5	2.0	3.0
NH_4OH	–	–	80.3	–	90.1	–	–	92.2	99.9
H_2SO_4	73.3	–	76.4	–	93.1	–	–	91.8	–
H_2O_2	–	92.2	–	99.9	86.2	86.2	99.9	–	–

Как видно из таблицы, наиболее эффективными для извлечения ванадия из экстракта являются растворы H_2O_2 и NH_4OH .

Предложенный экстрагент был опробован для экстракции ванадия из технологического раствора выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) марки СВД системы газоочистки АО «Кольская ГМК», содержащих г/л: 5.5–10 V, 6.2–6.5 Fe, 1.5–1.9 Al, 20–30 K; рН 0.9–1.0. Перед экстракцией проводили корректировку кислотности до рН 2 и обработку раствора окислителем (H_2O_2) для перевода ванадия в высшую степень окисления. Проведение двух ступеней экстракции при $O:B = 5:1$ позволило извлечь более 95.0% ванадия из раствора. Экстракт далее промывали подкисленным раствором с рН 2.5, после чего реэкстрагировали ванадий 3 моль/л NH_4OH . После упаривания реэкстракта осаждали метаванадат аммония, который затем прокаливали на воздухе при 480–500 °С. Полученный продукт соответствовал по содержанию примесей марке «ОСЧ» (табл. 17).

В результате проведенных исследований предложена экстракционная схема извлечения ванадия при переработке отработанных ванадиевых катализаторов (рис. 23) и получен патент на «Способ извлечения ванадия из кислых растворов» [85].

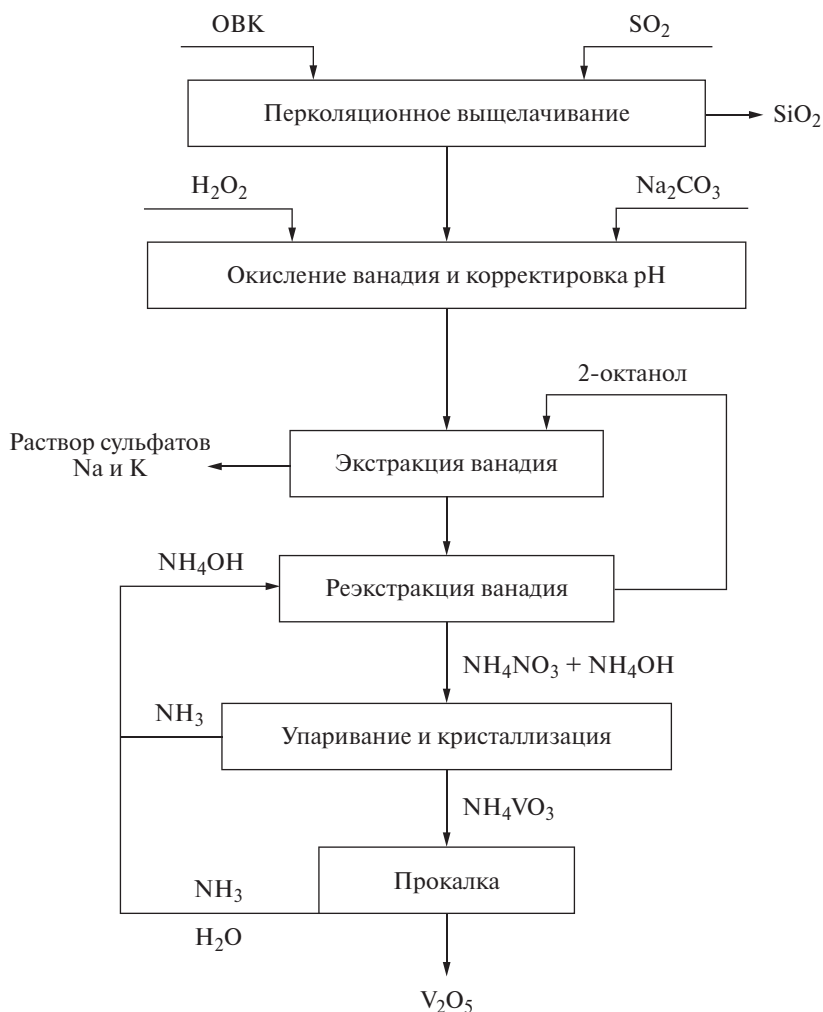


Рис. 23. Принципиальная технологическая схема получения чистого пентаоксида ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) медно-никелевого производства (АО «Кольская ГМК») [84]

Таблица 17. Содержание примесей в оксиде ванадия, полученном по экстракционной технологии из отработанных ванадиевых катализаторов [84]

Продукт	Содержание примесей, %					
	Fe	Si	Pb	Ni	Mn	K+Na
Марка ОСЧ по ТУ 6–09–4093–88	≤ 0.005	≤ 0.1	≤ 0.002	≤ 0.0001	≤ 0.002	≤ 0.04
Полученный оксид ванадия	0.003	0.005	< 0.0003	< 0.001	0.002	0.04

Авторами [86, 87] изучена экстракция ванадия(V) из слабокислых сульфатных сред растворами 2ЭГ в керосине. Полученные результаты представлены на рис. 24 и в табл. 18.

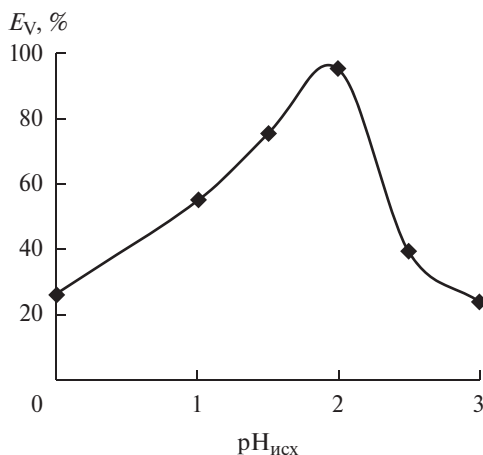
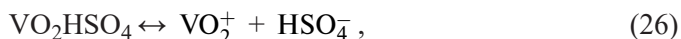


Рис. 24. Влияние исходного pH на экстракцию V(V) 60 об.% раствором 2ЭГ в керосине [86].
 $C(V)_{исх} = 2.0$ г/л, O:B = 3:1, $\tau = 40$ мин, $T = 40$ °C

Таблица 18. Изменение исходного pH при экстракции ванадия 60% 2ЭГ в керосине [86]

pH _{исх}	0.00	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00
pH _{равн}	0.00	0.83	1.39	2.09	2.62	3.45

Предложен следующий механизм экстракции V(V) в слабокислой области [86, 87], объясняющий полученные результаты: при $pH < 2$ ванадий существует в виде VO_2^+ ($pH \sim 2$) и $VO_2SO_4^-$ ($pH < 2$). При pH от 2 до 5 образуются поливанадаты $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ и $HV_{10}O_{28}^{5-}$. При этом образование экстрагируемой формы HVO_3 из VO_2^+ и $VO_2SO_4^-$ может быть описано как:



где соединение VO_2HSO_4 является нестабильной формой, поэтому последние два выражения ((25) и (26)) можно объединить:



Дополнительно, бисульфат-ион частично диссоциирует по схеме:



Соответственно, образование экстрагируемой формы HVO_3 из VO_2^+ сопровождается выделением стехиометрического количества протонов. Кроме того, при образовании HVO_3 из $VO_2SO_4^-$, согласно приведенным реакциям, также выделяются H^+ . Соответственно, экстракция V(V) из слабокислых растворов с $pH < 2$ должна сопровождаться снижением pH, что согласуется с полученными данными (см. табл. 18). При pH выше 2, по-видимому, доминируют процессы деполимеризации поливанадатов, впервые описанные нами в [77], сопровождающиеся расходом H^+ , что закономерно приводит к подщелачиванию равновесных рафинатов.

С целью изучения состава экстрагируемого комплекса получены зависимости коэффициентов распределения $V(V)$ от концентрации спирта (10–60 об.% 2ЭГ) при $O:B = 3:1$ при различных температурах (25, 35 и 45 °C). Путем обработки результатов методом наименьших квадратов установлены значения сольватных чисел, во всех случаях равные единице. Соответственно, ванадий(V) при $pH \sim 1.6$ и исходной концентрации металла 2 г/л переходит в органическую фазу в виде монотермита $HVO_3 \cdot ROH$ [87]. На основе температурных зависимостей сделана оценка термодинамических параметров процесса экстракции $V(V)$. Получены значения $\Delta H^\circ = 39.56$ кДж/моль и $\Delta S^\circ = 54.38$ Дж/(моль $\cdot$ К), экстракция ванадия(V) 2ЭГ является эндотермическим процессом, что согласуется с нашими данными [27, 77].

При увеличении содержания 2ЭГ в керосине степень извлечения ванадия(V) заметно возрастает только в интервале концентраций 20–60 об.% (с $\sim 50\%$ до 94.8% при $pH 2$, $O:B = 3:1$, $T = 40$ °C). Дальнейшее увеличение концентрации спирта до 80% практически не влияет на степень извлечения, поэтому для экстракции ванадия рекомендован 60–70 об.% 2ЭГ [86].

Полная емкость по $V(V)$ 60% 2ЭГ в керосине достаточно низкая – 3.2 г/л, что требует проведения процесса в условиях избытка органической фазы. На основе изотермы экстракции установлено, что для практически полного извлечения ванадия из раствора, содержащего 2 г/л $V(V)$, при $pH 2$ экстрагентом такого состава при $O:B = 2:1$ и температуре 40 °C достаточно 2 ступеней экстракции. В отличие от наших данных [77], не наблюдалось снижения экстракционной способности 60% 2ЭГ в керосине с ростом концентрации ванадия с 0.2 до 2 г/л при экстракции при температуре 60 °C ($pH 2$, $O:B = 2:1$), сохранялась степень извлечения 93–95%. Последнее авторы связывают с преобладанием мономерных ионных форм ванадия(V) на фоне большей кислотности во всей изученной области концентраций металла (VO_2^+ и $VO_2SO_4^-$ при $pH 2$) [86].

Получены данные по селективности экстракции ванадия(V) 60 об.% 2ЭГ по отношению к Fe(III), Al(III), U(VI) и Si(IV) из сульфатных сред при $O:B = 2:1$. Показано, что с ростом pH от 0.5 до 1.9 (25 °C) и температуры с 25 до 80 °C ($pH 1.9$) степень извлечения урана и кремния несколько возрастает, но во всех случаях не превышает 10%. Изменение концентрации ВЖС в экстрагенте в пределах 40–80 об.% незначительно влияет на соэкстракцию примесей, но заметно усиливает экстракцию ванадия. Железо и алюминий практически не экстрагируются во всех случаях. Установлено, что рост концентрации примесей Fe и Al в пределах 1–10 г/л и до 1 г/л U(VI) несколько снижает экстракцию $V(V)$ (не более 5%). Содержание кремния не влияет на извлечение ванадия(V) из-за его низкой растворимости в данных условиях.

В результате для селективного извлечения ванадия из модельного сульфатного раствора выщелачивания обожженной ванадийсодержащей магнетитовой руды (Иран), содержащего, в г/л: 0.496 $V(V)$, 6.98 Fe(III), 0.101 Si(IV), 0.098 U(VI) и 0.04 Al(III); $pH 1.9$, был опробован в качестве экстрагента 70 об.% 2ЭГ в керосине. Экстракцию вели при температуре 60 °C и $O:B = 2:1$. Для реэкстракции ванадия использовали раствор 4 мас.% NH_4Cl ($pH 7.5$) при $O:B = 1:1$ и комнатной температуре. Далее из реэкстракта осаждали метаванадат аммония при $pH 8$. Состав продукционных растворов и извлечение компонентов на операциях представлены в табл. 19.

Таблица 19. Результаты испытаний экстракции ванадия(V) из модельного раствора выщелачивания магнетита 70 об.% 2ЭГ в керосине [86]. Экстракция: О:В = 2:1, Т = 60 °С; реэкстракция: О:В = 1:1, τ = 40 мин, Т = 25 °С

Операция	Параметр	Элемент				
		V(V)	Fe(III)	U(VI)	Si(IV)	Al(III)
Экстракция	Состав экстракта, мг/л	230.5	94.2	3.4	4.0	0.3
	Степень извлечения в экстракт, %	92.9	2.7	6.9	7.9	1.4
Реэкстракция	Состав реэкстракта, мг/л	226.6	0.1	н/о	3.8	н/о
	Степень извлечения в ре-экстракт, %	98.3	0.1	н/о	95.0	н/о
Осаждение	Состав маточного раствора, мг/л	9.1	н/о	н/о	3.3	н/о
	Степень извлечения в продукт, %	96.0	н/о	н/о	14.2	н/о

Как видно из таблицы, в результате одностадийной экстракции 2ЭГ достигается достаточно селективное извлечение ванадия(V) из многокомпонентного сульфатного раствора с практически полным переводом его в слабощелочной реэкстракт и последующим гидролитическим осаждением 96% ванадия в виде метаванадата аммония. В заметной степени вместе с ванадием в реэкстракт переходит только кремний (~10% от исходного), однако из-за низкого его содержания в растворах содержание примеси в осадке не превышало 2.3 мг на 1 г ванадия. Таким образом, по данной схеме может быть получен высокочистый метаванадат аммония [86].

Следует отметить, что изомеры ВЖС С8 – ОКЛ2 и 2ЭГ – являются высокоселективными экстрагентами ванадия на фоне железа(III) из слабокислых сульфатных растворов, что является их неоспоримым преимуществом перед другими коммерческими экстрагентами ванадия [74, 77, 79, 87].

Экстракция ванадия(V) из хлоридных растворов

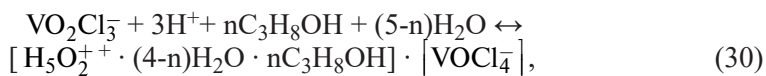
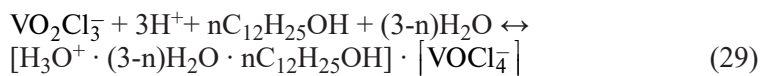
Экстракция ванадия(V) ВЖС из хлоридных растворов описана авторами [64, 88–91].

В работе [88] изучена кинетика экстракции ванадия(V) изододециловым спиртом (ИДДС) из концентрированных солянокислых растворов (7 моль/л HCl, 10–60 г/л V). Установлено, что скорость образования экстрагируемого комплекса ванадия определяется адсорбционно-десорбционным процессом, протекающим в адсорбционном слое, и описывается формально-кинетическим уравнением реакции 0.5 порядка.

Авторами [64, 89, 92, 93] исследован механизм экстракции ванадия(V) ИДДС (из концентрированных растворов HCl) и изопропиловым (ИПС) спиртами (из менее кислых водно-солевых хлоридных растворов). Установлено, что эффективная экстракция V(V) ИДДС проходит только при высокой кислотности водной фазы, поэтому экстракты на его основе были получены при 8 моль/л HCl. Экстракция ИПС из растворов с концентрацией >1 моль/л HCl невозможна из-за

полного смешивания фаз, поэтому экстракты получены из подкисленного солевого раствора V(V)-LiCl с высокой ионной силой ($I = 11$ моль/л) и 0.1–1.0 моль/л HCl [93]. Установлена удельная емкость ИДДС ИПС по ванадию(V), которая для обоих спиртов составила ~0.33 моль V(V) на 1 моль спирта, что в пересчете соответствует ~90 г/л и ~220 г/л металла для неразбавленных ИДДС и ИПС соответственно [89, 93].

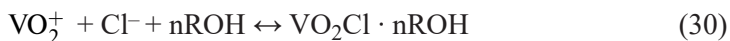
На основе данных ИК спектроскопии сделаны выводы о протекании экстракции ванадия(V) спиртами по гидратно-сольватному механизму из растворов HCl с участием ионов гидроксония (ИДДС при экстракции из 8 моль/л HCl) или диоксония (ИПС из кислых водно-солевых растворов, 1 моль/л HCl) с координацией в экстрагируемый комплекс до 3 молекул спирта. Процесс может быть схематично представлен в виде [64]:



где $n \leq 3$.

Отмечено [89, 92], что при стоянии экстрактов V(V) на основе ИДДС в течение более 0.5 часа в спектрах экстрактов появляются полосы, относящиеся к восстановленным формам V(IV) при 980 см^{-1} . Частичное восстановление V(V) до V(IV) наблюдалось также визуальное после 12 часов стояния в виде расслаивания экстракта на две фазы желтого и синего цвета. В синей фазе обнаружены интенсивные полосы V(IV).

В [90, 91] изучалась экстракция ванадия(V) одноатомными ВЖС C4-C8 в широком диапазоне кислотности хлоридных растворов (от pH 4 до 6 моль/л HCl, C(V) ~ 10^{-2} моль/л, 28 °C). В качестве экстрагентов использовали 50–70 об.% растворы БС, АС, 3-метилбутанола-1 (ИАС) и ОКЛ1 в гептане. Установлено, что в слабокислой области 70% ОКЛ1 более эффективно экстрагирует ванадий(V), чем спирты C4-C5 той же концентрации, что объясняется его большей липофильностью и потерями низкомолекулярных спиртов за счет растворимости при высоких значениях pH. Максимальная экстракция спиртами при этом наблюдается при pH 1–2 (73.3% для ОКЛ1, ~64% для БС, ~40 для АС и ~36 для ИАС). С ростом pH и при увеличении кислотности экстракция снижается за счет образования трудно экстрагируемых форм ванадия. Экстракция из слабокислых хлоридных растворов описана уравнением [91], состав экстрагируемого комплекса аналогичен [64, 89, 92–94]:



При дальнейшем увеличении концентрации HCl с 1 до 6 моль/л для всех рассмотренных спиртов экстракционная способность преимущественно возрастает, эффективность экстракции 70 об.% ВЖС возрастает, аналогично экстракции из сульфатных сред [72–75], в ряду:



Установлено, что при экстракции из 5–6 моль/л HCl зависимости коэффициентов распределения ванадия от концентрации спиртов в разбавителе носят

экстремальный характер с максимумами экстракции при 50 об.% для ОКЛ1 ($D_V = 28.8$), 70 об.% для БС ($D_V = 6.5$) и 80 об.% для изомеров АС ($D_V = 6.5$ и 1.9 для *n*- и изо-спирта соответственно) [90, 91]. Полученные зависимости авторы связывают с образованием различных моно- и полимерных комплексов ванадия в органической фазе в зависимости от концентрации в ней экстрагента. Следует отметить, что при сопоставлении данных работ [90, 91] (рис. 25), очевидно, что наиболее эффективным из изученных ВЖС для извлечения ванадия из сильно-кислых растворов HCl является 30–50 об.% ОКЛ1.

На основе температурной зависимости $1/T - \lg D_V$ рассчитаны термодинамические характеристики экстракции ванадия из концентрированных кислых растворов (6 моль/л HCl). Для 50 об.% ОКЛ1 получена $\Delta H = -37.1$ кДж/моль,

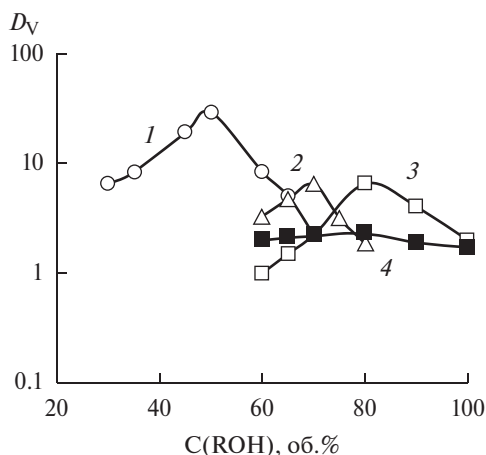


Рис. 25. Влияние концентрации ВЖС С4-С8 в *n*-гексане на экстракцию ванадия(V) из солянокислых растворов (по данным [90, 91]): 1, $\circ$ – ОКЛ1; 2, Δ – БС; 3, $\square$ – АС; 4, $\blacksquare$ – ИАС. $C(V)_{исх} = 0.03$ моль/л; $C(HCl) = 6$ моль/л; $O:B = 1:1$, $T = 28^\circ C$

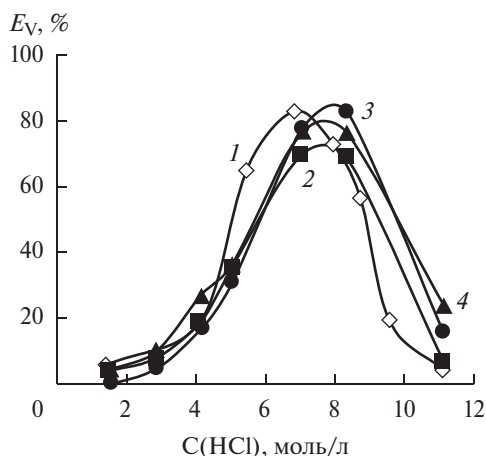


Рис. 26. Экстракция ванадия(V) из солянокислых растворов изомерами ВЖС С8, С10 и их технической смесью ВЖС С0810 [76]: 1, $\diamond$ – ВЖС С0810; 2, $\blacksquare$ – 2ЭГ; 3, $\bullet$ – ОКЛ1; 4, $\blacktriangle$ – деканол-1 (ДКЛ1). $C(V)_{исх} = 0.42$ г/л ($\sim 10^{-2}$ моль/л), $O:B = 1:1$, $T = 20 \pm 1^\circ C$

что свидетельствует об экзотермической реакции, с увеличением температуры экстракция ванадия в сильноокислой области снижается. Для остальных ВЖС данные противоречивые.

При изучении возможности использования экстрагентов в обороте установлено, что за 3 цикла экстракции-реэкстракции коэффициенты распределения 70 об.% БС снизились с 6.5 до 2.75, что свидетельствует о склонности его к деградации в сильноокислых средах. У остальных изученных спиртов экстракционная способность сохранялась на прежнем уровне, коэффициенты распределения оставались практически постоянными ($D_V \sim 31$ для 50 об.% ОКЛ1, $D_V \sim 2.3$ для 80 об.% изомеров АС).

Экстракция на фоне 1–3 г/л Cu, Mo, Pb, As несколько снижает степень извлечения ванадия(V) ОКЛ1, присутствие 2 г/л CoCl_2 не влияет на экстракцию. Показано, что практически количественная (99.3%) экстракция V(V) из концентрированных кислых растворов (~6 моль/л HCl, 1.5 г/л V) ОКЛ1 может быть осуществлена за 3 ступени экстракции.

В работе [76] приведены данные по экстракции ванадия из концентрированных солянокислых растворов первичными ВЖС C8-C10 в зависимости от строения углеводородного радикала, а также технической смесью спиртов C8-10 (ВЖС C0810). Как следует из данных рис. 26, все изученные изомеры ВЖС, извлекают ванадий(V) достаточно эффективно (>50%) только при содержании соляной кислоты в растворе ~5–9 моль/л, при этом коэффициенты распределения не превышают ~3–5. Экстракция ванадия снижается при разветвлении углеводородного радикала вследствие проявления стерического фактора. При использовании для экстракции технической смеси ВЖС C0810 наблюдается синергетный эффект, приводящий к смещению эффективной экстракции ванадия в менее кислую область (5–6 моль/л HCl). Это может быть связано с образованием хорошо экстрагируемых смешанных комплексных сольватов, содержащих в гидратно-сольватной сфере молекулы нескольких нейтральных экстрагентов [76].

Резкое снижение экстракционной способности ВЖС при $\text{C}(\text{HCl}) > 9$ моль/л, может быть связано как с изменением ионной формы ванадия(V) до многозарядных ди- и полимерных форм типа $\text{H}_x\text{VOCl}_n^{(3+x-n)}$ и $\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_3\text{Cl}_n^{(4+x-n)}$ [64], так и с частичным окислением V(V) до неэкстрагируемого V(IV) в концентрированных растворах HCl [17, 89, 92]. Кроме того, вклад в понижение экстракционной способности может вносить возрастающая с увеличением кислотности экстракция макрокомпонента – минеральной кислоты, подавляющая экстракцию примесных металлов [4, 27].

Экстракционная технология ванадия(V) в промышленности

Экстракция ванадия(V) ВЖС была внедрена в производстве на Усть-Каменогорском титано-магниевом комбинате (АО «УК ТМК»), Казахстан, в конце 1980-х гг. [94, 95]. Принципиальная схема представлена на рис. 27. Первоначально для экстракции ванадия из концентрированных солянокислых растворов (8–9 моль/л HCl) от вскрытия технического оксотрихлорида ванадия, образующегося при хлорировании отходов титанового производства – алюмованадиевых пульп, использовали ТБФ. В конце 1990-х гг. из-за ужесточившихся требований к содержанию фосфора в товарном продукте последний был заменен на экстрагент класса ВЖС (75 об.% ИДДС) [95]. После прекращения промыш-

ленного производства ИДДС в начале 2000-х гг. были успешно проведены промышленные испытания с 99% 2ЭГ в качестве экстрагента, в результате которых к 2002 году в АО «УК ТМК» было наработано ~20 т пентаоксида ванадия марок ВНО-1 и ВНО-2 [96].

Для решения проблем, возникающих при наличии в сырье молибдена, подавляющего экстракцию ванадия, на комбинате разработан и испытан способ раздельной экстракции хлоридов этих элементов ВЖС – сначала селективной экстракции молибдена, протекающей в условиях избытка водной фазы ($O:B \sim 1:100$), потом ванадия при увеличении объема органической [97]. Разработан и апробирован способ твердофазной терморезэкстракции ванадия водой, обеспечивающий быстрое выделение ванадия из экстрактов в виде особо чистого кристаллического V_2O_5 марки ВНО-0; для доочистки рафинатов от частично восстановившегося под действием Cl^- в сильноокислой среде ванадия(IV) и унесенного экстрагента разработана сорбционная технология с применением высокопрочного поликонденсационного сульфокатионита на основе дифенилоксида и формальдегида [98]. Исследования и модернизация узла экстракции ванадия позволили заметно сократить энерго- и ресурсозатраты, а также предотвратить загрязнение окружающей среды газообразными и жидкими отходами производства [98, 99].

В последние годы в качестве экстрагента ванадия использовали техническую смесь на основе ВЖС С1216 разветвленного строения марки «Эксол А». Процесс ведут в противоточном режиме на каскаде экстракторов, включающем

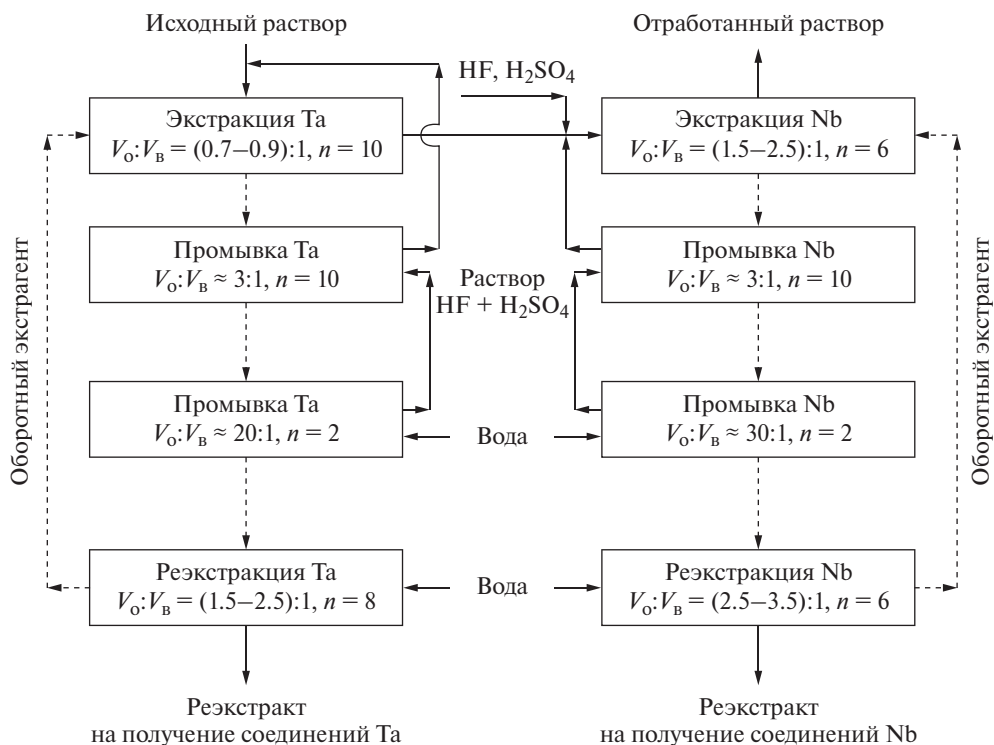


Рис. 27. Принципиальная технологическая схема экстракционной технологии ванадия в АО «УК ТМК» [100]

6 ступеней экстракции ванадия, 6 ступеней промывки экстракта от примесей (главным образом титана) и 6 ступеней реэкстракции раствором 1–2 моль/л HCl . Далее проводят осаждение метаванадата аммония (МВА) из реэкстракта путем его нейтрализации аммиачной водой до pH 7–8 ($T = 50\text{--}80^\circ\text{C}$) и термическую декомпозицию до товарного V_2O_5 . Обратная органическая фаза, в которой идет накопление железа, регенерируется острым паром [40, 100].

В публикации [101] отмечено, что реализация процесса извлечения ванадия из солянокислых растворов технического VOCl_3 в виде высокоскоростной противоточной экстракции в аппаратах непрерывного действия ящичного типа с автоматизированной системой управления потоками позволила существенно облегчить и повысить производительность труда. Применяемая технология обеспечивает получение ванадиевой продукции высокого качества, квалификаций ВНО-0 (99.4–99.7% V_2O_5), ВНО-1 (99.4–99.5% V_2O_5) и ВНО-2 (98.8–99.5% V_2O_5).

Глава 3

Экстракция ниобия, тантала и некоторых сопутствующих им примесей (Ti, Sb и др.)

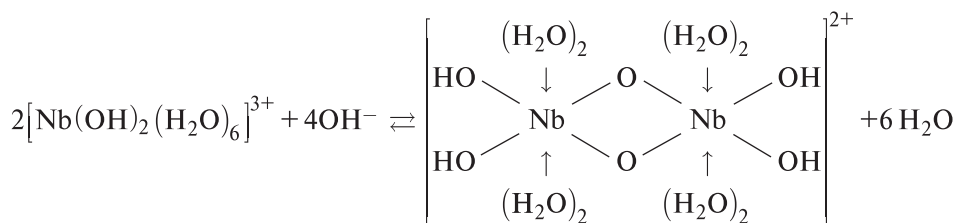
Жидкостная экстракция является основным промышленным методом получения соединений ниобия и тантала. Также она широко применяется в аналитической химии и радиохимии этих элементов. Из всех изученных экстракционных систем наиболее селективно тантал и ниобий могут быть выделены из фтор-содержащих растворов [102–104]. В последнее время повысился интерес к использованию более экологичных оксалатных сред для разделения и получения особо чистых соединений ниобия и тантала [105–107].

Ионное состояние ниобия и тантала в растворах

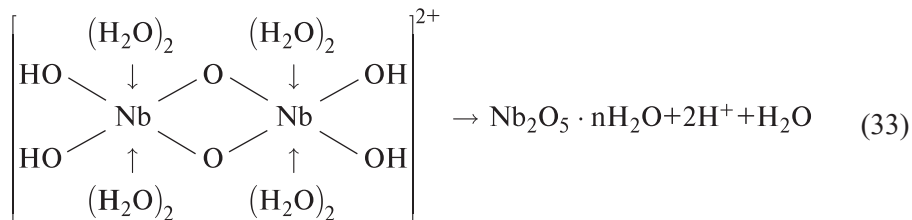
Ниобий и тантал отличаются сложностью ионного поведения в растворах, особенно при совместном присутствии и в присутствии сопутствующих примесей (Ti, V и др.). В соединениях ниобий и тантал могут проявлять степень окисления от +1 до +5, однако в водных растворах наиболее стабильны в виде Nb(V) и Ta(V) [108, 109]. В зависимости от кислотности и состава раствора, Nb и Ta могут образовывать большое количество лабильных нейтральных и заряженных комплексных форм за счет гидролиза, полимеризации, образования сополимеров и коллоидообразования [103–105, 108–111]. Кроме того, эти металлы способны образовывать смешанные мономерные и поли-гетеросоединения с сопутствующими примесями. Например, в сернокислых растворах ниобий и титан существуют в виде смешанных комплексов, что ведет к потере химической индивидуальности этих элементов [111–113].

При pH > 6.5 металлы существуют в виде малоустойчивых гидроксокатионных форм $\text{Nb}(\text{OH})_4^+$ и $\text{Ta}(\text{OH})_4^+$, которые легко гидролизуются до $\text{Nb}(\text{OH})_5$ и $\text{Ta}(\text{OH})_5$, образуя коллоидные частицы, при более высокой кислотности растворов [108, 109, 114]. У ниобия гидролиз протекает, преимущественно, с образованием кратных связей $\text{Me}=\text{O}$, у тантала – одинарных и мостиковых связей $\text{Me}-\text{O}-\text{Me}$, $\text{Me}-\text{OH}$ [115].

Например, в результате гидролиза хлоридов ниобия образуются мономерные ионы $[\text{Nb}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. По мере углубления гидролиза возможна гидролитическая полимеризация с образованием малоустойчивых оловых соединений с мостиковыми OH-группами и более устойчивых соединений с оксогруппами за счет оксоляции [105]:



Повышение концентрации металлов, а также температуры способствует образованию оловых соединений и превращению их в оксосоединения. Обратный процесс практически невозможен. Цепочечные полимеры объединяются в двухмерные и далее в трехмерные образования, достигают размеров коллоидных частиц и в процессе старения начинается осаждение гидроксид-оксида:



Соединения тантала полимеризованы сильнее, чем ниобия. В гидроксиде концевые мостиковые OH-группы, аквагруппы могут замещаться другими группами и ионами. Оксогруппы замещаются значительно труднее, поэтому свежесажженный гидроксид, содержащий большое число гидроксогрупп, более реакционноспособен. В кислой среде гидроксид-оксид проявляет анионообменные свойства, в щелочной, вследствие способности аквагруппы протонироваться, катионнообменные. Ионнообменные свойства усиливаются, если гидроксид-оксид содержит анионы, являющиеся сильными комплексообразователями (SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), которые могут замещать как концевые, так и мостиковые OH-группы. Эти анионы, а также ион F^- очень прочно связаны с гидроксид-оксидом, их практически не удастся удалить водной промывкой.

Коллоидные частицы растворимы в серной, соляной, плавиковой, щавелевой или α -гидроксикарбоновой кислотах, перекиси водорода или в роданидных средах [105, 106, 108–110].

В сернокислых растворах прочность сульфатных комплексов Nb и Ta сравнительно невелика. Их образование возможно только при высокой кислотности ($>5\text{--}7$ моль/л H_2SO_4), когда разрушаются полимерные формы гидратированных оксидов [105, 113].

В солянокислых растворах при содержании 3–6 моль/л HCl Nb(V) образует очень прочные хлоридные комплексы: $\text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_3$, 6–8 моль/л HCl – $\text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_4^-$ и $[\text{HNbOCl}_3]^+$ (>8 моль/л HCl) [109, 110, 116]. При более высоких концентрациях (9–11 моль/л HCl) ниобий находится преимущественно в мономерных формах: $[\text{NbOCl}_4]^-$, $[\text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}]^-$ и $[\text{NbOCl}_5]^{2-}$ [105]. С увеличением времени выдержки растворов устанавливается равновесие между мономерными и полимерными комплексами.

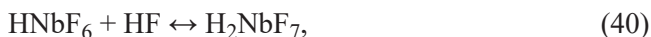
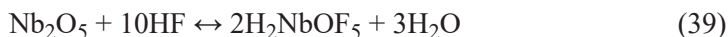
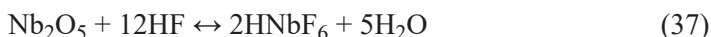
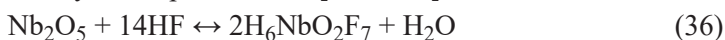
Тантал в меньшей степени склонен к образованию комплексных ионов в солянокислых растворах, и по большей части остается в полимеризованной коллоидной форме [105, 109, 116–119]. Даже при концентрации 11 моль/л HCl тантал ($2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) находится в виде полимерных коллоидных частиц [105].

При взаимодействии гидратированного оксида ниобия $\text{NbO}(\text{OH})_3$ с плавиковой кислотой образуются анионные фторидные комплексы – продукты присоединения фторид-ионов к оксокатионам ниобия различного состава. При взаимодействии свежесажженного оксида ниобия с HF в сильноокислых растворах сначала образуются труднорастворимые соединения типа $\text{Nb}(\text{OH})\text{F}_2$

и $\text{NbO}(\text{OH})_2\text{F}$, растворимость которых, в частности в 3 моль/л HNO_3 , ниже растворимости гидратированного оксида ниобия в этих условиях. С ростом концентрации HF образуются растворимые комплексы типа $[\text{NbOF}_n]^{(3-n)}$ и $[\text{Nb}(\text{OH})_2\text{F}_n]^{(3-n)}$. Во фторидных средах в зависимости от концентрации ниобия и кислоты в динамическом равновесии проходят процессы гидролиза и сольватации («автосольватации») [120]:



Очевидно, что увеличение концентрации HF сдвигает равновесие в сторону образования NbF_6^- . Концентрационные пределы и ионные формы несколько отличаются по данным разных авторов [120, 121]. Например, при растворении ниобия в HF описаны следующие равновесия [122, 121]:



где при концентрации HF от 1.0 до 7.9 моль/л установлено преимущественное образование гидролизированных комплексных форм с общей формулой $[\text{NbO}_x\text{F}_y \cdot \text{H}_2\text{O}]^{(5-2x-y)}$. В частности, $\text{H}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2\text{Nb}(\text{OH})_2\text{F}_5$ по реакции (39) и $\text{H}_6\text{NbO}_2\text{F}_7$ или $\text{H}_4\text{NbOF}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по (36). Начиная с концентрации HF 2 моль/л до очень высоких концентраций F^- также образуется гептафторниобиевая кислота NbF_7^{2-} , H_2NbF_7 или $\text{NbF}_5 \cdot 2\text{HF}$ по реакции (38) [115, 123, 124]. В области концентраций 5.65–22.6 моль/л может существовать гексафторниобиевая кислота HNbF_6 или $\text{NbF}_5 \cdot \text{HF}$, образующаяся по равновесным реакциям (37) и (40) в зависимости от кислотности. Полностью дегидратированные комплексы NbF_6^- образуются только при $\text{C}(\text{HF}) > 10\text{--}13$ моль/л [102, 115, 125–127]. Существование различных фторидных и оксофторидных форм ниобия подтверждено многочисленными спектроскопическими исследованиями [115, 123, 126, 128–131].

Преимущественными формами существования ниобия в растворах ~10–40 моль/л HF при содержании металла 150–650 г/л являются NbOF_5^{2-} и NbF_6^- [115, 123, 126, 128–130] введение в раствор фторидов щелочных металлов и аммония способствует образованию оксофторидной формы NbOF_5^{2-} [115, 124, 132].

Фторидные комплексы тантала являются более мягкими кислотами Льюиса и образуются в менее кислых условиях [109, 133], равновесие сдвинуто в сторону образования анионных форм. При соотношении $[\text{F}^-]:[\text{Me}] > 6$ наблюдается полное связывание тантала в анионные фторидные комплексы типа $\text{TaF}_n^{(5-n)}$ [109, 127]. В слабокислых растворах $n \leq 6$, в зависимости от кислотности могут образовываться $\text{Ta}(\text{OH})_2\text{F}_5^{2-}$, $\text{Ta}(\text{OH})_2\text{F}_4^-$ и др. (см. табл. 20), в концентрированной HF преобладают TaF_6^- [102, 109, 115, 127–129, 134, 135].

Образование комплексных ионов также может быть объяснено с точки зрения протекания процесса автосольватации по схемам [120]:





Любое увеличение концентрации HF сдвигает процесс гидролиза в сторону образования фторидного комплекса, что приводит к практически полному исчезновению оксопентафтортантала-ионов. С ростом кислотности увеличивается доля HF_7^{2-} (с 8 до 67% при 10 и 22 моль/л HF соответственно) за счет образования гидрофторид-иона при высоких концентрациях HF [120]:



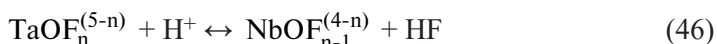
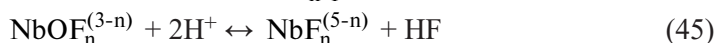
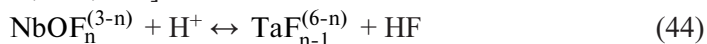
Ионный состав фторидных растворов ниобия(V) и тантала(V) в зависимости от концентрации компонентов раствора резюмирован в табл. 20 и на рис. 28.

Таблица 20. Ионное состояние ниобия(V) и тантала(V) в растворах HCl по данным различных физико-химических методов исследования [115]

Среда	Концентрация Nb/Ta, моль/л	Метод*	Обнаружено
HF	$9 \cdot 10^{-3} - 5.8$ Ta	Р, К, П, ИО	TaOF_5^{2-} в насыщенном растворе
HF	$\sim 10^{-3}$ Nb и Ta	Р, Э, ИО	$\text{NbO}(\text{OH})_2\text{F}$, $\text{NbO}(\text{OH})_2\text{F}_2^-$, TaF_6^- , NbOF_5^{2-} , NbF_6^- , $\text{TaO}(\text{OH})_3\text{F}_2$, TaF_7^{2-} , $\text{TaO}(\text{OH})_2\text{F}_3$, $\text{TaO}(\text{OH})_2\text{F}_4^-$
$\sim 10^{-3}$ HF	$\sim 10^{-6} - 10^{-7}$ Ta	Р, Э, ИО	$\text{Ta}(\text{OH})_5$, $\text{Ta}(\text{OH})_4^+$, $\text{TaO}(\text{OH})_2\text{F}_3$, $\text{TaO}(\text{OH})_2\text{F}_4^-$, TaF_6^- , TaF_7^{2-}
HF	До 6 Nb	Р, К, П, ИО	NbOF_5^{2-} в насыщенном растворе
HF	$\sim 10^{-4}$ Nb	ЯМР F ¹⁹	NbOF_5^{2-} , NbF_6^-
5 моль/л HF	Насыщенные растворы Nb_2O_5 и Ta_2O_5	ИК, КРС	NbOF_5^{2-} , TaF_6^- , TaF_7^{2-}
1–48% HF	Растворы K_2NbOF_5 Nb_2O_5	ЯМР F ¹⁹	NbOF_5^{2-} при $\leq 30\%$ HF TaF_6^- при $\geq 30\%$ HF

*Р – метод растворимости; П – потенциометрия; К – кондуктометрия; ИО и Э – ионный обмен и экстракция.

Добавление других сильных кислот к фторидным растворам ниобия и тантала также заметно влияет на ионное состояние металлов. В частности, введение H_2SO_4 и HCl в раствор Nb(V)/Ta(V) снижает количество фторидных лигандов в комплексных ионах и превращает оксо- и гидроксо-комплексы в простые формы по реакциям [108, 109, 127]:



В частности, в растворе 0.5 моль/л HCl, содержащей 0.2–0.3 моль/л HF, ниобий и тантал существуют в форме $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ и $[\text{TaF}_7]^{2-}$ [105]. При повышении концентрации минеральных кислот образуются флюорохлоридные

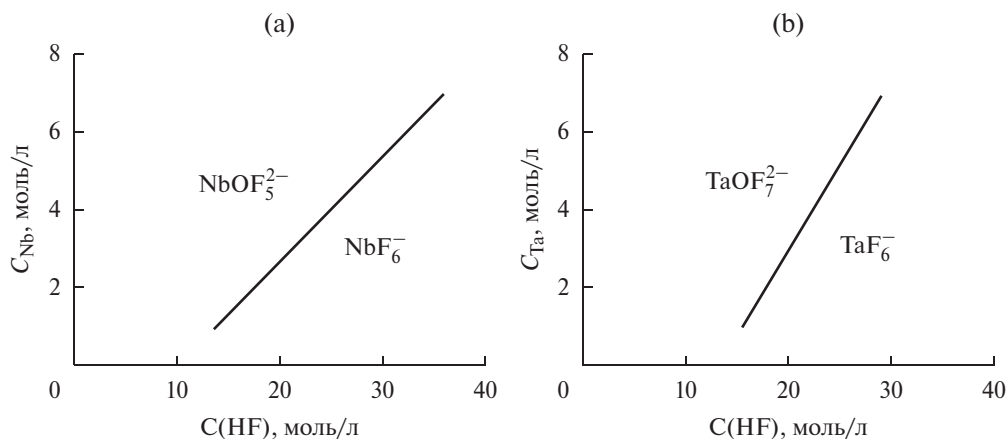
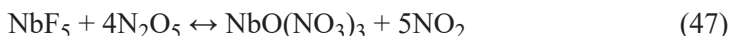


Рис. 28. Ионный состав ниобий- (а) и тантал-содержащих (б) растворов плавиковой кислоты [120]

и флюоросульфатные комплексы типа $[NbF_n(HSO_4)]^{(5-n-m)}$, $[NbF_nCl_m]^{(5-n-m)}$, $[TaF_{n-m}(HSO_4)_m]^{(5-n)}$, $[TaF_nCl_m]^{(5-n-m)}$ [109]. Число кислотных лигандов m увеличивается с ростом концентрации минеральной кислоты [127]. В присутствии азотной кислоты в зависимости от соотношения кислот могут образовываться $NbOF_5^{2-}$, $NbO_2F_7^{6-}$, а также HNO_3 (в частности, при 7.8 моль/л HF) может действовать как окислитель с образованием нитратных оксокомплексов по реакции [109, 121]:



В присутствии комплексообразующих лигандов в растворах минеральных кислот ниобий и тантал образуют более сложные комплексные формы [109]. Например, добавка H_2O_2 в систему $HF-H_2SO_4$ приводит к образованию надниобиевой и надтанталовой пероксо-кислот $MeO(H_2O_2)F_4^-$ [106, 110].

В растворах органических кислот, являющихся аддендами (щавелевая, лимонная, винная и др.) соединения ниобия и тантала способны образовывать комплексные кислоты [105]:



Свежеосажденные гидратированные оксиды ниобия и тантала растворяются в щавелевой кислоте в интервале pH 0.3–4.3 с образованием растворимых комплексов. Оксалатные комплексы ниобия образуются при значительно меньшей концентрации щавелевой кислоты и в более широких пределах pH, чем растворимые оксалаты тантала. По некоторым данным [110], оксалатные комплексы металлов устойчивы до pH 5.5 и трудно разрушаются разбавленными минеральными кислотами даже при кипячении. В растворе при pH 0.3–2.5 доминирует ион $[NbO(C_2O_4)_2]^-$, при увеличении pH – ион $[NbO(OH)_2(C_2O_4)_2]^-$ [110, 105].

Позднее было установлено [114], что комплексы ниобия устойчивы в пределах pH 0.5–3.0, методом КР-спектроскопии подтверждено образование двух видов комплексов $[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ и $[NbO(C_2O_4)_3]$ в зависимости от pH и концентраций металла и оксалат-иона.

При $\text{pH} < 3$ образуются анионные комплексы $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ и $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^-$, которые с повышением pH переходят в форму $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]^{3-}$, $[\text{NbOC}_2\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$, $[\text{Nb}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, и при дальнейшем подщелачивании происходит их декомпозиция до гидратированного оксида ниобия $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Растворимость гидратированного оксида мала при близких к нейтральным pH ($< 10^{-5}$ моль/л Nb при 25°C), в то время как растворимость оксалатов натрия или аммония велика (> 0.25 моль/л при 25°C), что может быть использовано для выделения ниобия из таких растворов путем нейтрализации [107, 114].

Устойчивость оксалатных комплексов тантала ниже, чем ниобия. При избытке щавелевой кислоты и кислотности от $\text{pH} 2$ до 2 моль/л HNO_3 установлен однозарядный комплекс $[\text{Ta}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]^-$ [114]. Поведение ионных форм при увеличении pH , по-видимому, аналогично оксалатным комплексам ниобия [114, 107].

Таким образом, многообразие и сложность ионного поведения комплексных ионов ниобия(V) и тантала(V) в различных средах следует учитывать при разработке экстракционных систем разделения этих элементов, эффективность которых можно оптимизировать путем регулирования состава производственных растворов, получаемых при гидрометаллургической переработке сырья.

Одноатомные алифатические ВЖС являются достаточно эффективными экстрагентами ниобия и тантала из различных кислых сред, и привлекали внимание для этих целей с начала разработки экстракционных способов выделения и разделения этих элементов в 60-х гг. XX в [22, 136–141].

Экстракция ниобия(V) и тантала(V) из смесей кислот (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) в присутствии комплексообразователей (оксалат-, роданид- и фторид-ионов).

Данные по экстракции ниобия ВЖС впервые получены при изучении экстракции протактиния вторичными спиртами разветвленного строения – диизопропил- и диизобутилкарбинолами (ДИПКЛ, 2,4-диметилпентанол-3 и ДИБКЛ, 2,6-диметилгептанол-4 соответственно), – из хлоридных оксалат-содержащих растворов ($0.03 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{ моль/л HCl}$) от вскрытия радиоактивных образцов, поскольку было установлено, что ниобий подавляет экстракцию протактиния [136, 137].

Для экстракции использовали ВЖС, предварительно насыщенные HCl или HF соответствующих концентраций. Дополнительные исследования показали, что введение в такую систему $2.3\text{--}4$ моль/л H_2SO_4 увеличивает экстракцию протактиния, одновременно заметно улучшая экстракцию ниобия. В данной работе одной из первых было установлено, что добавка минеральных комплексообразующих анионов в водную фазу (H_2SO_4 в хлоридный раствор и HF в сульфатный) значительно улучшает экстракцию ниобия ВЖС (табл. 21) [136]. Кроме того, установлено, что экстракция ниобия ВЖС из сульфатно-фторидных и хлоридно-фторидных сред более эффективна, чем из нитратно-фторидных. Наиболее селективной для экстракции ниобия оказалась сульфатно-фторидная система. При этом для количественной реэкстракции ниобия может быть использована дистиллированная вода [136].

Поскольку в отличие от HCl , присутствие HF в $6 \text{ моль/л H}_2\text{SO}_4$ резко подавляет экстракцию протактиния, экстракция ниобия ДИПКЛ из оксалат-содержащих фторидно-сульфатных растворов была рекомендована для отделения Nb от Pa при анализе радиоактивных проб [136].

Таблица 21. Влияние концентрации минеральных кислот в водной фазе, на экстракцию ниобия(V) ДИБКЛ из оксалат-содержащих сульфатно-хлоридных и сульфатно-фторидных растворов (по данным [136]). $C(\text{Nb})_{\text{исх}} \sim 1\text{--}2$ г/л, $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \sim 0.05\text{--}0.1$ моль/л; $\text{O:B} = 1:1$, $\tau = 5\text{--}15$ мин, $T = 14\text{--}18^\circ\text{C}$

Тип раствора	Концентрация минеральной кислоты, моль/л			E(Nb), %
	HCl	H ₂ SO ₄	HF	
Сульфатно-хлоридный	4.1	2.0	–	9.0
	4.1	3.3	–	24.8
	4.1	4.0	–	50.0
	5.4	–	–	12.3
	5.4	4.0	–	76.7
	6.1	–	–	14.6
	6.1	4.0	–	83.1
Сульфатно-фторидный	–	3.0	2.0	24.6
	–	3.0	6.0	64.4
	–	6.0	–	<0.1
	–	6.0	0.5	87.8
	–	6.0	1.0	92.5
	–	6.0	2.0	96.8
	–	6.0	4.0	98.4
	–	6.0	6.0	98.6

В [103] отмечено, что БС является лучшим среди изученных растворителей экстрагентом роданидных комплексов ниобия из солянокислых растворов, среди которых экстракционная способность снижается в ряду (в %):

БС (89.4) > ИПЭ (75.4) > амилацетат АА (74.3) > ИАС (72.7) $\approx$ этилацетат ЭА (72.7) > МИБК (71.3) > ЦГН (70.6).

Для аналитических целей экстракцию роданидных комплексов ниобия чаще проводят эфирами (ЭА, диэтиловый эфир ДЭЭ), поскольку они хуже извлекают титан и лучше выпариваются. Тем не менее известна методика определения ниобия в металлическом титане, включающая его отделение экстракцией ИАС из смеси 0.2 моль/л KSCN + 3.4 моль/л HCl в присутствии винной и борной кислот, последующей отмывкой экстракта от титана 0.8 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и реэкстракцией ниобия 0.2 моль/л винной кислоты. Nb после упаривания реэкстракта с $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ определяют экстракционно-фотометрическим способом в виде ДЭЭ экстракта роданидного комплекса.

Экстракция ниобия(V) и тантала(V) из солянокислых растворов

Экстракция ниобия(V) ВЖС из чисто хлоридных растворов эффективна только при высокой концентрации HCl, степень извлечения составляет >90% при $C(\text{HCl}) \geq 8$ моль/л. Тантал(V) извлекается незначительно во всей изученной

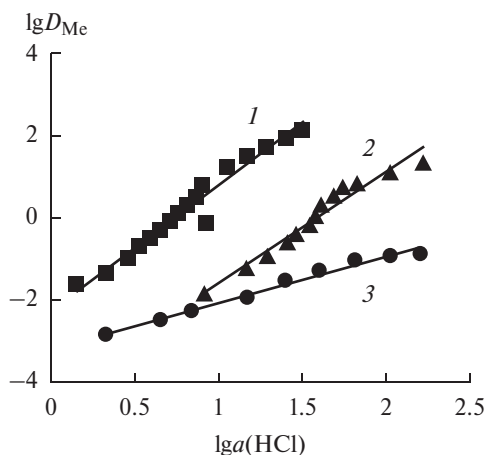


Рис. 29. Влияние концентрации HCl на экстракцию индикаторных количеств металлов протактиния, ниобия (2) и тантала (3) из хлоридных растворов [137].

1, ■ — Pa, 2, ▲ — Nb, 3, ● — Ta

области концентраций, степень извлечения даже из 12 моль/л HCl не превышает 12% (рис. 29 [137]).

В [22] изучалась экстракция Nb(V) 83 об.% 2ЭГ в петролейном эфире из солянокислых растворов. Установлено, что экстракция возрастает с увеличением концентрации HCl, максимальные коэффициенты распределения наблюдаются при 8–9 моль/л HCl ($D_{Nb} \sim 62$). Введение ~ 1 моль/л HNO_3 в 8.2 моль/л HCl утрачивает коэффициенты распределения ниобия, а H_2SO_4 и HF несколько подавляет его экстракцию. Для реэкстракции Nb из органической фазы могут быть использованы растворы H_2O_2 . Отмечено, что тантал неустойчив в солянокислых растворах, но хорошо экстрагируется в присутствии 0.2 моль/л HF [22].

На основе полученных данных [22] для аналитических целей предложен экстракционный способ выделения ниобия из хлоридных растворов, содержащих сурьму и цирконий. Способ включает совместную экстракцию ниобия и сурьмы 30% 2ЭГ из 7.5 моль/л HCl, промывку экстракта, селективную реэкстракцию сурьмы 9 моль/л HCl в присутствии восстановителя ($SnCl_2$) и последующую реэкстракцию ниобия раствором H_2O_2 .

В работе [142] представлены данные по экстракции ниобия изомерами ВЖС С8 и технической смесью изоспиртов фракции С12–15 (ИВЖС С1215) из концентрированных солянокислых растворов, содержащих 10–30 г/л Nb, 2.5–7 г/л Li и 8–11 моль/л H_2SO_4 , полученных при переработке отходов производства монокристаллов метаниобата лития по способу [143]. Показано, что эффективная экстракция макроколичеств ниобия(V) ВЖС возможна только из сильноокислых растворов (> 8 моль/л HCl). В частности, при кислотности 11.5 моль/л степень извлечения достигает 94–97%, причем в зависимости от строения она возрастает при переходе от вторичных к первичным ВЖС, ростом длины и при разветвлении углеводородного радикала в ряду:



Совэкстракция лития во всех случаях не превышает 2–5%. Несмотря на высокую соэкстракцию соляной кислоты, емкость экстрагента по ниобию, согласно изотерме его экстракции, из 11.4 моль/л HCl превышает 105 г/л.

Экстракция ниобия(V) и тантала(V) из соляно-серноокислых растворов

Экстракция ниобия ВЖС С4-С19 различного строения из соляно-серноокислых титан-содержащих растворов (~1 г/л Nb, 20 г/л Ti) изучалась в работах [138, 139, 144], данные обобщены в [103] (табл. 22).

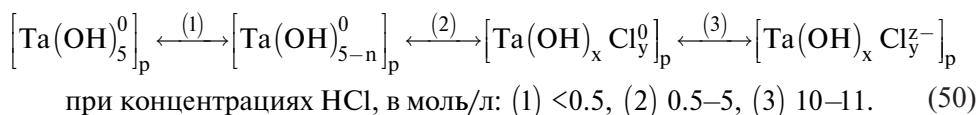
Таблица 22. Экстракция ниобия, тантала и титана алифатическими ВЖС С4-С18 из соляно-серноокислых растворов [103]. Состав исходного раствора, в моль/л: 0.0075 Nb, 0.0045 Ta, 0.0125 Ti, 8.0 HCl, 2.0 H₂SO₄; O:B = 1:1, τ = 5 мин

Экстрагент	Коэффициенты распределения		
	Nb	Ta	Ti
БС	Смешивание фаз		
АС	Смешивание фаз		
ГКЛ1	8.7	0.04	0.4
н-гептанол (ГПЛ1)	13.1	0.06	0.6
ОКЛ1	19.2	0.06	0.9
ОКЛ2	27.8	0.04	0.8
ННЛ1	25.6	0.07	1.3
ДКЛ1	29.2	0.10	1.7
ПВЖС С1218	45.5	0.21	1.6
ВВЖС С1219	81.1	0.03	0.3

Установлено [138], что экстракция ниобия возрастает с ростом длины углеводородной цепи спиртов и при переходе от первичных к вторичным ВЖС. Коэффициент распределения при экстракции технической смесью ВВЖС С1219 из смеси кислот 8 моль/л HCl и 2 моль/л H₂SO₄ достигал 81.1. При этом титан соэкстрагировался слабо, коэффициенты распределения не превышали 1.7 и 0.3 для первичных и вторичных ВЖС соответственно.

Таким образом, наиболее селективным экстрагентом ниобия(V) на фоне значительных количеств титана из изученных является техническая смесь ВВЖС С1219 (производства России, г. Щебекино). Экстракция ниобия(V) незначительна при содержании кислот менее 7 моль/л HCl и 2 моль/л H₂SO₄, и заметно возрастает с ростом их концентраций в пределах, в моль/л: 7–10 для HCl и 2–4 для H₂SO₄. Последнее согласуется с преобладанием катионных и анионных форм ниобия(V) в зависимости от кислотности. При увеличении концентрации ниобия(V) от 1 до 15 г/л на фоне 20 г/л титана(IV) коэффициенты снижаются незначительно, степень извлечения Nb смесью вторичных ВЖС достигает 99% при соэкстракции ~25% Ti. Увеличение содержания титана в исходном растворе начинает подавлять экстракцию ниобия только при концентрациях >30 г/л Ti, но даже при 100 г/л титана степень извлечения ниобия из соляно-серноокислого раствора за одну ступень достигает 75%. Таким образом, смесь ВВЖС С1219 может быть использована для отделения ниобия(V) от больших количеств титана(IV) из кислых соляно-серноокислых растворов.

Исследование экстракции тантала ВЖС С6-С18 из соляно-сернокислых растворов [139] показало значительное влияние «старения» растворов на показатели его извлечения из-за его полимеризации. Присутствие в растворе 3–6 моль/л H_2SO_4 в определенной степени препятствует образованию полимерных форм тантала. При экстракции из свежеприготовленных растворов (1 г/л Ta_2O_5 , 4 моль/л H_2SO_4), содержащих 10–11 моль/л HCl , первичными ВЖС достигается извлечение 94–99% тантала ($D_{\text{Ta}} \sim 60$), коэффициенты распределения возрастают с ростом длины цепи спирта и кислотности. Вторичные ВЖС С1219 значительно хуже экстрагируют тантал из таких растворов ($D_{\text{Ta}} \sim 1$), поэтому для этого целесообразно использовать первичные ВЖС, например, техническую смесь первичных спиртов (ПВЖС) С1218. Отмечено, что при стоянии танталовых растворов, содержащих 10.5 моль/л HCl и 4 моль/л H_2SO_4 , от 5 часов до 10 суток степень извлечения первичными ВЖС постепенно падает с 88 до ~50% (D_{Ta} соответственно с 60 до 0.7), что связано с образованием малоактивных полимерных электронейтральных форм, неэкстрагируемых ВЖС:



Экстракция фторидных комплексов ниобия(V) и тантала(V) из кислых растворов

Установлено, что введение F^- иона в «стоявшие» растворы до соотношения $[\text{Ta}]:[\text{F}] = 1:(25-50)$ повышает степень извлечения тантала(V) до 94–99.5% как первичными, так и вторичными ВЖС за счет разрушения полимерных форм. В [140] отмечено, что ПВЖС С6-С18 извлекают тантал из F^- содержащих растворов значительно лучше, чем ниобий. Однако введение избытка HF снижает извлечение обоих элементов. Поэтому для экстракции тантала(V) из «стоявших» соляно-сернокислых растворов рекомендовано использовать ВЖС, предварительно насыщенные HF [102, 139].

Таким образом, для повышения эффективности экстракции и глубокого разделения ниобия, тантала и примесных элементов путем жидкостной экстракции в общем случае желательно введение в систему фторид-ионов. Фторид-содержащие системы характеризуются высокой селективностью экстракции тантала и ниобия, поскольку они образуют фторидные комплексы с минимальным среди сопутствующих металлов отрицательным зарядом [104]. Уже при соотношении $[\text{Ta}]:[\text{F}] = 1:7$ образуются мономерные формы тантала, устойчивые в растворах в широком интервале концентраций металлов и лигандов [145]. В присутствии избытка F^- комплексы металлов мономерны, что делает систему удобной для экстракционного разделения тантала, ниобия и титана. На сегодняшний день F^- содержащие системы применяются в большинстве промышленных схем разделения ниобия и тантала [102–104, 120]. Что также обусловлено необходимостью использования для разложения Ta-Nb-содержащего сырья во многих случаях плавиковой кислоты. При этом для снижения расхода агрессивной и токсичной HF ее чаще используют в смеси с другими неорганическими кислотами (как правило, с H_2SO_4).

Экстракция фторидов тантала и ниобия из сернокислых растворов одноатомными ВЖС С5-С10 различного строения достаточно тщательно изучена [115,

133, 146–148]. Установлено, что, в отличие от бесфторидных систем [115, 138, 139], с увеличением длины углеводородной цепи от C5 до C10 при экстракции ВЖС нормального строения коэффициенты распределения снижаются (в частности, из 3 моль/л H_2SO_4 с 81.4 до 18.4 для Ta и с 0.45 до 0.14 для Nb). Поэтому по совокупности физико-химических и экстракционных свойств, растворимости в водных растворах, доступности и стоимости из всех рассмотренных спиртов наиболее рациональны для широкого использования алифатические ВЖС C8 – ряда ОКЛ. ВЖС C8 образуют большое количество изомеров, отличающихся положением ОН-группы и строением алкильного радикала. Изомеры заметно различаются своими свойствами [115]. Экстракция фторидов Nb и Ta ОКЛ различного строения детально изучалась авторскими коллективами ИХТРЭМС и МИТХТ [103, 104, 115, 120, 133, 149 и др.].

Установлено, что в зависимости от строения, экстракционная способность спиртов C8 увеличивается в ряду:

первичные < вторичные < третичные,

что обусловлено возрастанием основности функциональной группы. В частности, экстракция фтор-комплексов ниобия и тантала возрастает в ряду [146]:

3,7-диметилоктанол-3 < 2-метилоктанол-2 < ОКЛ1 < изеооктанол (ИОС) < ОКЛ2.

Чем сильнее экстракционные свойства, тем ниже селективность (табл. 23), которая также уменьшается при возрастании разветвленности углеводородного радикала [115, 146].

Таблица 23. Влияние строения ВЖС C8-C10 на экстракцию фторидов тантала(V) и ниобия(V) из сернокислых растворов, не содержащих свободной HF [146]. Состав исходного раствора, г/л: 7.1 Ta, 48.2 Nb; 3 моль/л H_2SO_4

Экстрагент	Коэффициенты распределения, D		Степень извлечения, %		Коэффициент разделения, $\beta_{\text{Ta/Nb}}$
	Ta	Nb	Ta	Nb	
ОКЛ1	35.5	0.5	97.3	33.3	71.0
ОКЛ2	92.9	0.7	98.9	41.0	132.7
ИОС	40.3	0.5	97.5	33.3	80.6
2-метилоктанол-2	92.9	1.44	98.9	59.0	64.5
3,7-диметилоктанол-3	23.8	0.39	96.0	28.2	61.0

Особенности строения углеводородных радикалов, по-видимому, также способны влиять на экстракционные свойства, поскольку в [115] приведен несколько отличный порядок экстрагируемости тантала спиртами C8-C10:

третичные с двумя заместителями < нормальные первичные <
разветвленные первичные < третичные с одним короткоцепочным
заместителем $\approx$ нормальные вторичные;
и ниобия:

третичные < нормальные первичные < разветвленные первичные
< вторичные.

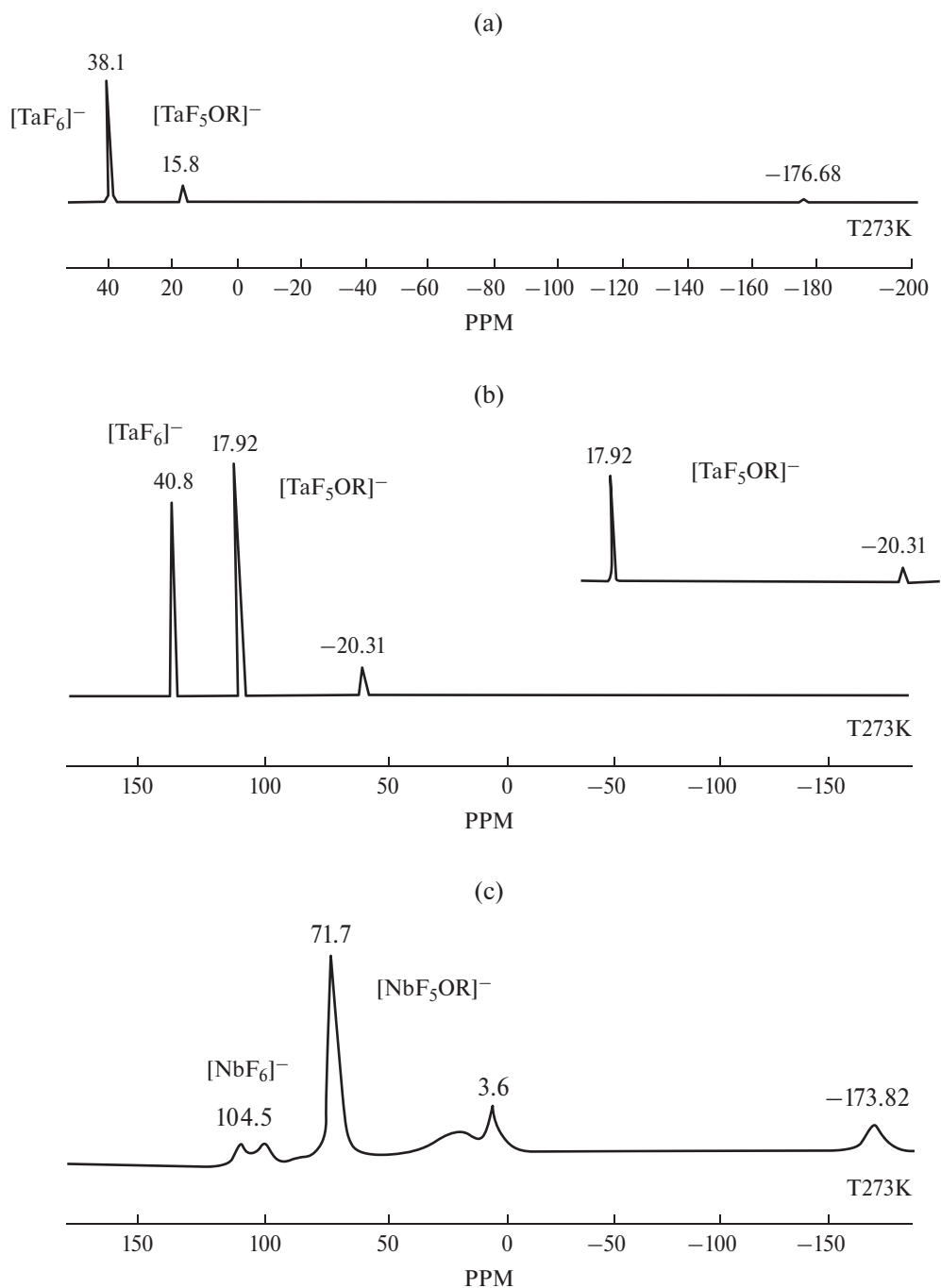


Рис. 30. ЯМР-спектры F^{19} : а – тантал в ОКЛ1; б – тантал в ОКЛ2; с – ниобий в ОКЛ2 [146]

Приведенный порядок в рядах в целом соответствует изменению основности и стерической доступности атома кислорода ОН-группы в молекуле спирта.

Как видно из табл. 23, наибольшую селективность экстракции тантала в присутствии ниобия обеспечивает ОКЛ2. В совокупности с физико-химическими свойствами, хорошо подходящими для процессов жидкостной экстракции (температура вспышки 73 °С, низкая растворимость, вязкость и плотность, высокая химическая стойкость), а также относительно невысокой стоимостью и доступностью, ОКЛ2 можно считать одним из наиболее перспективных и экономически обоснованных экстрагентов для извлечения тантала и ниобия [108, 150].

Механизм экстракции фторидных комплексов Ta и Nb ОКЛ изучался различными физико-химическими методами [146, 149, 151].

В ЯМР-спектрах экстрактов ОКЛ (рис. 30), содержащих тантал, установлено наличие трех групп сигналов в областях 36.7–41.7, 14.7–18.5, 20.3–26.7 м.д. Первый сигнал обусловлен присутствием в растворе октаэдрического комплекса TaF_6^- . Сложные сигналы в других областях спектра, по-видимому, связаны с образованием транс-комплекса TaF_5L , где L – алкоксильная группа или, маловероятно, мостиковый кислород. В области сильных полей (–175 м.д.) имеется малоинтенсивный сигнал соэкстрагируемой HF. Однако нельзя исключить, что его наличие связано с ее образованием в органической фазе по реакции обмена [146]:



В пользу этого предположения указывает наличие этого сигнала в спектрах экстрактов, полученных в условиях дефицита фтор-иона.

Следует отметить, что одновременное присутствие сигнала TaF_6^- и HF указывает на то, что между анионами не происходит обмена атомами фтора. В противном случае между соответствующими сигналами был бы расположен широкий обменный сигнал.

ИК-спектр танталсодержащего экстракта имеет интенсивную симметричную полосу с максимумом 616 см^{-1} , обусловленную валентными колебаниями связи Ta-F в комплексном ионе TaF_6^- . В спектре отсутствуют полосы в области $520\text{--}560\text{ см}^{-1}$, характерные для TaF_7^{2-} , и нет интенсивной полосы в области $800\text{--}900$ и $1000\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ (области валентных колебаний группы C-O-), что свидетельствует об отсутствии в экстрагируемом комплексе группы Ta=O, что согласуется с данными ЯМР о наличии в экстракте комплекса $HTaF_6$ и отсутствии оксифторидных форм [152, 146].

В ЯМР-спектре экстракта ниобия имеется четыре полосы, м.д.: 104.5, 71.7, 3.3 и –173.82. Широкий сигнал при 104.5 м.д. обусловлен присутствием комплекса NbF_6^- , малоинтенсивный при –173.82 относится к HF, при 71.7 и 3.6 обусловлены присутствием в экстракте NbF_5OR^- и $NbF_4(OR)_2^-$. В спектре насыщенного экстракта исчезает сигнал, относящийся к плавиковой кислоте при одновременном увеличении сигналов NbF_5OR^- и $NbF_4(OR)_2^-$, что позволяет предположить, что образовавшаяся по реакции замещения HF полностью переходит в водный раствор, способствуя образованию алкоксизамещенных комплексных фторидов.

ИК-спектр экстракта ниобия заметно отличается от спектра тантала. В нем имеются 2 интенсивные полосы в области $580\text{--}640\text{ см}^{-1}$ и $750\text{--}900\text{ см}^{-1}$. Пики при 620 и 441 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связи Nb-F в комплексе

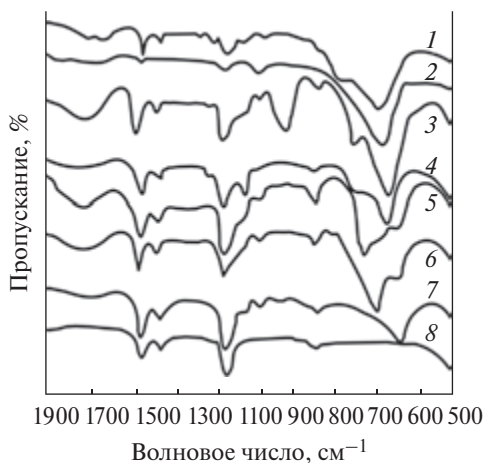


Рис. 31. ИК-спектры свежих и выдержанных экстрактов Nb, Ta и Ti основе ОКЛ, полученных из фторид-содержащих растворов [149]: экстракты Ti: 2 – свежий; 1 – выдержанный 7 мес.; экстракты Nb: 4 – свежий; 3 – выдержанный 7 мес.; экстракты Ta: 7 – свежий экстракт; 6 – выдержанный 7 мес.; 5 – выдержанный 24 мес.; 8 – исходный экстрагент

NbF_6^- , пик с максимумом при 857 см^{-1} , вероятно, является следствием смещения пика ОКЛ2 при 841 см^{-1} , поскольку не может принадлежать связи $\text{Nb}=\text{O}$ из-за отсутствия более интенсивной его полосы при 940 см^{-1} .

Полученные данные свидетельствуют об экстракции тантала и ниобия ОКЛ по гидратно-сольватному механизму с образованием комплексов типа: $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n\text{ROH}_m] \cdot [\text{MeF}_6^-]$, где $m \geq 2$ [146].

Одним из главных преимуществ ВЖС ряда ОКЛ по сравнению с альтернативными экстрагентами ниобия и тантала (МИБК, ТБФ и т.п.) является их достаточно высокая химическая устойчивость при многократном длительном контакте с плавиковокислыми растворами [4, 149].

В [149] изучался вопрос устойчивости ОКЛ к действию Ta- и Nb-содержащих плавиковокислых растворов и основные физико-химические свойства экстрактов ниобия и тантала на основе ОКЛ. Установлено заметное повышение вязкости экстрактов при стоянии более 10 часов, что связано с полимеризацией металлокомплексов в фазе экстрагента. Тем не менее увеличение вязкости почти не влияет на экстракционные свойства, и может быть преодолено проведением процесса при повышенной температуре (50°C). Изменение температуры в пределах $25\text{--}55^\circ\text{C}$ также практически не влияет на экстракцию Nb и Ta [115, 133, 153, 154].

При сравнении ИК-спектров чистых ОКЛ, и свежих и стоявших 7–24 месяца экстрактов (см. рис. 31) обнаружены изменения, которые могут быть объяснены процессами полимеризации металлов [149]. Таким образом, изомеры ВЖС C8–C10 (ОКЛ1, 2ЭГ и др.), особенно вторичный ОКЛ2, представляют большой интерес для практического использования при переработке Ta-Nb-содержащих фторидных растворов [133, 148, 153].

Процессы экстракции и реэкстракции фторидов Ta и Nb ОКЛ отличаются быстрой кинетикой, рекомендованное время смешивания фаз при использовании, например, ОКЛ2 не превышает одной минуты для обеих операций [133]. Увеличение кислотности водной фазы приводит к повышению коэффициентов распределения

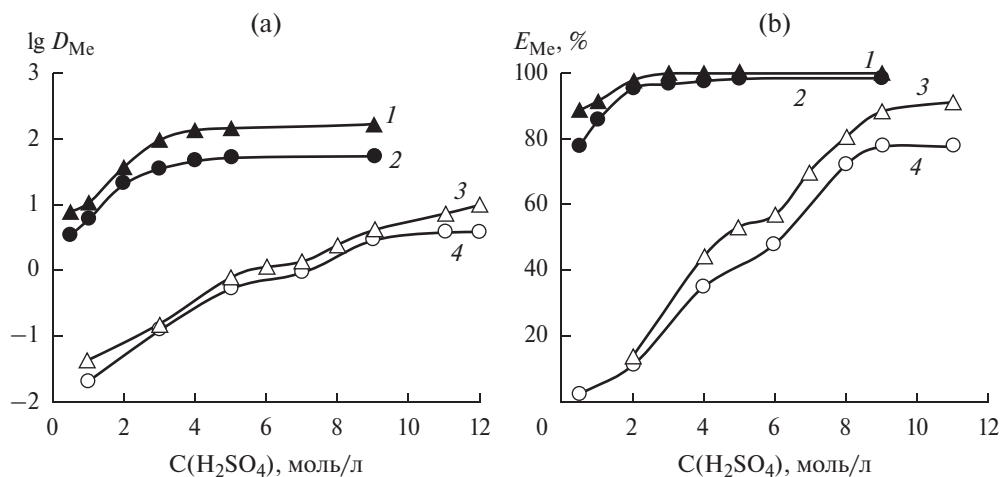


Рис. 32. Влияние концентрации H_2SO_4 на коэффициенты распределения (а) и степень извлечения (б) фторидов тантала (1, 2) и ниобия (3, 4) первичным (2, 4) и вторичным (1, 3) ОКЛ из сернокислых растворов при отсутствии свободной HF [146, 115]: 1, 3, Δ – ОКЛ2; 2, 4, $\circ$ – ОКЛ1; Состав исходного раствора, в г/л: 20.5 Ta; 21 Nb; O:B = 1:1, τ = 5 мин, T = 19 ± 2 °C

как ниобия, так и тантала, однако характер влияния данного фактора различается (рис. 32) [115, 133, 146, 153]. Если практически полное извлечение тантала(V) достигается при невысоких концентрациях H_2SO_4 (2.5–3 моль/л), заметное извлечение фторидных комплексов ниобия(V) возможно только в более кислых условиях ($H_2SO_4 > 6$ моль/л), что является предпосылкой для их разделения на стадии экстракции путем изменения кислотности водной фазы.

Увеличение экстракции металлов коррелирует с условиями образования хорошо экстрагируемых комплексов Ta и Nb. Также нельзя исключать высаливающего влияния H_2SO_4 на экстракцию комплексных металлокислот [115].

Как видно из рис. 33, селективность экстракции тантала с ростом кислотности водной фазы, особенно по HF, заметно снижается. Это связано с переходом хорошо экстрагирующегося однозарядного комплекса TaF_6^- в хуже экстрагирующийся двухзарядный TaF_7^{2-} , а слабо экстрагируемой многозарядной оксо-формы $NbOF_5^{2-}$ в хорошо экстрагируемую однозарядную NbF_6^- при увеличении кислотности [115]. Поэтому для более эффективного отделения тантала от ниобия целесообразна экстракция из растворов с пониженной кислотностью и низким содержанием HF, в частности, с содержанием свободной HF ~ 0 и 200 г/л H_2SO_4 [148].

В работе [115] установлено, что заметное снижение селективности экстракции тантала происходит при увеличении концентрации свободной HF сверх стехиометрии $[Me]:[F] = 1:6$, поэтому для лучшего отделения тантала от ниобия целесообразно поддерживать в исходном растворе соотношение $[Ta]:[F] \approx 1:6$, что соответствует содержанию фторид-ионов, необходимому для образования экстрагируемых комплексов MeF_6^- (рис. 34).

Как видно из рис. 35, зависимости коэффициентов распределения металлов от их концентрации в водной фазе для обоих металлов проходит через максимум, что может быть объяснено изменением состава экстрагируемого комплекса. По-видимому, с ростом содержания металлов в органической

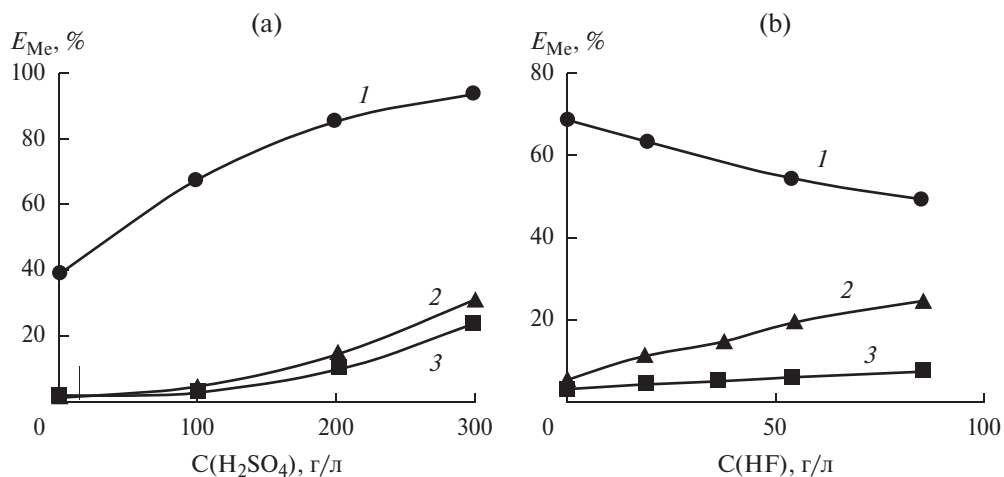


Рис. 33. Влияние содержания H_2SO_4 (а) и HF (б) в водной фазе на экстракцию фторидов тантала, ниобия и сурьмы ОКЛ1 [151]: 1, ● – Ta; 2, ▲ – Nb; 3, ■ – Sb.
Состав исходного раствора, в г/л: 80 Ta; 80 Nb; 0.84 Sb; (а) – 0 $HF_{своб}$; (б) – 100 H_2SO_4

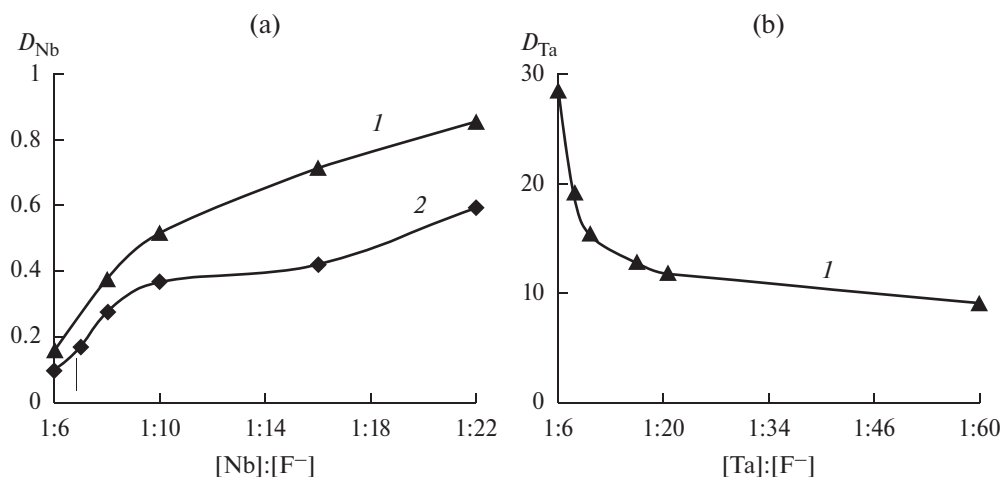


Рис. 34. Влияние соотношения $[Me]:[F]$ на коэффициенты распределения ниобия (а) и тантала (б) из фторидно-сернокислых растворов ОКЛ [115]: 1, ▲ – ОКЛ2; 2, ◆ – ОКЛ1;
 $C(Ta)_{исх} = 20.0$ г/л; $C(Nb)_{исх} = 25.0$ г/л; $C(H_2SO_4) = 3$ моль/л; $O:B = 1:1$, $\tau = 5$ мин

фазе в состав экстрагируемого комплекса входит меньшее количество молекул H_2O и спирта.

При относительно низких концентрациях металлов экстракция проходит по гидратно-сольватному механизму с образованием в органической фазе комплексов с максимально возможным содержанием воды и спирта, что сопровождается заметным изменением объема органической фазы. Начиная со значений концентраций металлов, соответствующих максимумам, обнаружено снижение изменения объема органической фазы после экстракции, что обусловлено уменьшением количества соэкстрагирующейся воды, и механизм экстракции, вероятно, приближен к оксониевому. По данным, полученным методом насыщения, из

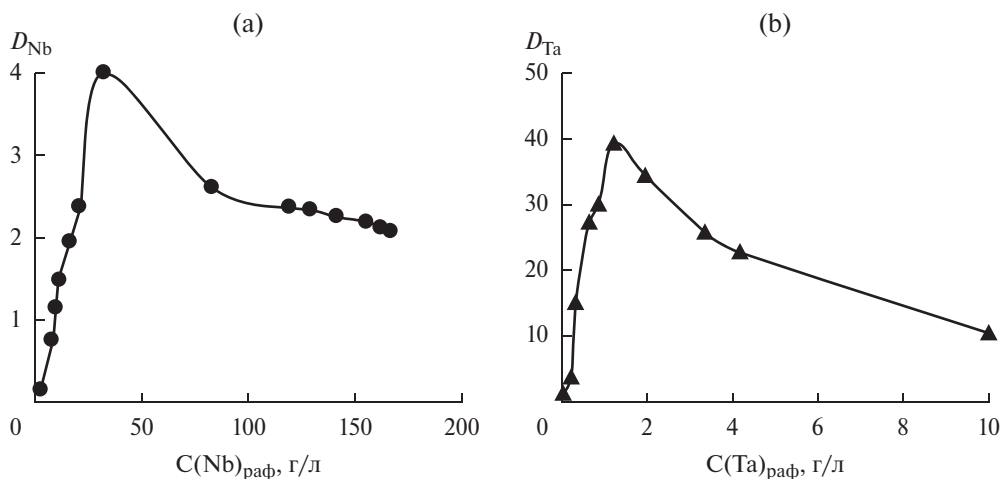


Рис. 35. Зависимость коэффициентов распределения ниобия (а) и тантала (б) от равновесной концентрации металлов в рафинате при экстракции ОКЛ2 [115].

(а) $C(H_2SO_4) = 6$ моль/л; (б) $C(H_2SO_4) = 3$ моль/л; O:B = 1:1, $\tau = 5$ мин

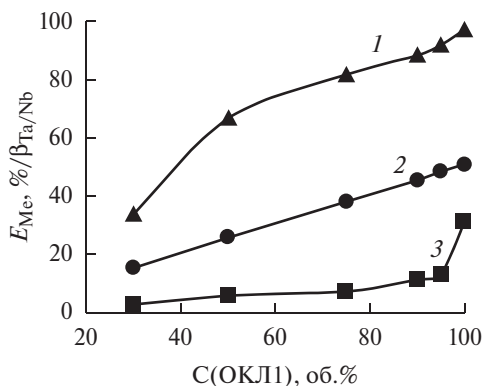


Рис. 36. Влияние концентрации ОКЛ1 в керосине на степень извлечения тантала, ниобия и их коэффициенты разделения [115]: 1, $\blacktriangle$ – Ta; 2, $\bullet$ – Nb; 3, $\blacksquare$ – $\beta_{Ta/Nb}$.

Состав исходного раствора, в г/л: 7.4 Ta; 44.0 Nb; 3 моль/л H_2SO_4 . O:B = 1:1, $\tau = 5$ мин

концентрированных по металлам растворов экстрагируются комплексы состава $[H_3O^+ \cdot 3RON][MeF_6^-]$. Емкость экстрагента на основе ОКЛ2 по ниобию при экстракции из 6 моль/л H_2SO_4 составила 342 г/л; по танталу достигала аналогичных значений при 3 моль/л H_2SO_4 [115]. Следует отметить, что полученные в [115] значения емкости экстрагента более чем в 2 раза превышают показанные в более ранних работах [153, 155] (130–134 г/л Nb_2O_5 при экстракции из 6 моль/л H_2SO_4 , и ~ 130 г/л Ta_2O_5 при экстракции из 3 моль/л H_2SO_4), где предельное насыщение экстрагента, по-видимому, не было достигнуто.

В работе [115] представлены данные по влиянию состава экстрагента на основе ВЖС, а также их смесей с другими нейтральными экстрагентами, на селективность экстракции тантала(V) и ниобия(V) из сульфатно-фторидных растворов с низким содержанием HF. Так, разбавление экстрагента (ОКЛ1)

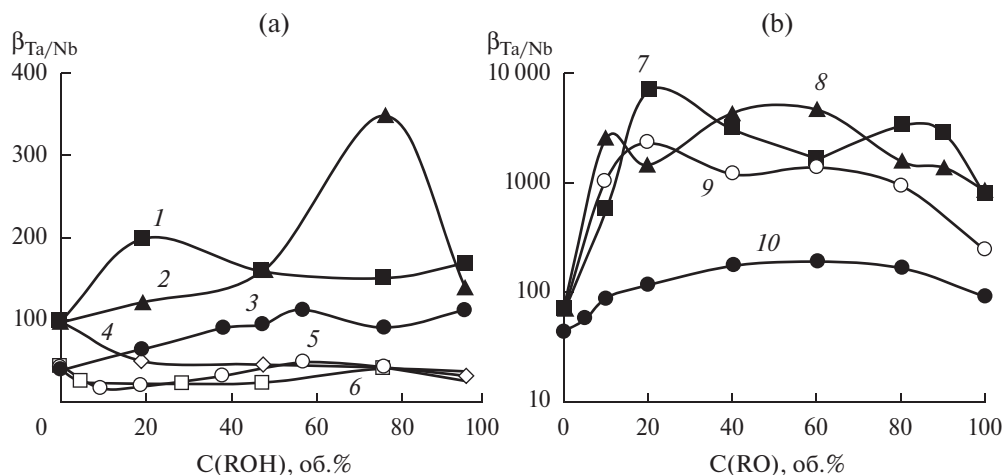


Рис. 37. Влияние состава бинарных экстракционных смесей на основе ОКЛ1 и ВЖС C5-C10 различного строения (ROH) (a) и смесей на основе ОКЛ1/ОКЛ2 и кетонов C5-C10 различного строения (RO) (b) на коэффициенты разделения тантала(V) и ниобия(V) [115]: (a) ОКЛ1 с добавлением: 1, ■ – АС; 2, ▲ – 2ЭГ; 3, ● – ОКЛ2; 4, ◇ – ДКЛ1; 5, ○ – циклогексанол (ЦГЛ); 6, □ – бензиловый спирт (БЗС); (b) 7, ■ – ОКЛ1+ЦГН; 8, ▲ – ОКЛ2+ЦГН; 9, ○ – ОКЛ1+ДБК; 10, ● – ОКЛ1+МИБК. Состав исходных растворов, в г/л, для кривых (1–3, 7–10): 31.0 Та, 2.3 Nb; для кривых (4–6): 7.0 Та, 48.0 Nb; молярное отношение $[Me]:[F] = 1:6$; 3 моль/л H_2SO_4 ; O:B = 1:1, $\tau = 5$ мин

инертным разбавителем (деароматизированным керосином) снижает селективность экстракции тантала (рис. 36) [115].

Применение бинарных смесей ОКЛ1 со спиртами C5-C10, особенно алифатическими, в различном их сочетании относительно слабо влияет на селективность экстракции фторидов Nb и Та из 3 моль/л H_2SO_4 (рис. 37, а). Однако отмечено, что при использовании их в составе смешанного экстрагента обнаружено уменьшение растворимости компонентов в водной фазе по сравнению с индивидуальными спиртами, что может позволить использовать более эффективные смеси ВЖС, например, смесь ОКЛ1 с АС, в технологическом приложении.

Добавка в ОКЛ высокомолекулярных кетонов в большей степени влияет на селективность экстракции ниобия и тантала (рис. 37, б). Установлено, что кетоны синергетически улучшают экстракцию тантала, но снижают экстракцию ниобия. Таким образом, смеси ОКЛ с кетонами отличаются повышенной селективностью экстракции.

В [156, 157] сообщается о высокой эффективности технической синергетической смеси, содержащей 10–15% метилгептилкетона (МГПК) в ОКЛ2 ($\beta_{Ta/Nb} = 214$), производимой в Китае, для экстракции примеси тантала из ниобиевого реэкстракта (80.4 г/л Nb_2O_5 , 21.9 Ta_2O_3 , 1.25 $HF + 1$ моль/л H_2SO_4). За 6 ступеней экстракции содержание Та в растворе было снижено до $\leq 0.03\%$. Смесь не теряет экстракционной способности 30 циклов экстракции-реэкстракции, обладает хорошими кинетическими и гидродинамическими характеристиками, невысокой стоимостью и является перспективным промышленным экстрагентом.

Запатентован способ экстракционного разделения тантала и ниобия из кислых фторидно-сульфатных растворов синергетическим экстрагентом на основе ОКЛ1 и МИБК [158].

Следует отметить, что несмотря на улучшение экстракции ниобия при экстракции смесями может улучшаться и соэкстракция некоторых примесей, поэтому выбор экстрагента зависит от состава сырья и требований к продукту.

Влияние макропримесей кремния и титана на экстракцию фторидов ниобия(V) и тантала(V)

В зависимости от вида сырья, состав фторидных Ta-Nb-содержащих растворов может значительно отличаться по качественному и количественному содержанию металлов и примесей. Например, при переработке традиционного ниобо-танталового сырья – колумбитовых, танталитовых, пироксеновых и микролитовых концентратов, получают растворы с относительно высоким содержанием Ta и Nb, и не высоким – примесей. В то же время при переработке нетрадиционного (титанового) сырья растворы выщелачивания более разбавлены по ниобию и танталу (на один-два порядка) и содержат высокие концентрации примесей. Наиболее широко распространенными макропримесями, сопутствующими танталу и ниобию, являются титан и железо в титанониобатах, кремний и цирконий в эвдиалите, олово в оловянных шлаках [151, 159–161].

При изучении влияния макропримесей ряда элементов (титана, кремния, железа, алюминия, циркония и др.) была установлена возможность эффективной экстракции ниобия и тантала нейтральными экстрагентами из чисто фторидных сред без введения H_2SO_4 [159–170]. Высаливающее действие таких макропримесей связано с их способностью образовывать фторметаллатные кислоты, сравнимые по силе с минеральными кислотами (H_2SO_4). Диссоциация фторметаллатных кислот повышает кислотность водной фазы, усиливая экстракцию Nb и Ta [160].

Системы, содержащие повышенные количества титана и кремния, образуются при гидрофторидной переработке некоторых видов танталита и колум-

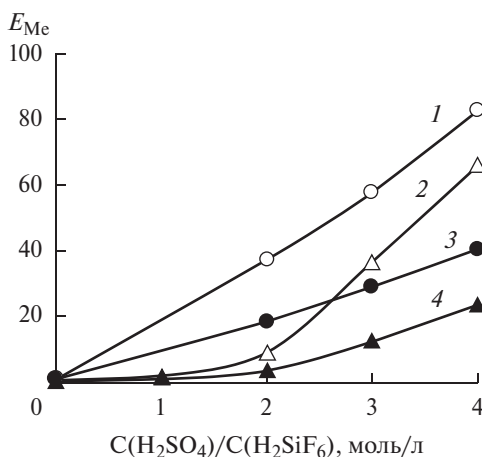


Рис. 38. Влияние концентрации кремниевой (1, 2) и серной (3, 4) кислот на экстракцию ниобия(V) и тантала(V) ОКЛ1 [161]: 1, ○, 3, ● – Ta; 4, ▲, 2, △ – Nb.

Состав исходного раствора, в г/л: 8.15 Ta; 7.0 Nb; 3 моль/л $HF_{своб}$; O:B = 1:10

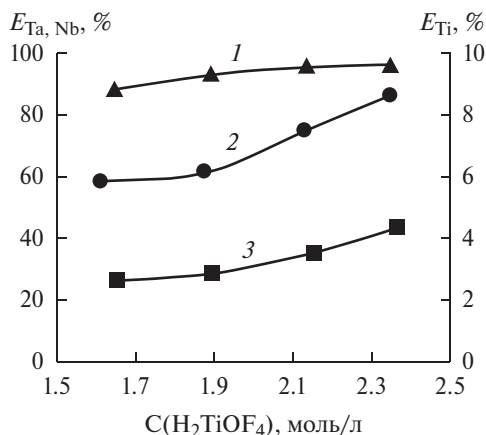


Рис. 39. Влияние концентрации титана на степень извлечения тантала, ниобия и титана при экстракции ОКЛ1 из фторидного раствора: 1, $\blacktriangle$ – Ta(V); 2, $\bullet$ – Nb(V) и 3, $\blacksquare$ – Ti(IV) [165]. Состав исходного раствора, моль/л: 0.047 Ta, 0.11 Nb, 1.62–2.34 Ti, 0.14 Si, 8 $\text{HF}_{\text{своб}}$; O:B = 1:1

бита, а также отечественного нетрадиционного сырья – лопарита и перовскита, по технологиям, разработанным в ИХТРЭМС [147, 170–177]. Влияние содержания таких макропримесей на экстракцию ниобия и тантала представлено на рис. 38–39.

Как видно из рис. 38, увеличение содержания H_2SiF_6 в растворе, содержащем 3 моль/л свободной HF, даже в большей степени, чем H_2SO_4 , стимулирует экстракцию как тантала, так и ниобия ОКЛ1 [161, 178]. Из рис. 39 очевидно, что увеличение концентрации титана более 1.8 моль/л (~85 г/л) приводит к заметному усилению экстракции тантала и особенно ниобия. Однако, в то же время увеличивается и соэкстракция самой макропримеси титана, поэтому при переработке растворов с высоким содержанием титана необходима оптимизация операций экстракции и промывки экстракта от примесей. Таким образом, при переработке сырья с высоким содержанием титана и кремния экстракция тантала и ниобия ОКЛ на фоне макропримесей может быть проведена без подкисления H_2SO_4 .

В работах [179, 180] также показана возможность эффективной экстракции примеси Ta ОКЛ1 на фоне высокого содержания ниобия (при очистке ниобиевого резэкстракта), когда в качестве фторметаллатной макропримеси, стимулирующей экстракцию тантала во фторидной системе, выступал HNbF_6 , что позволило очистить концентрированный фторидный раствор ниобия от Ta без дополнительного подкисления минеральной кислотой. Изучение высаливающего действия макропримесей этих элементов позволило разработать новые варианты разделения Nb и Ta и отделения их от основных примесей.

Распределение сопутствующих примесей при экстракции фторидов ниобия(V) и тантала(V)

В процессах экстракции ниобия и тантала ОКЛ из фтор-содержащих растворов сопутствующие элементы, как правило, практически не извлекаются, оставаясь в рафинатах [115, 133, 146, 149, 151, 153, 155]. Имеется большое количество данных о возможности экстракционной очистки тантала и ниобия

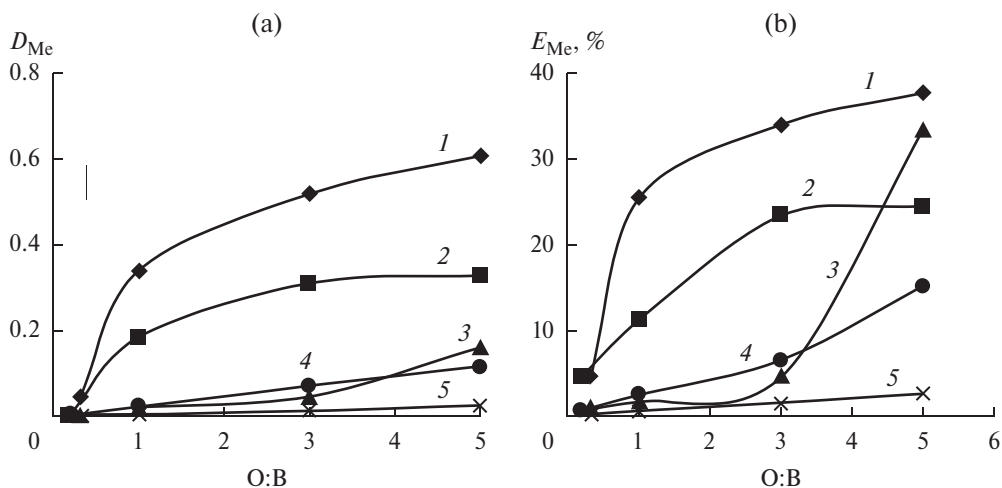


Рис. 40. Влияние соотношения фаз на коэффициенты распределения (а) и степень извлечения (б) некоторых примесей ОКЛ1 из фторидно-сернокислого раствора [115, 146]:

1, $\blacklozenge$ – Cu; 2, $\blacksquare$ – Zn; 3, $\blacktriangle$ – W; 4, $\bullet$ – Fe; 5, $\times$ – Mn.

Состав исходного раствора, г/л: 7.4 Ta, 44.0 Nb, 0.64 W, 0.75 Cu, 0.45 Fe, 0.65 Zn, 0.57 Mn, 292 H_2SO_4 ; O:B = (5:1)-(1:5), τ = 5 мин

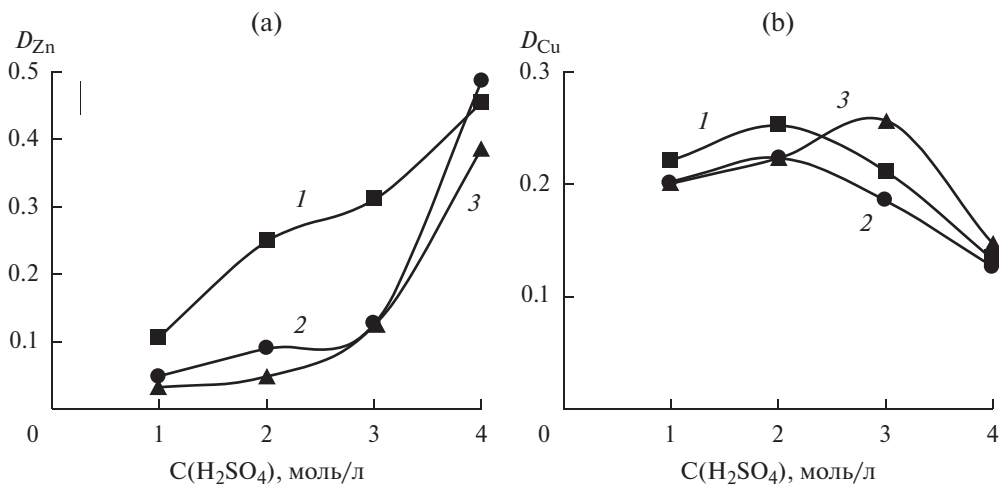


Рис. 41. Влияние концентрации H_2SO_4 на коэффициенты распределения цинка (а) и меди (б) при экстракции ОКЛ различного строения из Nb-Ta-содержащих сульфатно-фторидных растворов [115]: 1, $\blacksquare$ – 2ЭГ; 2, $\bullet$ – ОКЛ1, 3, $\blacktriangle$ – ОКЛ2.

$C(Me)_{исх} \sim 0.65$ г/л, O:B = 1:1, τ = 5 мин

от кремния, титана, железа, марганца, вольфрама, олова и многих других элементов [102, 151, 155]. Основной причиной низкого извлечения большинства сопутствующих элементов из фторидных сред является высокий отрицательный заряд их фторидных комплексов [17]. Во фторидных комплексах элементы проявляют максимальное координационное число, а чем больше заряд аниона, тем хуже он экстрагируется. Если же образуются однозарядные анионные

фторидные комплексы, то они вследствие своего небольшого размера меньше нарушают структуру воды. Кроме того, вследствие слабости фтороводородной кислоты активность воды меньше, чем в растворах других кислот, что также ведет к уменьшению извлечения [102, 151].

На рис. 40 показано влияние отношения фаз на стадии экстракции на соэкстракцию некоторых примесей в процессе извлечения тантала из технологического раствора, содержащего, в г/л: 44.0 Nb₂O₅, 7.4 Ta₂O₅, 0.75 Cu, 0.65 Zn, 0.64 W, 0.57 Mn, 0.45 Fe³⁺ и ~300 H₂SO₄ [115, 153]. Как видно из рисунка, при экстракции ОКЛ1 при O:B ≤ 2 наблюдается заметная соэкстракция только меди и цинка ($D_{Cu} \sim 0.4$, $D_{Zn} \sim 0.2$), коэффициенты распределения Fe, Mn и W не превышают 0.05.

Дополнительные исследования соэкстракции цинка и меди в присутствии фторидов Nb и Ta ОКЛ1 различного строения показали (рис. 41) [115], что с ростом кислотности водной фазы до 4 моль/л H₂SO₄ извлечение цинка увеличивается, а меди – проходит через максимум при 2–3 моль/л H₂SO₄. В условиях экстракции тантала (3–4 моль/л H₂SO₄) соэкстракция Zn и Cu может достигать 20–30%, поэтому необходимо проведение промывки экстракта от примесей. Как видно из рис. 40, большей селективностью по отношению к цинку отличается вторичный спирт.

По данным [181, 182] (рис. 42) из сернокисло-фторидных растворов ОКЛ1 совместно с ниобием в значительной степени экстрагирует титан, коэффициенты распределения которого даже выше, чем ниобия, при 2–4 моль/л H₂SO₄, что следует учитывать при разработке экстракционных схем переработки высокотитанистого сырья.

В работе [151] особое внимание уделено изучению соэкстракции сурьмы ОКЛ1 как одной из наиболее проблемных примесей, сопутствующих Ta и Nb в сырье. Известно, что сурьма способна довольно эффективно экстрагироваться алифатическими ВЖС, особенно из кислых хлоридных растворов [183–187]. При экстракции ОКЛ1 из сульфатно-фторидных растворов она может в заметной сте-

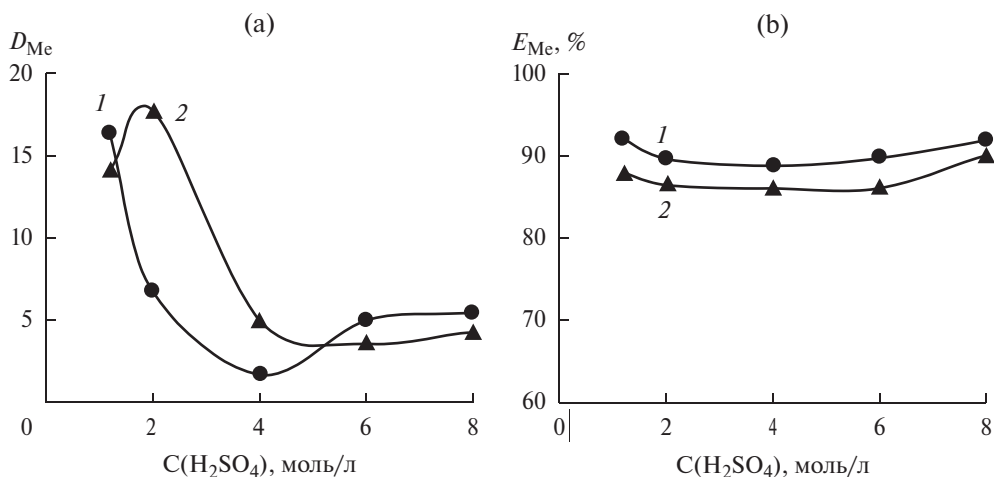


Рис. 42. Влияние концентрации H₂SO₄ на экстракцию Ti(IV) и Nb ОКЛ1 [182, 181]: 1, ● – Nb; 2, ▲ – Ti. Состав исходного раствора, моль/л: 0.01 Nb, 1.0 Ti, 0.06 F⁻; O:B = 1:1, τ = 20 мин

пени (~25% при 300 г/л H_2SO_4) переходить в экстракт преимущественно в виде $[\text{SbF}_6]^-$ по гидратно-сольватному механизму совместно с целевыми металлами (см. рис. 33) [186–188].

Как очевидно из рис. 33, при использовании ОКЛ1 в качестве экстрагента наиболее проблематично отделить сурьму(V) от ниобия(V). Установлено, что уменьшение отношения О:В в меньшей степени влияет на экстракцию сурьмы, поэтому возможно ее отделение от ниобия селективной экстракцией Sb ОКЛ1 в условиях избытка водной фазы.

Авторами [151, 189–192] был предложен экстракционный способ отделения сурьмы от ниобия путем снижения кислотности водной фазы за счет частичной нейтрализации аммиаком и/или введением NH_4F до суммарной концентрации фторид-ионов 6–16 моль/л и отношения $[\text{HF}]:[\text{NH}_4\text{F}] = 1:(0.1–0.7)$ [191], что снижает соизвлечение ниобия за счет гидролиза экстрагируемой формы NbF_6^- , при этом степень извлечения сурьмы меняется мало. Однако данный подход не кажется оптимальным при использовании изомеров ОКЛ в качестве экстрагента из-за относительно низкой экстракции Sb(V) и необходимости дальнейшего подкисления рафината для экстракции ниобия. Кроме того, для эффективного извлечения сурьмы ОКЛ или ТБФ требуется значительное число ступеней экстракции. Поэтому, по-видимому, предпочтительна совместная экстракция элементов с последующей отмывкой экстракта и/или разделением на стадии реэкстракции. Поскольку увеличение концентрации NH_4F подавляет экстракцию не только Nb, но и Sb, концентрированные растворы фторида аммония могут быть использованы для отмывки экстрактов от Sb и Nb [151].

Для промывки экстрактов от ряда примесей в работе [146] были опробованы растворы: 1 моль/л Na_2SO_4 , 0.5 моль/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 3% H_2O_2 , NH_3 (1:1), 0.5 моль/л H_3Cit , 0.5 моль/л Na_3Cit , дистиллированная вода; установлено, что использование любого из перечисленных позволяет хорошо очистить экстракт от соэкстрагирующихся примесей, а также частично реэкстрагировать ниобий за счет его гидролиза с образованием трудно экстрагируемых оксифторидных форм $[\text{NbOF}_5]^{2-}$. Наиболее полное извлечение ниобия и примесей из экстракта обеспечивает использование воды или раствора сульфата натрия. Для уменьшения потерь тантала процесс рекомендуется вести при $\text{O:В} > 10$ в режиме противотока.

В [167, 193] для промывки Ta-Nb-Ti-содержащих экстрактов на основе ОКЛ1 рекомендованы вода или 100 г/л H_2SO_4 при $\text{O:В} \approx 10:1.5$ при необходимости отмывки Nb и Ti из танталового или 300–400 г/л HF для отмывки Ti из ниобиевого экстрактов. В зависимости от примесного состава сырья для промывки экстрактов возможно применение смеси кислот $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ [194, 195].

Как видно из рис. 43, рост концентрации H_2SO_4 в промывном растворе ведет к уменьшению степени перехода всех элементов за счет образования хорошо экстрагируемых комплексов, в то время как увеличение концентрации HF приводит к образованию хуже экстрагирующихся двухосновных металлокислот тантала и титана H_2TaF_6 и H_2TiF_6 , т.е. увеличивает отмывку из экстракта титана и тантала. Таким образом, для эффективной отмывки от примесей (титана и др.) рекомендованы растворы, содержащие 350 г/л H_2SO_4 и 100 г/л HF [194, 195].

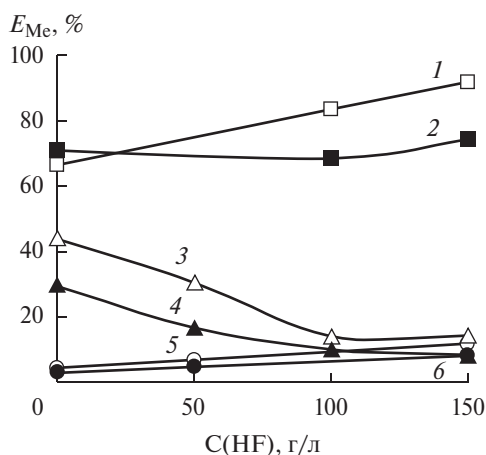


Рис. 43. Влияние концентрации HF на степень отмывки титана, ниобия и тантала из экстракта на основе ОКЛ1 растворами H_2SO_4 различной концентрации [194,195]: 1, □, 2, ■ – Ti; 3, △, 4, ▲ – Nb; 5, ○, 6, ● – Ta. Концентрация H_2SO_4 в промывном растворе, г/л: 1, 3, 5–350; 2, 4, 6–450; исходное содержание металлов в экстракте, в г/л: 62.7 Ta; 54.1 Nb; 0.072 Ti; O:B = 3:1

Таблица 24. Промывка экстракта ниобия на основе ОКЛ1 [196]. Исходное содержание металлов в экстракте, в г/л: 20 Nb_2O_5 ; 2.5 TiO_2

Состав промывного раствора, г/л		O:B	Степень отмывки, %	
HF	Nb_2O_5		Nb	Ti
200	–	10:1	28.0	87.0
290	–	10:1	22.0	86.0
410	–	10:1.5	13.0	68.0
100	60	10:1.5	71.0	73.0
200	60	10:1.5	91.0	75.0
100	120	10:1.5	108.0	>95
200	120	10:1.5	132	87

С целью снижения потерь целевых металлов и «выдавливания» примесей на стадии промывки экстракта могут быть использованы Ta- или Nb-содержащие оборотные растворы [149, 178, 179, 193]. В частности, в [193, 196] для удаления примесей ниобия из танталового и титана из ниобиевого экстрактов на основе ОКЛ1 рекомендовано использовать растворы фторметаллатных кислот, содержащие 40–60 г/л Ta_2O_5 (например, часть водного реэкстракта) и 100 г/л Nb_2O_5 соответственно, при O:B = 10:(1–1.5) [196]. Отмечено, что действие таких растворов аналогично растворам, подкисленным минеральными кислотами, и позволяет эффективно (на >80% за 1 ступень) удалить из экстрактов примеси ниобия и титана (табл. 24).

Реэкстракция ниобия из фазы ОКЛ1 возможна водой, для реэкстракции тантала предпочтительно использовать подкисленную H_2SO_4 воду при равновесном pH ~ 1 [153, 155]. Также эффективна реэкстракция концентрированным раствором фторида аммония (200 г/л) [151].

Перспективные и промышленные экстракционные технологии ниобия(V) и тантала(V)

В промышленности разделение Ta(V) и Nb(V) экстракцией из фторидных растворов начали использовать в начале 60-х гг. XX в. взамен метода дробной кристаллизации Мартиньяка [197, 120]. В качестве экстрагентов применялись МИБК (США, Япония, Англия, Бельгия) и ТБФ (Индия, СССР). Также имеются данные об использовании в промышленном масштабе ЦГН и диизопропилкетона (ДИПК) [102]. Алифатические ВЖС для экстракции ниобия и тантала в промышленном масштабе использовались в Китае. Экстракционная технология на ОКЛ2 впервые была испытана и внедрена в 1975 г. на заводе Ningxia Smelter (Китай), а к началу 1990-х гг. использовалась практически на всех основных Ta-Nb производствах этой страны, в том числе для получения особо чистых продуктов [108, 157, 198, 197] (табл. 25).

Подробности технологий не раскрываются. Но выбор вторичного ВЖС, вероятно, связан с его меньшей растворимостью по сравнению с первичным [198]. Отмечено [197], что разработка нового экстракционного оборудования позволила реализовать процесс в формате экстракции из пульпы, что решало часть проблем с образованием третьей фазы.

Таблица 25. Объемы производства тантала и ниобия с применением жидкостной экстракции в Китае (по состоянию на начало 1990-х гг.) [197]

Завод		Ningxia Nonferrous Metals Smelter	Jiujiang Nonferrous Metals Smelter	Ta-Nb Division of Zhuzhou Hard Metal Factory	Tsanghua Smelter	Ta-Nb Hydro-metallurgical Plant of Limu Tin Mine
Локация		Shizuishan, Ningxia AR*	Jiujiang, Jiangxi province	Zhuzhuo, Hunan province	Guangzhou, Guangdong province	Limu, Guangxi AR
Экстрагент		МИБК	ОКЛ2			
Мощность, т/год	K ₂ TaF ₇	180	100	100	80	60
	Nb ₂ O ₅ , техн.	60	40	40	80	30
	Ta ₂ O ₅ , техн.	—	20	30	—	—
	Nb ₂ O ₅ , ОСЧ	5	20	—	—	—
	Ta ₂ O ₅ , ОСЧ	3	10	—	—	—

*AR – автономный регион.

Экстракционное разделение Ta/Nb в технологии обычно осуществляют по одному из двух вариантов: либо сначала проводят селективную экстракцию тантала (при низкой кислотности растворов), затем, после корректировки кислотности, экстрагируют ниобий; либо проводят совместную экстракцию Ta(V) и Nb(V) при высоких содержаниях минеральных кислот с последующим разделением металлов или на стадии реэкстракции, или при дальнейшей переработке реэкстракта [105, 108, 109, 120, 199].

Первый вариант в большей степени подходит для богатого тантал-ниобиевого сырья, при выщелачивании которого могут быть получены слабокислые растворы с высокими содержаниями тантала. Второй способ удобен для первичного концентрирования ниобия и тантала и отделения их от основного количества примесей из сильноокислых разбавленных по Ta и Nb растворов, получаемых при переработке бедного сырья.

В частности, по первому варианту предложены технологические схемы для разделения Ta и Nb при переработке растворов вскрытия танталита [153, 155] и колумбита [149, 167, 194, 195, 200]. В [153, 155] опубликованы результаты испытаний экстракции тантала и ниобия ОКЛ2 из фторидно-сернокислого раствора выщелачивания танталита, содержащего, г/л: 46.2 Ta₂O₅, 29.6 Nb₂O₅ и 200 H₂SO₄ на каскаде лабораторных экстракторов смесительно-отстойного типа [153]. На первом этапе экстракцию тантала проводили в режиме противотока на 6 ступенях экстракционного каскада при O:B = 1:1, промывку экстракта от соэкстрагирующихся примесей в различных режимах (3 моль/л H₂SO₄ или водой при O:B = (1.5–7):1 на 3–5 ступенях), водную реэкстракцию тантала на 5–16 ступенях при O:B = (1–3):1. В результате для эффективной отмывки от примеси Nb и реэкстракции Ta рекомендованы промывка водой на 5–6 ступенях и реэкстракция на 6–7 ступенях при максимальных соотношениях фаз – O:B = (5–10):1 при промывке и O:B = 3:1 при реэкстракции. В таких условиях получены достаточно чистые реэкстракты H₂TaF₇, содержащие 180–200 г/л Ta₂O₅ и пригодные для получения товарного оксида тантала (табл. 26).

На втором этапе испытаний на экстракционный каскад подавали рафинат после извлечения тантала с предыдущего этапа, подкисленный до 6 моль/л H₂SO₄ и содержащий, г/л: 0.2–0.4 Ta и 10–12 Nb. Экстракционное извлечение ниобия рекомендовано проводить на 4 ступенях при O:B = 1:1, промывку экстракта водой на 4 ступенях при O:B = (10–20):1, реэкстракцию сначала на 4 ступенях водой при O:B = 15:1, затем на 2 ступенях слабощелочным раствором (0.5% NH₄OH) при O:B = 15:1 для отмывки оборотного экстрагента от Ta и Nb. При указанном режиме экстракционной очистки ниобия в результате переработки товарного водного реэкстракта был получен оксид ниобия высокой чистоты (99.9867% Nb₂O₅, табл. 26) [155].

Таблица 26. Состав оксидов тантала и ниобия, полученных экстракцией ОКЛ2 на опытной установке [153, 155].

Содержание											
в %		в % · 10 ³									
Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Fe	Ca	Si	Al	Na	Mg	P	W	Ti	Co
99.995	<0.001	<0.1	1	0.1	1.2	1.5	<0.1	<0.7	<1	0.1	<0.5
0.0001	99.9867	0.1	1.2	0.9	0.8	1	0.5	1.1	0.5	1	0.2

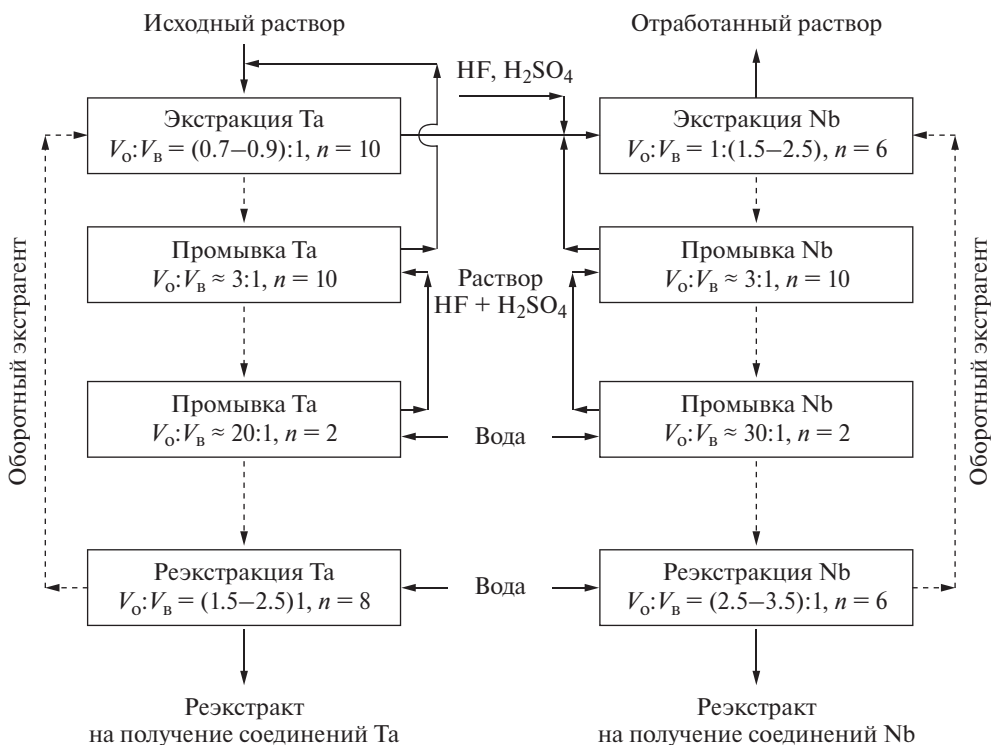
Коллективом авторов ИХТРЭМС [149, 167, 194, 195, 200] использовался аналогичный подход последовательной экстракции тантала(V) и ниобия(V) ОКЛ1 при разработке гидрометаллургической технологии некондиционного колумбитового концентрата (табл. 27).

Таблица 27. Химический состав некондиционного колумбитового концентрата [194]

Компонент	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Mn ₃ O ₄
Содержание, %	4.39	47.48	18.16	2.94	2.78	2.48
Компонент	Ln ₂ O ₃	ThO ₂	WO ₃	Al ₂ O ₃	SnO ₂	U ₃ O ₈
Содержание, %	2.50	1.47	0.42	0.27	0.26	0.03
Компонент	P ₂ O ₅	MgO	CaO	ZrO ₂	K ₂ O	Na ₂ O ₃
Содержание, %	0.76	0.86	0.68	0.28	0.28	0.10

Рассматриваемые концентраты отличались высоким содержанием железа (колумбит) и олова (танталит), а также трудноотделимых экстракцией примесей титана, сурьмы и мышьяка.

Состав растворов, получаемых при вскрытии колумбита в противоточном режиме смесью серной и плавиковой кислот в условиях дефицита кислот [149, 194, 195, 200], за счет невысокой кислотности (200 г/л H₂SO₄ и отсутствии свободной HF) позволяет осуществить селективную экстракцию тантала. В частности, раствор двух ступенчатого выщелачивания концентрата смесью 200 г/л H₂SO₄ и 390 г/л HF при расходе последней 90% от стехиометрически требуемого количества не содержит свободной HF при содержании 115 г/л Ta

**Рис. 44.** Принципиальная схема последовательной экстракции Ta и Nb из раствора выщелачивания колумбита [149]

и 181 г/л Nb. Степень извлечения ОКЛ1 за 1 ступень при O:B = 1:1 из такого раствора составляет Ta 88.6%, Nb 8.4%. Промывка водой при O:B = 10:1.5 позволяет удалить из экстракта основное количество примесей (Nb, Ti и др.). Реэкстракцию тантала проводят водой при O:B = 1:1. Полученный рафинат после подкисления HF и H₂SO₄ направляют на экстракцию ниобия тем же экстрагентом. Селективная отмывка примесей (в основном Ti) возможна при промывке экстракта растворами 300–400 г/л HF при O:B = 1:10. Реэкстракция ниобия – водой. Отмечено, что для лучшей очистки от примесей для промывки экстрактов могут быть использованы растворы смеси HF и H₂SO₄, а также соответствующих металлокислот Ta и Nb (например, часть реэкстракта). Условия лабораторных испытаний по одному из предложенных вариантов приведены на рис. 44 [149].

Авторами [201–203] схема с последовательным извлечением элементов ОКЛ2 опробована для растворов переработки Мозамбикского танталита (состав см. табл. 28). Вскрытие концентрата проводили путем спекания со фторидом аммония (при массовом отношении 1:30 в пользу NH₄F) при 250 °C в течение 3 часов с последующим водным выщелачиванием [202]. При этом в раствор выщелачивания практически количественно переходят Nb, Ta и Mn, а также более 95.8% Ti и 98.6% Fe, pH 3 [203].

Таблица 28. Состав образца мозамбикского танталита [203]

Компонент	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Mn ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	U ₃ O ₈
Содержание, %	27.8	27.0	8.91	8.3	3.5	2.81
Компонент	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SnO ₂	WO ₃	ThO ₂	
Содержание, %	2.77	2.04	1.64	1.18	0.54	

Растворы выщелачивания подкисляли до 4–6 моль/л H₂SO₄ для извлечения Ta, затем до 9 моль/л H₂SO₄ для экстракции Nb. В результате испытаний было установлено, что для эффективного извлечения тантала ОКЛ2 из раствора выщелачивания танталита достаточно 2 ступеней при O:B = 1:1 (6 моль/л H₂SO₄), а для извлечения Nb из 9 моль/л H₂SO₄ – 3 ступени [202]. Отмечено, что для селективной экстракции тантала более эффективны кетоны (метил изоамил кетон МИАК, МИБК, метил изопропил кетон МИПК, гептанон ГПН), однако последние два склонны к образованию эмульсии, что ухудшает разделение фаз [203].

Авторами [194, 195] предложена и опробована экстракционная схема по второму варианту – с коллективной экстракцией Nb и Ta при переработке растворов выщелачивания танталита месторождения Конго (табл. 29, рис. 45). При вскрытии этого концентрата для эффективного перевода в раствор Ta, Nb, Fe необходимы более жесткие условия, в результате чего образуются более кислые растворы выщелачивания, состава в г/л: 99.2 Nb₂O₅, 94.3 Ta₂O₅, 11.0 Fe₂O₃, 4.2 MnO, 2.9 TiO₂, 450 H₂SO₄, 219 HF.

Экстракция ОКЛ1 при O:B = 1.25:1 обеспечивает извлечение из раствора, в %: 95.4 Ta, 76.8 Nb, 3.3 Ti, <1 Mn и Fe. Отмечено, что экстракция на нескольких ступенях в противоточном режиме обеспечит достаточно полное извлечение ниобия и тантала. Для отмывки от примесей предложена смесь 100 г/л HF

и 350 г/л H_2SO_4 , обеспечивающая отмывку за 1 ступень, в %: 83 Ti, 14 Nb, 9 Ta. Частичное разделение ниобия и тантала возможно на стадии реэкстракции: при использовании раствора 125 г/л H_2SO_4 обеспечивается реэкстракция 79.4% Nb при относительно низкой отмывке 22.4% Ta. Затем тантал реэкстрагируют раствором 50 г/л NH_4F при О:В = (3–4):1. Примесь тантала из сернокислотного ниобиевого реэкстракта может быть также удалена экстракцией ОКЛ1 при О:В = 1.2:1 [179].

Таблица 29. Химический состав танталитового концентрата (Конго) [194]

Компонент	Ta_2O_5	Nb_2O_5	SnO_2	Fe_2O_3	Mn_3O_4	SiO_2
Содержание, %	28.89	28.6	16.74	10.20	3.76	3.18
Компонент	Ln_2O_3	Na_2O_3	WO_3	TiO_2	P_2O_5	MgO
Содержание, %	2.10	2.05	1.50	0.81	0.65	0.63
Компонент	Al_2O_3	CaO	K_2O	ZrO_2	ThO_2	U_3O_8
Содержание, %	0.30	0.26	0.19	0.18	0.10	0.05

Следует отметить, что в зависимости от условий вскрытия по схеме коллективной экстракции может быть переработано не только бедное, но и некондиционное сырье (например, некондиционный колумбит [204, 205]).

Недостатком коллективной экстракции является загрязнение первичного концентрата трудноотделяемыми примесями, созэкстракция которых возрастает с увеличением кислотности растворов (Sb и т.п.) [120].

В ИХТРЭМС разработаны несколько вариантов гидрометаллургической переработки бедного редкометалльного титанониобатового сырья (лопаритового и перовскитового концентратов), включающих экстракцию ниобия и тантала ОКЛ из фторидных растворов [170, 172, 206–210]. Предложенные технологические схемы предусматривают кислотное вскрытие концентратов азотной, соляной или плавиковой кислотами. Применение HNO_3 или HCl приводит к переходу в раствор редкоземельных металлов, Ca, Sr и Th; а Nb, Ta и Ti – в гидратные кеки с последующим их растворением в HF. Гидрофторидное вскрытие лопаритового концентрата обеспечивает прямой перевод Nb, Ta и Ti в раствор HF. В ИХ ДВО РАН предложен фторидный способ вскрытия лопаритового и перовскитового концентратов путем спекания с NH_4F с последующим выщелачиванием водой [211, 212]. В работах [149, 178, 210, 213] описаны результаты разработки экстракционной технологии гидратных кеков, полученных при кислотном вскрытии лопаритового концентрата (табл. 30), включающей совместную экстракцию Nb и Ta ОКЛ1 из фторидных растворов с высоким содержанием титана (~500 г/л) при мольном соотношении металлов $[\text{Ta}]:[\text{Nb}]:[\text{Ti}] \approx 1:25:210$.

Фторидные растворы, полученные при растворении ГК в 400 г/л HF при 50 °С при расходе HF 115–130% от стехиометрического, содержали, в г/л: 200–250 TiO_2 , 320–340 F^- , (50–75 свободной HF). Для повышения концентрации фтортитановой кислоты предложено упаривать раствор выщелачивания до содержания $\text{TiO}_2 \sim 500$ г/л. При этом частично отгоняется свободная HF, регенерируемая в системе улавливания.

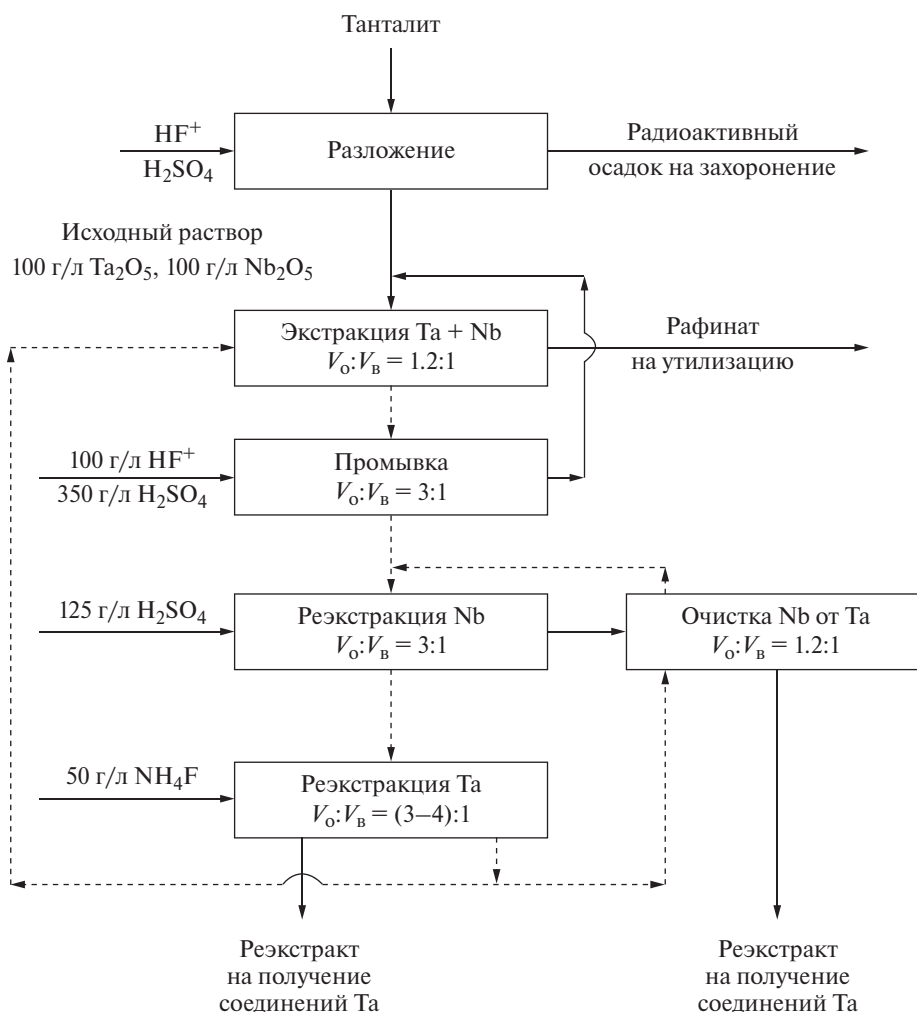


Рис. 45. Принципиальная схема коллективной экстракции Nb и Ta с разделением на стадии реэкстракции [194, 195]

Таблица 30. Химический состав лопаритового концентрата и продуктов его переработки – гидратных кеков (ГК) азотно- и солянокислотного вскрытия [213]

Компонент	TiO ₂	Ln ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
	Содержание, %			
Лопаритовый концентрат	38–40	30–32	7–8	0.6–0.65
ГК (HNO ₃)	51.6	5.8	10.2	0.77
ГК (HCl)	63.6	–	8.4	0.5

Первоначально была предпринята попытка использовать схему с последовательной экстракцией Ta и Nb [213]. Схема включала разбавление упаренного

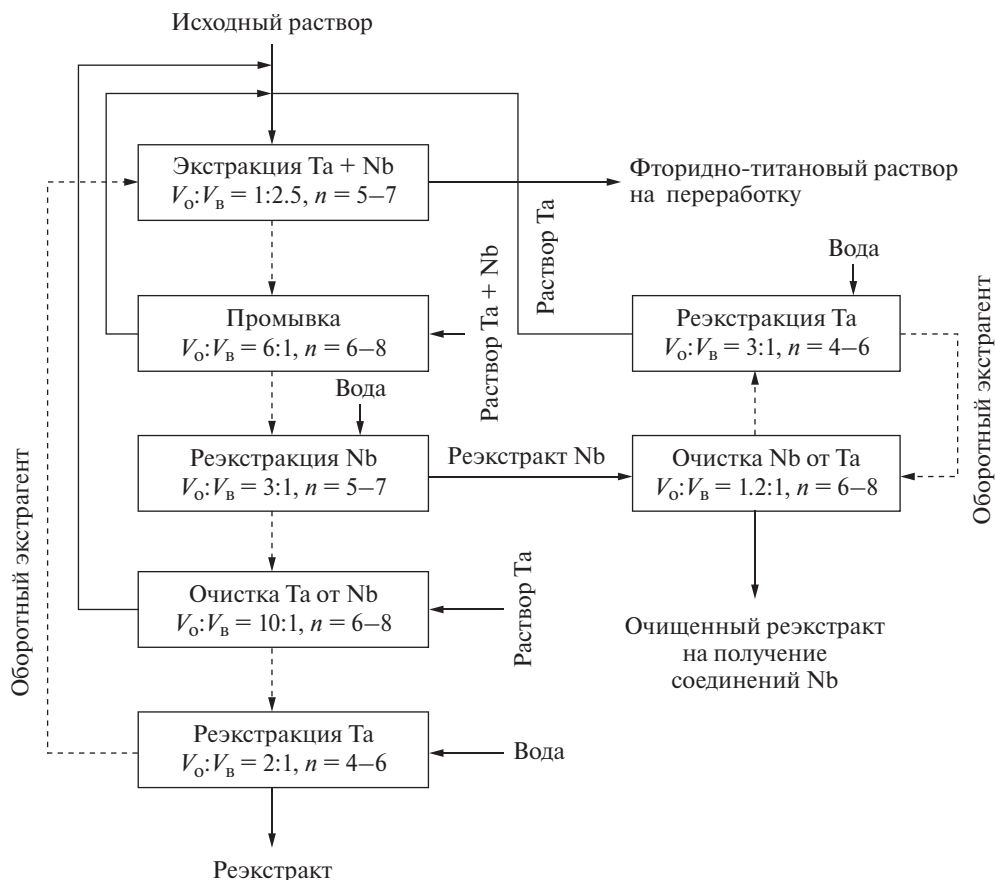


Рис. 46. Принципиальная схема переработки гидратного кека [178, 210].

фторидного раствора выщелачивания ГК с целью снижения содержания кислотности для более селективного извлечения Та ОКЛ1 и последующее подкисление рафината H_2SO_4 для извлечения Nb. Однако от предложенной схемы авторы отказались из-за большого количества операций, низкой селективности экстракции тантала на фоне макроконцентраций фтортитановой кислоты и необходимости введения дополнительного реагента (H_2SO_4) для подкисления.

В укрупненном масштабе испытана схема коллективной экстракции Nb и Та ОКЛ1 из упаренных растворов выщелачивания ГК состава, в г/л: 85–105 Nb_2O_5 ; 6–7.5 Ta_2O_5 , 420–510 TiO_2 , 50–200 $HF_{св}$, 30–40 SiF_6^- , с разделением элементов на стадии реэкстракции [178, 210]. Экстракцию ОКЛ1 вели в противоточном режиме при $O:B = 1:2.5$, для обеспечения практически полного извлечения в экстракт титана и ниобия достаточно 3–4 ступеней. В результате испытаний по схеме (рис. 46) было переработано ~20 л исходного раствора, степень извлечения Nb и Та составила 99.6% при соэкстракции лишь 1.7% Ti.

Для промывки экстракта использовали раствор Та с Nb в HF с массовым соотношением $[Ta_2O_5]:[Nb_2O_5]$, близким к соотношению элементов в лопарите (1:15). Использование растворов 310–380 г/л Nb_2O_5 обеспечивало снижение концентрации титана в экстракте до <0.02 мас.% на сумму оксидов Nb и Та

при отмывке не более 20% этих металлов. Отработанный промывной раствор возвращают на стадию упарки [210].

Отмытый от примесей экстракт Ta и Nb направляется на реэкстракцию Nb водой при $O:B \approx 3:1$. За одну ступень в водную фазу извлекается 80% ниобия и менее 20% Ta. В противоточном режиме достигнута концентрация Nb в реэкстракте >350 г/л Nb_2O_5 . Отмывка экстракта Ta от примеси Nb может быть проведена водой или фторидным раствором тантала. При реализации 6–8 ступеней равновесия в режиме противоточной промывки содержание Nb_2O_5 в Ta_2O_5 снижалось до <0.001 мас.%. Из промытого экстракта Ta легко реэкстрагируется водой при $O:B = 2:1$, а ОКЛ1 возвращается в процесс. По указанной схеме получены Nb_2O_5 и Ta_2O_5 с содержанием 15 контролируемых примесей по <0.01 мас.% [149].

Отмечено [210], что предлагаемая схема может быть после некоторой доработки использована для извлечения Nb и Ta из ГК от выщелачивания перовскита, характеризующегося, по сравнению с лопаритом, большим содержанием титана и заметно более низким – ниобия и тантала.

Экстракция ВЖС может быть использована для получения высокочистых продуктов. Например, авторами [214] запатентован способ получения высокочистого оксида тантала из фторидно-сернокислых танталсодержащих растворов экстракцией ОКЛ1, для чего экстракцию ведут из раствора, содержащего, в г/л: 140–160 Ta, 200–300 H_2SO_4 и 80–97 г/л F^- , экстракт дважды промывают от примесей раствором H_2SO_4 и водой, выделение оксида тантала проводят из разбавленного до 60–80 г/л Ta реэкстракта.

Для титано-ниобатового сырья разработаны способы переработки с использованием приемов сольвометаллургии – выщелачивания концентратов непосредственно органическим растворителем на основе высокомолекулярных алифатических спиртов, насыщенным минеральной кислотой (HF или ее смесью с H_2SO_4), [170, 215–223]. В частности [220], при разработке технологии лопаритового концентрата установлено, что при использовании в качестве неводной фазы ОКЛ1, насыщенного HF , при $T:Ж = 1:10$ при $20^\circ C$ за 20 минут удается извлечь в экстракт, в %: 95.1 Nb_2O_5 , 94.3 Ta_2O_5 и 32.7 TiO_2 . Отмечается, что по сравнению с традиционной жидкостной экстракцией, применение сольвопроцесса с заменой водной среды выщелачивания на неводную позволяет сократить число стадий переработки за счет совмещения в одной операции низкотемпературного разложения концентратов и экстракционного концентрирования редких металлов в органической фазе.

В настоящее время фториды присутствуют во всех коммерчески используемых процессах получения ниобия и тантала, хотя их использование и связано с эксплуатационными трудностями: необходимость специального кислотостойкого оборудования и обучения персонала работе в специальных условиях работы, опасность загрязнения окружающей среды токсичными стоками, увеличение затрат на их эффективную очистку, высокие потери фтора и стоимость его регенерации, образование большого количества твердых отходов и др. [108].

В последнее время более активно идет поиск путей отхода от гидрофторидных технологий в сторону альтернативных бесфторидных способов вскрытия тантал-ниобиевого сырья [106, 224, 225]. В частности, авторами [106, 224, 226] показана возможность переработки редкометалльных концентратов с получением

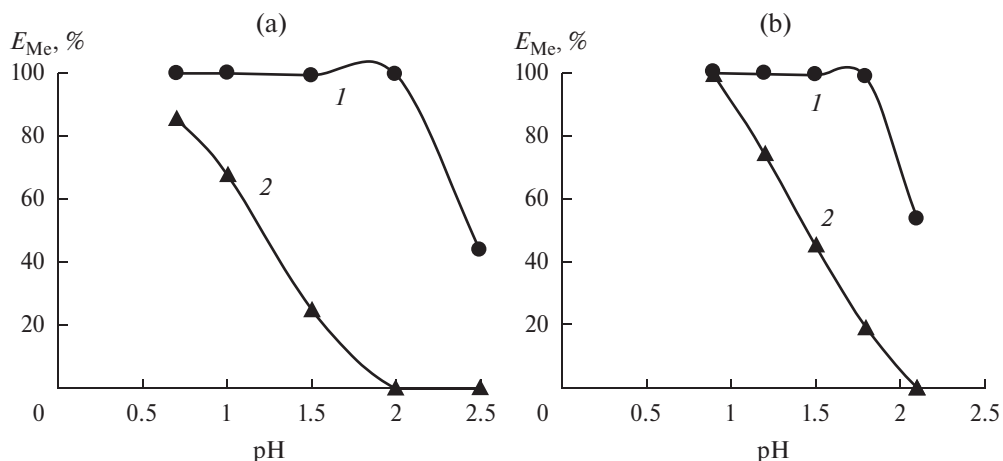


Рис. 47. Влияние pH на экстракцию тантала и ниобия ОКЛ2 (а) и ИДС (б) из сульфатно-оксалатных растворов переработки рудных концентратов [106, 224]: 1, ● – Ta; 2, ▲ – Nb. Состав исходных растворов, г/л: (а) 1.58 Ta; 17.5 Nb; (б) 2.74 Ta; 5.32 Nb; О:В = 1:1, τ = 12–15 мин

сульфатно-оксалатных растворов, из которых тантал и ниобий также могут быть выделены экстракцией ВЖС С8-С10.

Таблица 31. Влияние концентрации ВЖС С8-С10 на экстракцию тантала и ниобия из оксалатных растворов выщелачивания после осаждения РЗМ [106, 224]. О:В = 1:1, τ = 12–15 мин

Степень извлечения металлов растворами ВЖС С8–С10 в керосине, %			
Элемент	Ta		Nb
Концентрация ВЖС, об.%	ОКЛ2	ИДС	ИДС
25	-	24.1	19.2
50	60.1	46.3	56.7
75	64.0	76.6	80.1
100	100.0	99.7	99.3
pH _{исх}	2.0	0.9	

Установлено, что на экстракцию Ta и Nb ВЖС из слабокислых сульфатно-оксалатных сред по-разному влияет pH растворов. Как видно из рисунка 47, при pH ~ 0.7–0.9 оба элемента достаточно эффективно экстрагируются ОКЛ2 и ИДС ($E_{Ta} \sim 100\%$, $E_{Nb} \sim 86\text{--}99\%$); однако с ростом pH степень извлечения ниобия постепенно снижается до нуля (при pH ~ 2.0), в то время как экстракция тантала в интервале pH 0.7–2.0 остается практически количественной, резко падает только при pH > 2.0–2.5 (для ОКЛ2 и ИДС соответственно) [106, 226]. Такое различие в поведении элементов при различной кислотности, аналогично F⁻ содержащим системам, дает возможность организации как селективной, так и совместной экстракции металлов путем корректировки кислотности водной фазы.

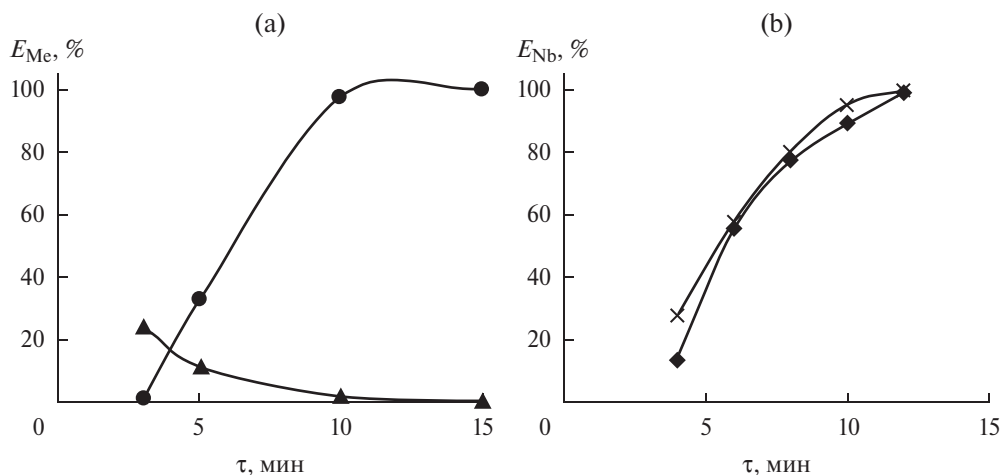


Рис. 48. Влияние времени контакта фаз на экстракцию ниобия и тантала ОКЛ2 (а) и ИДС (б) из сульфатно-оксалатных растворов различной кислотности [106, 224]. Состав исходных растворов, г/л: (а) 1.58 Ta; 17.5 Nb; pH2; (б) 2.74 Ta; 5.32 Nb; pH0.9: O:B = 1:1

Разбавление ОКЛ2 и ИДС керосином резко ухудшает экстракцию как тантала, так и ниобия (табл. 31) из слабокислых растворов (pH 0.9–2.0), поэтому для этих целей целесообразно использовать неразбавленные ВЖС [106, 224].

Следует отметить, что процесс экстракции тантала и ниобия ВЖС С8-С10 из оксалатных сред отличается замедленной кинетикой, экстракционное равновесие в системе устанавливается в течение 12–15 минут [106, 224]. Причем из данных [106] можно сделать вывод, что кинетика экстракции ниобия ОКЛ2 при совместном присутствии с танталом более быстрая, чем у последнего, поскольку с течением времени степень извлечения тантала возрастает, а ниобия снижается с 24% за 3 минуты контакта фаз до нуля за 10 мин (при pH 2.0, рис. 48, а). Последнее может быть связано с вымыванием из экстракта менее экстрагируемого компонента – ниобия, – более экстрагируемым танталом с течением времени. Хотя изучение кинетики экстракции ниобия из более кислых растворов ОКЛ2 показало, что в этих условиях экстракционное равновесие устанавливается за 5 минут [106], позже было установлено, что при экстракции ИДС для этого необходимо не менее 12 мин (рис. 48, б) [224]. Замедленное образование экстрагируемых комплексов в случае экстракции Nb и Ta из оксалатных сред, по-видимому, связано с многообразием ионных состояний этих элементов в растворах разной кислотности.

На основе полученных данных, авторами [106, 224, 226] предложено 2 варианта гидрометаллургической технологии переработки Ta-Nb-содержащих концентратов РЗМ с экстракцией тантала и ниобия ВЖС из сульфатно-оксалатных растворов.

По первому способу [106, 226], предложенному для упорных полиминеральных рудных концентратов РЗМ района Габал эльАурф, Восточной пустыни (Египет), содержащих тантеуксинит, моназит, бастаназит, анатаз и циркон (см. табл. 32), для эффективного вскрытия предусмотрено спекание концентрата с бисульфатом калия при весовом отношении 1:3 и 650 °C в течение 3 ч с после-

дующим выщелачиванием водой, что обеспечивает практически полный перевод в раствор лантаноидов (REE, РЗМ), а также, в %: 99.3 Ta, 98 Nb, 94.0 Ti; при этом был получен раствор с pH 2.3 и содержанием, в г/л: 22.18 RE₂O₃, 17.52 Nb₂O₅, 19.29 TiO₂, 3.0 ZrO₂ и 1.58 Ta₂O₃, а также 45.34 Al₂O₃, 31.24 Fe₂O₃ и 9.5 SiF₆⁻.

Таблица 32. Состав рудного концентрата Gabal El-A'urf, Восточная пустыня, и осадочных пород Um Tomyem, юго-западный Синай, Египет [106, 224]

Компонент	Содержание основных компонентов, %		Компонент	Содержание целевых металлов и микропримесей, %	
	Gabal El-A'urf	Um Tomyem		Gabal El-A'urf	Um Tomyem
SiO ₂	74.0	70.29	RE ₂ O ₃	6.65	2.61
TiO ₂	6.15	2.15	Nb ₂ O ₅	5.36	2.16
Al ₂ O ₃	5.0	3.5	Ta ₂ O ₅	0.47	1.14
Fe ₂ O ₃	5.1	8.8	U ₃ O ₈	0.01	0.02
ZrO ₂	4.5	–	ThO ₂	0.04	0.04
K ₂ O	4.92	3.9	BeO	–	0.02
Na ₂ O	2.13	2.03	V ₂ O ₅	–	0.01
CaO	1.64	1.44			
MgO	0.8	0.9			
P ₂ O ₅	0.06	0.08			
MnO	0.05	0.04			

Для отделения лантаноидов и титана кислотность раствора корректировали до pH 1.9 с помощью 10% щавелевой кислоты, что обеспечивает осаждение до 97.4% лантаноидов и 95.5% Ti. Далее проводили гидролитическую очистку от Fe и Al нейтрализацией до pH 2.5–4. После отделения осадка и корректировки pH до 2.0 из сульфатно-оксалатного раствора селективно выделяют тантал экстракцией ОКЛ2. При этом реэкстракция Ta возможна путем промывки экстракта водой в течение 20 минут. Ниобий далее извлекают тем же экстрагентом после подкисления рафината до pH 0.7. Для реэкстракции ниобия необходимы более жесткие условия, до 99.2% может быть выделено из экстракта при использовании смеси 6 моль/л H₂SO₄ с 7 моль/л HF [106].

Путем графической обработки изотерм экстракции (диаграммы МакКейба-Тиле) установлено, что для эффективного извлечения Ta при O:B = 1:3 и его реэкстракции из органической фазы (O:B = 5:1) достаточно 3 ступеней на каждой операции; для экстракции Nb при O:B = 1:10 необходимо трех ступеней, для реэкстракции при O:B = 4.8:1 – четырех. Из реэкстрактов далее металлы выделяют в виде оксидов. Технологическая схема процесса представлена на рис. 49 [106].

По второму варианту, разработанному для переработки осадочных пород района Um Tomyem, юго-западный Синай, Египет (рис. 50), вскрытие материала проводили 300 г/л H₂SO₄ при T:Ж = 1:2 в течение 3 ч при 300 °С, что обеспечивает практически количественный перевод в раствор РЗМ, 99.2% Ta и

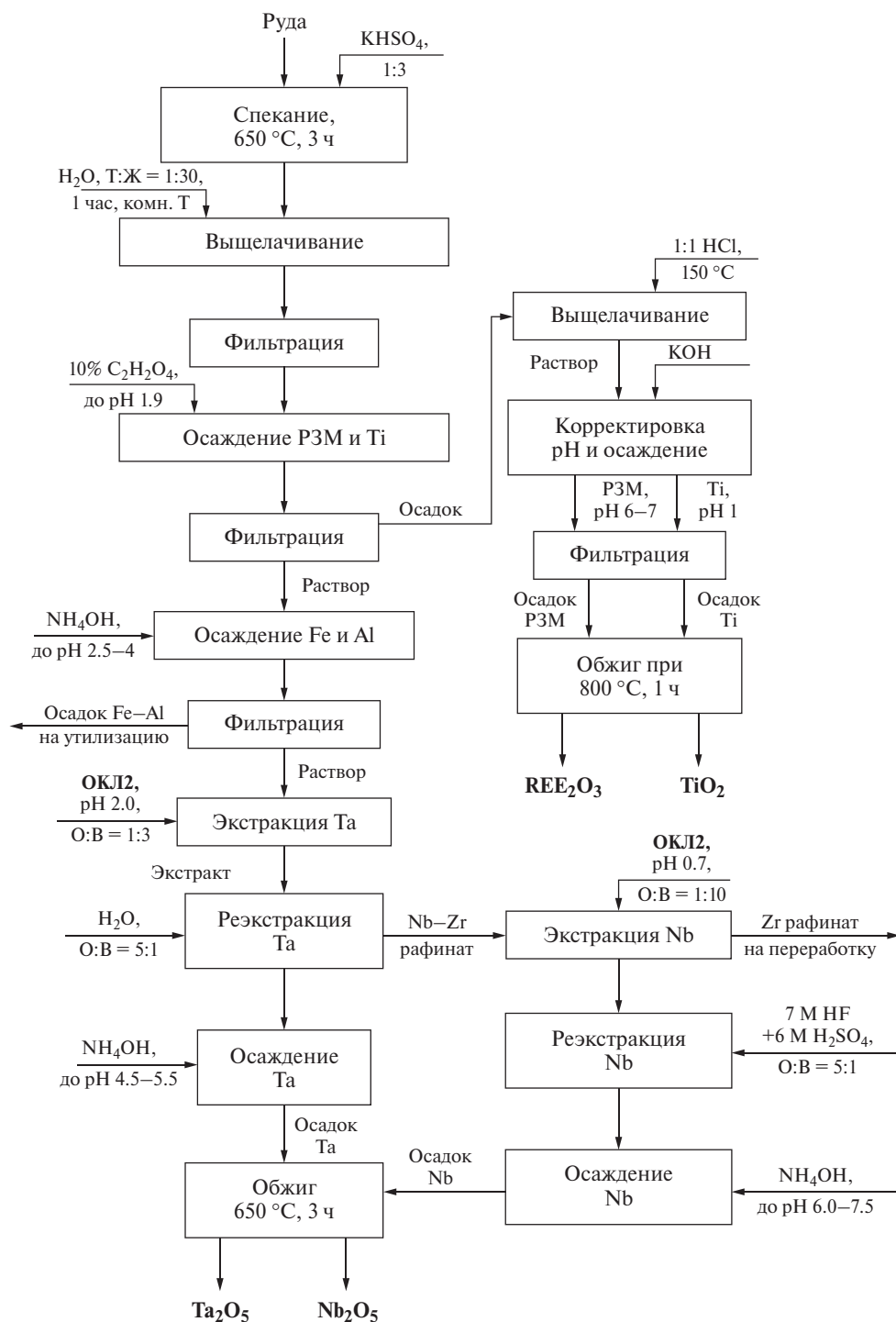


Рис. 49. Принципиальная схема переработки концентратов РЗМ с селективной экстракцией Ta и Nb ОКЛ2 из сульфатно-оксалатных растворов выщелачивания [106]

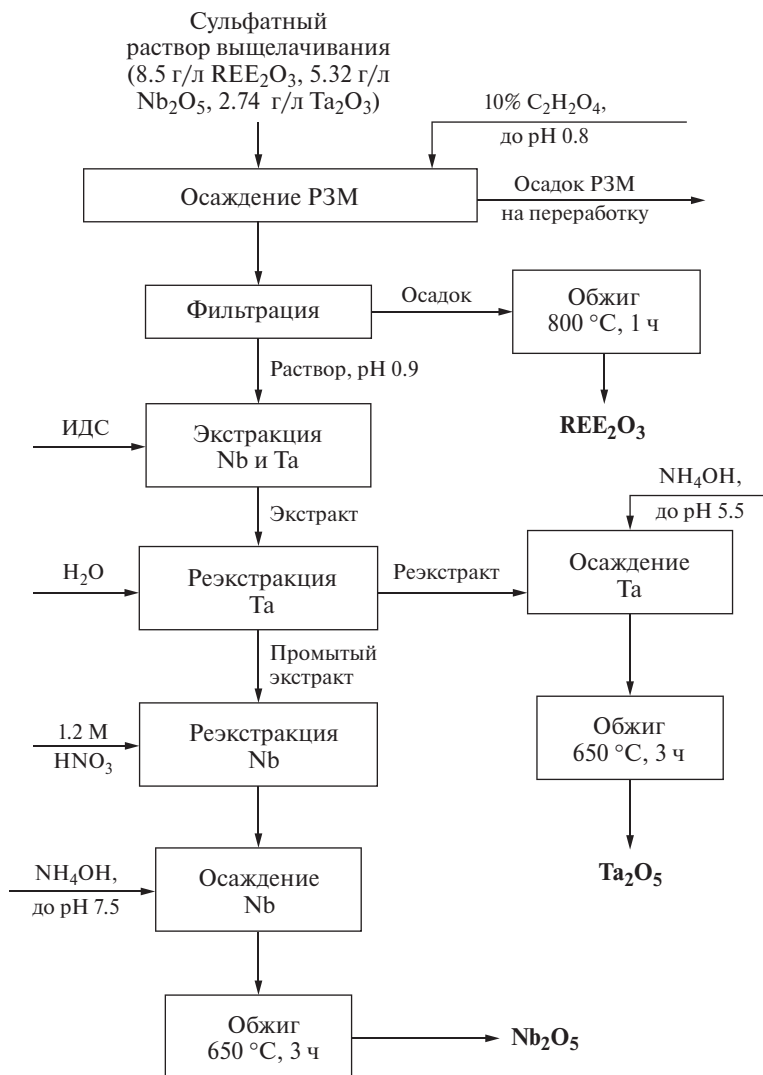


Рис. 50. Принципиальная схема переработки концентратов РЗМ с совместной экстракцией Ta и Nb ВЖС из сульфатно-оксалатных растворов выщелачивания [224]

98.2% Nb; раствор выщелачивания содержал, в г/л: 8.5 RE₂O₃, 5.32 Nb₂O₅, 2.74 Ta₂O₃, а также 3.34 Al₂O₃ и 6.24 Fe₂O₃; pH 1.8.

Из полученного раствора РЗМ осаждали путем подкисления 10% щавелевой кислотой до pH 0.8, что обеспечивало осаждение до 97.4% РЗМ. Далее из раствора после корректировки pH до 0.9 проводили коллективную экстракцию ниобия и тантала ИДС. Из полученного экстракта возможно селективная реэкстракция тантала путем водной промывки в течение 9 мин. Для реэкстракции Nb также требуются более жесткие условия. Опробование различных реагентов (табл. 33) показало, что для эффективного выделения ниобия из экстракта могут быть использованы растворы HNO₃. Увеличение

концентрации кислоты до 1.2 моль/л и времени реэкстракции до 12 мин позволило реэкстрагировать 99.55% Nb из экстракта.

Таблица 33. Реэкстракция Nb из коллективного экстракта на основе ИДС различными реагентами. Исходное содержание металлов в экстракте, в г/л: 2.7 Ta, 5.3 Nb; O:B = 1:1, τ = 5 мин

Реэкстрагент	Степень реэкстракции, %	
	Ta	Nb
Дистиллированная вода	39.73	0.00
0.3 моль/л H ₂ SO ₄	10.95	16.70
0.3 моль/л HF	5.32	29.90
0.3 моль/л HNO ₃	0.00	49.7

На основе обработки изотерм экстракции (диаграммы МакКейба – Тиле) установлено, что для эффективной экстракции Ta и Nb при O:B = 1:3 достаточно 3 ступеней; для селективной реэкстракции Ta водой – 3 ступеней при O:B = 5:1, ниобия 1.2 моль/л HNO₃ – 4 ступеней при O:B = 5:1. Металлы из реэкстрактов могут быть выделены в виде оксидов после их гидролитического осаждения аммиаком. Технологическая схема процесса представлена на рис. 50.

Глава 4

Экстракция вольфрама и молибдена ВЖС в виде гетерополикислот

Экстракция вольфрама и молибдена ВЖС в виде индивидуальных анионов нашла ограниченное применение в аналитической химии [227, 228]. В частности, 50–60 об.% 2-метилпентанол-2 (метил изобутил карбинол, МИБКЛ) в бензоле способен достаточно селективно экстрагировать W(VI) и Mo(VI) из кислых хлоридных растворов с высоким солевым фоном (1–3 моль/л HCl и 8–10 моль/л LiCl) [227], что может быть использовано при анализе сталей. Существует ряд методов выделения вольфрама ВЖС из кислых роданидных растворов [17].

С точки зрения технологии большой интерес вызывает химия гетерополисоединений (ГПС, в иностранной литературе POMs, полиоксометаллаты) вольфрама и молибдена как перспективная форма их отделения от сопутствующих металлов из растворов сложного солевого состава, получаемых при переработке бедного многокомпонентного сырья [229–233].

Гетерополисоединения вольфрама и молибдена

В общем случае гетерополикислоты (ГПК) и их соли относятся к обширному классу неорганических ГПС, представляющих собой полиядерные комплексы, основой которых являются атомы ряда переходных металлов (Mo, W, V, Nb, Ta и др.) и неметаллов (Si, As, B, P) в высшей степени окисления и атомы кислорода. К образованию ГПК склонны многозарядные положительные ионы с малым ионным радиусом. Наибольшее количество ГПС образуют элементы V и VI групп ПС. Элементы IV группы, за исключением свинца, в той или иной степени способны образовывать ГПС. Особенно много устойчивых ГПС у кремния и фосфора [234–237]. Отмечена исключительная термоустойчивость полиоксометаллатов и устойчивость к окислителям, обусловленные строением ГПА [238].

Структурной единицей ГПА являются симметричные «родительские» полианионы – структуры Кеггина и Вэлс-Доусона (рис. 51) [239–241]. В частности, гетерополивольфрама-ион $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ со структурой Кеггина представляет

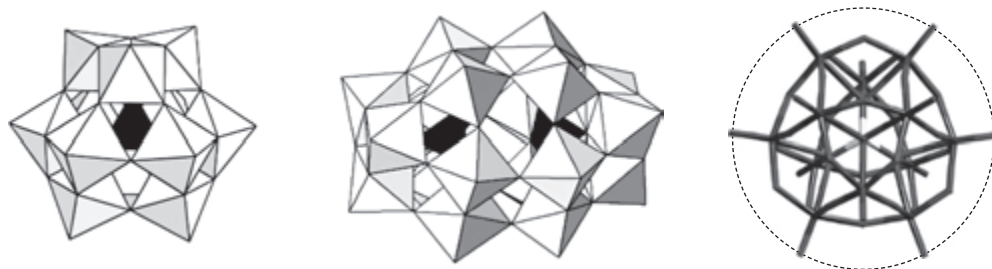


Рис. 51. Строение анионов [240–242]: (а) типа Кеггина $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$; (б) типа Доусона $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ (с) стержневая модель $\alpha-[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, пунктиром показан кристаллографический диаметр 10.4 А

собой шаровидный кластер, состоящий из 12 октаэдров WO_6 («аддендов») с общими ребрами или углами, скоординированных в 4 периферийных блока $[W_3O_{13}]$, которые окружают центральный тетраэдр PO_4 . Вольфрам в октаэдрах WO_6 имеет одну короткую концевую связь $W=O$, четыре связи $W-O-W$ и одну длинную связь $W-O-P$ с центральным тетраэдром PO_4 . Такой кластер имеет диаметр около 1 нм ГПА $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ со структурой Уэллса – Доусона можно считать производным от двух единиц Кеггина [239].

ГПК являются многоосновными сильными бренстедовскими кислотами и довольно сильными окислителями. Константы диссоциации ГПК обычно составляют 10^{-1} – 10^{-3} [234]. В растворах они сильнее минеральных кислот (H_2SO_4 , HCl , HBr , HNO_3 и даже $HClO_4$). Это обусловлено большим размером гетерополианионов (10–12 А) при относительно низком заряде. Делокализация заряда понижает эффективный негативный заряд протон-акцепторного центра ГПА, ослабляя связь протон–анион, что облегчает диссоциацию. Таким образом, кислотность и ОВП-свойства ГПК увеличиваются при снижении плотности заряда на ГПА [240, 243, 244]. При восстановлении сила ГПК также снижается.

ГПС устойчивы в кислой среде, образуют многообразие ионных форм в об-

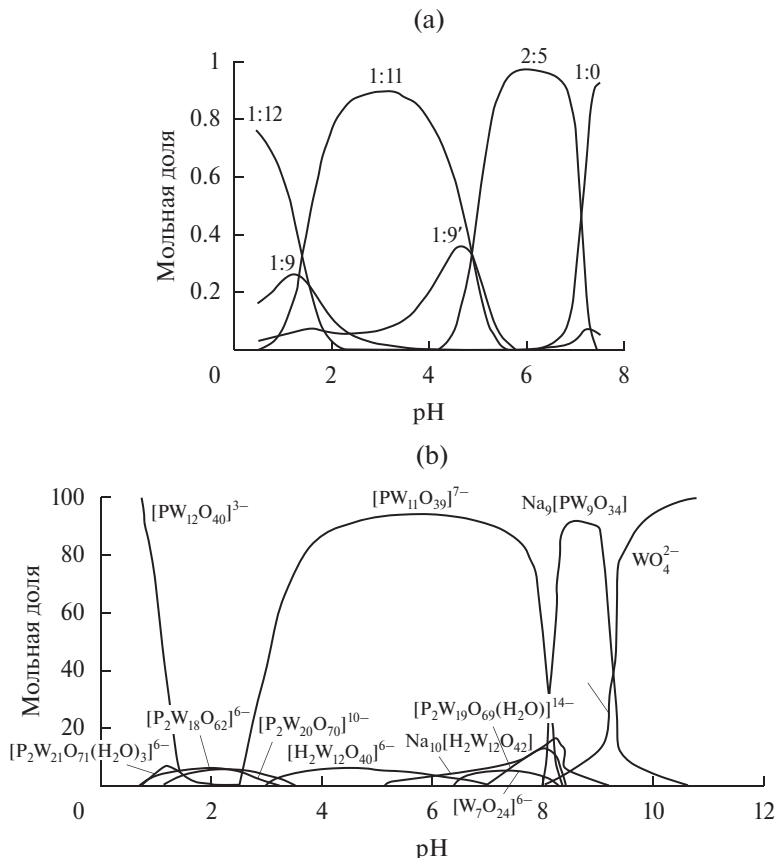


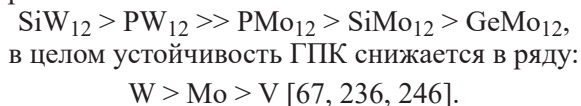
Рис. 52. Диаграммы распределения ионных форм в зависимости от pH [238, 245]:

(а) фосфомолибдат-* и (б) фосфотвольфрамат-ионов.

* – над кривыми приведено соотношение $[P]:[Mo]$ в ГПА

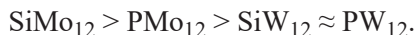
ласти разбавленных растворов (рис. 52), при избытке ионов гидроксила распадаются [234].

На устойчивость к гидролизу в большей степени влияет состав лигандной сферы, чем центральный атом:



Экстракция гетерополикислот вольфрама и молибдена

В форме ГПК вольфрам, а также сопутствующий ему в сырье молибден, способны экстрагироваться растворителями, содержащими атомы с сильными основными свойствами (кислород, азот), в том числе ВЖС [67]. Наибольший интерес при этом представляют фосфор- и кремнийсодержащие ГПС, которые по силе образуемых кислот можно расположить в ряд [236]:



С начала XX в. экстракция вольфрам- и молибденсодержащих ГПК кислородсодержащими экстрагентами интенсивно изучалась и нашла применение для нужд аналитической химии в части обнаружения и концентрирования микроколичеств P, Si и As [247–251]. Хотя традиционным способом получения ГПК является экстракция ДЭЭ (т.н. «эфиратный метод» [235, 240, 248, 252, 253]), в ранних работах отмечена хорошая способность алифатических ВЖС к извлечению ГПС вольфрама и молибдена, в основном в виде Si-, P- и As-содержащих полианионов. В частности, еще в 1920 г. Дениже применял для качественного обнаружения фосфора и мышьяка экстракцию восстановленных синих форм фосфор- (ФМК) и мышьяк- (ММК) молибденовых кислот АС наряду с ДЭЭ [247].

Степень извлечения ГПК зависит от природы центрального атома и в меньшей степени от природы лигандов. Решающими факторами являются валентность центрального атома, определяющая общий заряд аниона, и размер атома. Степень извлечения снижается при уменьшении валентности комплексообразующего атома, то есть с увеличением заряда ГПА. В ряду ГПК элементов одинаковой валентности экстрагируемость увеличивается с увеличением ионного радиуса элемента. Как желтые (окисленные), так и голубые (восстановленные) формы гетерополикислот можно экстрагировать органическими растворителями [246].

Состав гетерополикислоты не меняется при ее переходе в органическую фазу [246, 249, 250]. Обнаружено, что α - и β -изомеры кремнемолибденовой кислоты (КМК) проявляют сходное поведение при экстракции [254, 255]. Основные экстракционные свойства при восстановлении гетерополикислот не изменяются, так как строение окисленной и восстановленной форм идентично [246].

При извлечении ГПК в виде сольватированных ионных пар их экстракция должна определяться диэлектрической проницаемостью и основностью растворителя. Действительно, ФМК лучше экстрагируется в ОКЛ ($\epsilon = 10.1$ при 20 °С, основность выше МЭК), чем в МЭК ($\epsilon = 18.1$ при 25 °С, основность 77), однако КМК и кремнийвольфрамовая (КВК) кислоты извлекаются ВЖС гораздо менее эффективно, чем кетоном (см. табл. 34). В то же время БС, имеющий диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 17.1$ при 25 °С), близкую к диэлектрической проницаемости МЭК, но более высокую основность, оказался гораздо лучшим, чем кетон, экстрагентом для всех изученных ГПК [250]. Таким образом, на

экстракционную способность влияет совокупность физико-химических свойств экстрагентов.

Таблица 34. Коэффициенты распределения ГПК при экстракции некоторыми алифатическими ВЖС и кетонами [249, 250]. С(ГПК) ~10–3 моль/л; О:В = 1:1, τ = 2 мин, T = 28 °С

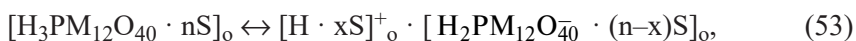
Экстрагент	Коэффициенты распределения ГПК			
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	H ₃ SiMo ₁₂ O ₄₀	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	H ₃ SiWo ₁₂ O ₄₀
БС	9.2	4.28	2.4	1.32
ИАС	3.7	1.1·10 ⁻²	1.8	1.06·10 ⁻²
ОКЛ	9.6	2.5·10 ⁻³	2.2	1.04·10 ⁻³
МЭК	1.58	0.42	1.5	0.18
МИБК	1.08	1.1·10 ⁻²	0.11	7.0·10 ⁻³

При изучении экстракции 12-фосфорвольфрамовой кислоты (12-ФВК) нейтральными кислородсодержащими экстрагентами, включая ВЖС различного строения (БС, ИАС, ОКЛ), установлено, что степень извлечения из водных растворов 10⁻²–10⁻³ моль/л ФВК возрастает в ряду [249]: АА < нитробензол ≈ ЭА < МИБК < метилэтилкетон (МЭК) < ИАС < ОКЛ < БС, что в целом коррелируется с растворимостью ФВК в этих экстрагентах.

Очевидно, что определенное влияние на экстракционные свойства оказывает строение экстрагента, в частности – стерическая доступность реакционного центра (донорного атома кислорода). Стерическими затруднениями может быть объяснена меньшая экстракционная способность ИАС, чем ОКЛ, при извлечении фосфорсодержащих ГПК [249].

В работе [256] показано, что с ростом длины углеводородной цепи алифатических ВЖС от С4 до С9 или ее разветвлением (ИБС) снижается экстракция ФМК из слабокислых растворов (~0.5 моль/л НСlО₄ или Н₂SO₄). При переходе от первичного к вторичному гептиловому спирту наблюдается тенденция к улучшению экстракции.

По результатам химического и спектрального анализов установлено, что ГПК переходят в органическую фазу в виде сольватированной ионной пары H_nMX₁₂O₄₀ (X = Мо/В; при М = Р, n = 3; М = Si, n = 4) [249, 250]. Авторами также было показано, что в фазу экстрагента (кетона или спирта) Р- и Si-содержащие Мо/В-ГПК переходят в виде мономерного комплекса, который частично диссоциирует в экстракте. Таким образом, механизм экстракции таких ГПК алифатическими ВЖС (и кетонами), в зависимости от центрального атома ГПК, может быть представлен в следующем виде – для фосфорсодержащих ГПК:



для кремнийсодержащих ГПК:



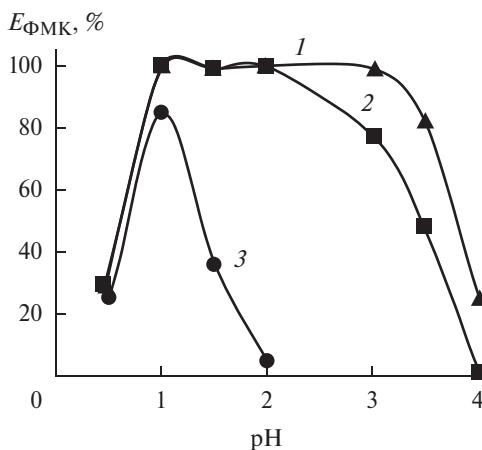


Рис. 53. Влияние pH на экстракцию ФМК некоторыми разбавителями из хлоридных растворов [258]: 1, ▲ — БС; 2, ■ — МИБК; 3, ● — этиловый эфир. $C(\text{ФМК}) = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $O:B = 1:1$, $\tau = 5$ мин

Авторами [257] сделан вывод об экстракции недиссоциированной, молекулярной формы ГПК на основании значительного снижения молярной электропроводности Si- и Р-молибденовых ГПК в бутанольной фазе по сравнению с водной (примерно в 10^3 раз меньше, чем в водной).

Одним из определяющих факторов при экстракции ГПК является кислотность водной фазы. На рис. 53 показано влияние pH на экстракцию 12-ФМК БС и рядом других нейтральных разбавителей.

Как видно из рисунка, при pH 1–3 достигается практически количественная экстракция ФМК БС. Установлено, что в данных условиях молибден в экстракт переходит в составе гидрато-сольватного комплекса $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 6 BuOH \cdot xH_2O$, где BuOH — БС [258].

С ростом концентрации ФМК от 10^{-4} до 10^{-1} моль/л в растворе ее извлечение БС при pH 1.5–3 заметно снижается, вероятно, за счет изменения состава экстрагируемого комплекса. В разбавленных растворах ($C_{\text{ФМК}} < 10^{-4}$ моль/л) эффективная основность экстрагируемого комплекса составила 2–2.5, при повышении $C_{\text{ФМК}} > 10^{-2}$ моль/л снизилась до единицы (pH 2–3) [257].

Показано [234], что алифатические ВЖС C4–C8 (ИБС, БС, ИАС, ОКЛ и др.) и смеси на их основе могут быть использованы для разделения молибденовых ГПК фосфора, кремния и мышьяка. В частности, 25% БС в хлороформе селективно извлекает ФМК кислоту в присутствии соответствующих ГПК кремния и мышьяка. Далее ММК может быть отделена экстракцией смесью БС с ДЭЭ, после чего КМК выделена из этого раствора экстракцией неразбавленным БС.

В технологических растворах ГПК обычно сопутствуют различные минеральные кислоты или их смеси. ГПК довольно устойчивы в достаточно концентрированных растворах минеральных кислот. Например, 10^{-2} моль/л ФВК устойчива в растворах HCl, H_2SO_4 , HNO_3 до концентрации 11 N; показана устойчивость растворов Si- и Ge-вольфрамовых ГПК в 12 N H_2SO_4 в течение 16 ч [259].

Для разделения Р- и As- и Si-молибденовых ГПК из нитратных растворов может быть использована последовательная селективная экстракция сначала

ФМК 1:3 БС (~33 об.%) с хлороформом при ~0.4–0.5 моль/л HNO_3 , затем ММК смесью 1:1 БС (50 об.%) с ЭА; далее, после подкисления до ~1 моль/л HNO_3 , извлекают КМК неразбавленным БС [260].

В работе [261] показано, что разбавление БС циклогексаном в объемном соотношении 11:9 (55 об.% БС) сдвигает максимум экстракции КМК в более кислую область (4–5 N HCl), что позволяет более эффективно отделить ее от ФМК. Добавление циклогексана снижает плотность и диэлектрическую проницаемость экстрагента, за счет чего увеличивается эффективность экстракции и гидродинамические характеристики процесса.

Разделение Р- и Si-молибденовых кислот для последующего электрохимического анализа возможно за счет последовательной экстракции сначала ФМК при pH 1.2 бутилацетатом (БА), затем КМК из подкисленного до 0.7 моль/л HCl раствора смесью АС с ДЭЭ [262].

В [246, 263] описана возможность экстракционного разделения германия, кремния и мышьяка из смеси их молибденовых ГПК экстракцией: сначала ФМК изобутилацетатом (ИБА) при pH 0.8–1.0; затем Ge-молибденовую ГПК ИОС при pH 0.4, после чего раствор подкисляют до pH 0.2 отделяют КМК от ММК экстракцией тем же экстрагентом (ИОС).

По данным [256], экстракция ФМК ВЖС C4–C9 возможна при более низкой кислотности (pH ~ 1.5) при введении в водную фазу 10–30% метанола, а также других водорастворимых соединений (этанол, ацетон, диоксан), однако последние вызывают увеличение растворимости экстрагента в водной фазе. Эффект обусловлен снижением ионизации ФМК в растворе за счет взаимодействия с органическим соединением. Кроме того, добавка метанола задерживает/предотвращает осаждение ФМК при pH $\geq$ 1.

В работах [259, 264] изучалась экстракция молибден- и вольфрамовых ГПК с различными центральными атомами (P, Si, Ge, V), а также мета-вольфрамовой кислоты (МВК) нейтральными кислородсодержащими экстрагентами (БС, БА, МИБК и ДЭЭ) в широком диапазоне концентраций минеральных кислот (HCl , H_2SO_4). Установлено, что ФВК может быть количественно выделена уже из слабокислых растворов любым из рассмотренных экстрагентов. В частности, БС при pH $\leq$ 1.75; для эффективной экстракции Si- и Ge-вольфрамовых кислот ВЖС и кетоном требуются более кислые условия – 1 моль/л H_2SO_4 , эфиры извлекают такие ГПК только при 4 моль/л H_2SO_4 . Бор-вольфрамовая (БВК) и МВК количественно экстрагируются БС при 3 моль/л H_2SO_4 , МИБК – при 6 моль/л H_2SO_4 . С ростом кислотности водной фазы экстракция всех рассмотренных ГПК возрастает [264].

Экстракция восстановленных и замещенных гетерополикислот вольфрама и молибдена

В водных растворах ГПА окрашены, как правило, в желтый цвет, что позволяет использовать их для фотометрических определений [237]. Однако для аналитических целей могут применяться и восстановленные «синие» формы. Поскольку структура окисленных (желтых) и восстановленных (синих) форм ГПС идентична [67, 246, 248, 265], основные закономерности их экстракции аналогичны. Тем не менее эффективность экстракции, по-видимому, зависит от глубины восстановления.

Авторами [266] изучена экстракция восстановленной ФМК алифатическими ВЖС С4–С7 и некоторыми кислородсодержащими экстрагентами (табл. 35). Как видно из таблицы, экстракция восстановленных форм зависит от вида восстановителя, наиболее эффективно экстрагируются молибденовая синь, полученная восстановлением аскорбиновой кислотой, при этом лучшим экстрагентом являются алифатические ВЖС С4–С6.

С ростом длины углеводородного радикала ВЖС степень извлечения восстановленной ФМК несколько снижается; оптимальная кислотность экстракции восстановленных форм ФМК спиртами составила 1–3.5 моль/л H_2SO_4 в сульфатных системах и 2–3 моль/л HCl в хлоридных. В целом, восстановленные формы ФМК экстрагируются ВЖС несколько лучше невосстановленных, что авторы связывают со снижением диссоциации ГПК, улучшающей ее экстракцию вследствие ослабления гидратации в водной фазе [266].

Таблица 35. Влияние вида восстановителя на степень извлечения ФМК некоторыми разбавителями [266]. $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4) \sim 0.5$ моль/л; $\text{C}(\text{МФК}) \sim 10^{-5}$ моль/л; $\text{O}:\text{B} = 1:1$, $\tau = 30$ сек.

Экстрагент	Степень извлечения МФК, %			
	восстановленной			без восстановления
	SnCl_2	$\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	
БС	97	93	100	96
ИБС	100	90	100	–
АС	87	88	100	96
ИАС	91	99	100	96
ГКЛ1	91	90	98	95
ГПЛ1	93	83	90	94
ДЭЭ	58	0	0	95
ЭА	85	98	90	97
МИБК	88	83	100	–

В [267] изучена экстракция восстановленных форм КМК ВЖС С4–С8 и некоторыми другими растворителями (МЭК, МИБК, ацетофенон, ЭА и др.); показано, что экстракция синей КМК улучшается с ростом кислотности (0.2–0.5 моль/л H_2SO_4), степень извлечения уменьшается с ростом длины и разветвлением углеводородной цепи. β -Сини КМК экстрагируются хуже α -синей. В отличие от вышеприведенных данных для ФМК, восстановленные формы КМК экстрагируются несколько хуже невосстановленных, с увеличением степени восстановления экстрагируемость ухудшается. На основании изучения ЭСП экстрактов сделан вывод о гидратно-сольватном механизме экстракции восстановленных форм КМК.

Таким образом, очевидно, что на экстракцию восстановленных ГПК влияет не только природа экстрагента и состав водной фазы, но и степень восстановления ГПА, зависящая от типа восстановителя.

Помимо приведенных ГПК, для аналитического применения изучалась экстракция алифатическими ВЖС более сложных замещенных молибден- и воль-

фрамсодержащими ГПС, имеющими в своей структуре, наряду с неметаллом, гетероатомы металлов. Например, имеются данные по экстракции восстановленной фосфорно-ниобиево-молибденовой ГПК н-бутанолом и пентанолом (коэффициенты распределения 279 и 259 соответственно) [103, 268, 269]; фосфатного молибденово-вольфрамового комплекса ИАС [270]; существуют методики определения мышьяка в виде мышьяково-сурьмяно-молибдата или мышьяково-молибдо-ванадата, ниобия – в виде фосфо-ниобо-молибдата, фосфора – в виде фосфо-молибдо-ванадата, сурьмы – в виде мышьяково-сурьмяно-молибдата, вольфрама – в виде вольфрамо-молибдата или фосфорно-вольфрамо-ванадата [237] и т.п.

Также одним из достоинств смешанных ГПС является их большая устойчивость по сравнению с двойными. Смешанные ГПА экстрагируются ВЖС лучше, что может быть использовано для отделения их от двойных [248, 271, 272].

Экстракция зависит от природы и количества атомов, замещающих атомы лиганда в координационной сфере. Наибольшей способностью экстрагироваться обладают смешанные комплексы фосфора с максимальным числом атомов молибдена. При замещении молибдена (VI) на V(V), W(VI), Nb(V), Th(IV), Ti(IV), Zr(IV) способность к экстракции падает. Экстракция молибденовых комплексов фосфора ухудшается в ряду [248]:



причем вид кривых зависимости коэффициента распределения от соотношения хлороформа и БС в экстракционной смеси индивидуален для каждого соединения.

По данным [273, 274], ВЖС и кетоны способны экстрагировать тройные железо-замещенные ГПА в виде молибдожелезофосфат-ионов $[\text{PFeMo}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$ из хлоридных растворов при pH 1.6–3.4; экстракция возрастает в ряду ($E_{\text{ГПА}}$, в %):

$E_A = B_A (0) \ll 2\text{-пропанол} (30) \approx B_C (35) < 2\text{-бутанол} (\text{втор-БС}) (50) < \text{ЦГЛ} (78) < \text{ЦГН} (91) < \text{бутанон} (98)$, и очевидно, что более эффективны для этих целей кетоны.

Таким образом, алифатические ВЖС способны эффективно экстрагировать молибден и вольфрам в составе разнообразных ГПК в широком диапазоне кислотности. При этом для нужд аналитической химии, как правило, применяются ВЖС с небольшим количеством атомов углерода в цепи (C4–C7). Для технологического приложения более перспективны ВЖС, содержащие от C8 и выше.

Перспективы применения экстракции фосфорной гетерополиокислоты вольфрама в технологии

Авторами [275] запатентован способ экстракционного извлечения ФВК из растворов гидролиза целлюлозы с применением в качестве экстрагентов алифатических ВЖС C8–C12 линейного и разветвленного строения, а также некоторых эфиров. Показана высокая растворимость ФВК в опробованных ВЖС (табл. 36).

Согласно способу [275], предусмотрено извлечение ФВК из ее высококонцентрированных растворов малым объемом растворителя. При этом заявлено

извлечение в органическую фазу 97.3–98.1% ФВК при использовании ОКЛ1, ОКЛ2, 2ЭГ или ННЛ1.

Таблица 36. Растворимость ФВК в некоторых ВЖС и эфирах [275]

Растворитель	Растворимость ФВК, мас. %
2ЭГ	158.3
ОКЛ2	200.0
ОКЛ1	200.0
ННЛ1	154
ДБЭ	81.8
БЭЭ	300.0
ДЭЭ	>229.3

Авторами [253, 276] изучена экстракция ФВК вторичным ВЖС ОКЛ2 из фосфатно-сернокислых растворов. Показано, что процесс отличается быстрой кинетикой, показатели экстракции не меняются в пределах 1–5 мин. Как видно из рис. 54, степень извлечения ФВК заметно возрастает с ростом концентрации ОКЛ2 в экстрагенте с 10 до 30 об.%, далее меняясь незначительно; увеличение содержания H_2SO_4 в водной фазе с 120 до 240 г/л несколько улучшает экстракцию, что согласуется с гидратно-сольватным механизмом процесса [253]:

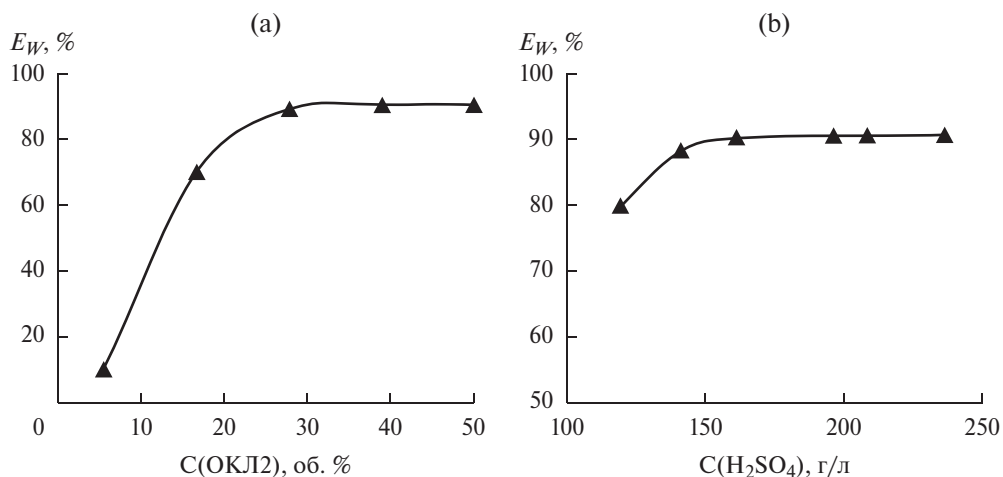
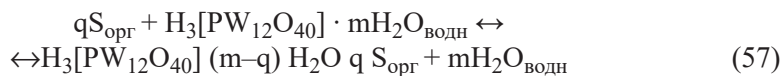
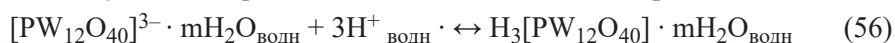


Рис. 54. Влияние концентрации ОКЛ2 в керосине (а) и H_2SO_4 в водной фазе на экстракцию ФВК 30 об.% ОКЛ2 (b) [253]. Состав исходных растворов, в г/л: 120 WO_3 , 20 H_3PO_4 , (а) 180 H_2SO_4 ; (b) 120–240 H_2SO_4 ; O:B = 1:1, τ = 10 мин, T = 45 °C

Таблица 37. Влияние состава водной фазы и времени выдержки исходных растворов на экстракцию вольфрама 30 об.% ОКЛ2 в сульфированном керосине (по данным [277]). Состав исходного раствора, г/л: $\sim 30 \text{ WO}_3$; O:B = 1:4, $\tau = 10$ мин, $T = 30^\circ \text{C}$

$\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4)$, моль/л	Концентрация WO_3 в рафинате, в г/л, при содержании $[\text{PO}_4]^{3-}$, в моль/л:		
	0.015, свежий (0.5 ч)	3.7	
		Свежий (0.5 ч)	Стоявший (14 сут.)
1.5	0.01	0.29	2.16
0.9	0.1	–	–
0.5	1.6	–	–

Увеличение концентрации H_3PO_4 в водной фазе с 50 до 240 г/л несколько снижает экстракцию ФВК (с 93 до 90%) [230]. Изменение температуры мало влияет на степень извлечения ФВК ОКЛ2 в пределах $25\text{--}55^\circ \text{C}$, при дальнейшем ее росте экстракция несколько снижается, на основании чего сделан вывод об экзотермичности процесса [253].

В работе [277] показано, что экстракция вольфрама в виде ФВК ВЖС С8 (ОКЛ2) и их смесями с ТБФ зависит от содержания H_3PO_4 в водной фазе и времени выдержки («старения») растворов. Установлено, что при низкой концентрации фосфат-ионов (0.015 моль/л H_3PO_4) в исходном растворе время выдержки практически не влияет на степень извлечения ФВК 30 об.% ОКЛ2 в сульфированном керосине, в то время как при значительном избытке H_3PO_4 при стоянии раствора степень извлечения вольфрама постепенно снижается (табл. 37) из-за образования неэкстрагируемых ионных форм в результате взаимодействия ФВК с фосфат-ионами, что подтверждено данными ЯМР. Таким образом, для улучшения экстракции вольфрама следует ограничивать содержание фосфата в исходных растворах.

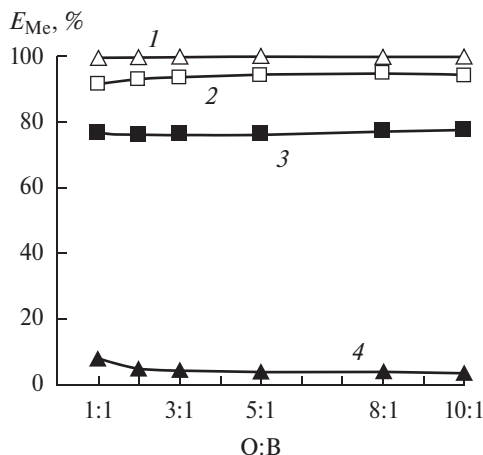


Рис. 55. Влияние соотношения фаз (О:В) на экстракцию вольфрама (1, 4) и железа (2, 3) 70 об.% растворами ТБФ и ОКЛ2 в сульфированном керосине из раствора выщелачивания шеелита [278]: 1, Δ , 2, $\square$ – ТБФ; 3, $\blacksquare$, 4, $\blacktriangle$ – ОКЛ2. Состав исходного раствора, г/л: 194.91 WO_3 , 0.79 Fe; 17.98 P; 1.15 моль/л H_2SO_4 ; $\tau = 20$ мин, $T = 15^\circ \text{C}$

В работе [278] приведены сравнительные данные по экстракции ФВК ОКЛ2, ТБФ и рядом альтернативных экстрагентов из технологических растворов выщелачивания шеелита (уезд Малипо, Китай). Отмечены хорошие операционные свойства экстрагентов на основе 70 об.% ОКЛ2 и ТБФ в керосине, в насыщенных экстрактах ФВК которых, в отличие от третичных аминов, не образуется третья фаза. Показана более высокая селективность экстракции вольфрама ОКЛ2 в присутствии железа по сравнению с ТБФ (рис. 55); степени извлечения вольфрама и железа при экстракции 70 об.% растворами ОКЛ2 и ТБФ в керосине составили, %: 75.3 W, 2.6 Fe и 99.3 W и 91.1% соответственно.

При организации процесса в противоточном режиме, за 3 ступени экстракции 70 об.% ОКЛ2 при О:В = 1:4 степень извлечения ФВК повысилась незначительно, с 76.0 до 76.7% [278]. В [230] получены аналогичные результаты, в результате противоточной экстракции 30 об.% ОКЛ2 в керосине из раствора выщелачивания шеелита на трех ступенях степень извлечения ФВК увеличилась с ~90 до 96%, что авторы объясняют длительной кинетикой образования 12-ФВК – $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (несколько месяцев) и существовании равновесных форм ГПА с большим зарядом, экстракция которых затруднена: $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$, $\text{PW}_9\text{O}_{34}^{9-}$ и $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ [230].

Важной особенностью ОКЛ2, в отличие от ТБФ, является возможность достаточно эффективной водной реэкстракции, что позволяет переводить ФВК в реэкстракт без разрушения ГПА. Как показано в работах [230, 253], оптимальный состав экстрагента, обеспечивающий наилучшее соотношение показателей экстракции/реэкстракции – 30 об.% ОКЛ2 в керосине (рис. 56). Установлено также, что водная реэкстракция ФВК интенсифицируется с ростом температуры, поэтому процесс целесообразно проводить при повышенной температуре ~45–65 °С.

На основе анализа изотермы реэкстракции методом МакКейба – Тиле показано, что для полной реэкстракции 111.5 г/л WO_3 из 30 об.% ОКЛ2 при О:В = 5:1, 65 °С, $\tau = 5$ мин достаточно третьей ступени водной промывки в противоточном

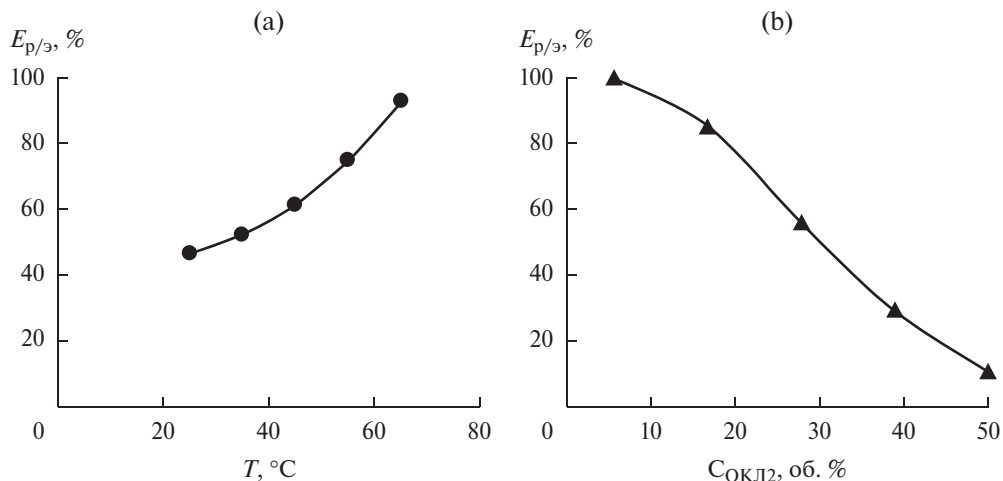


Рис. 56. Влияние температуры (а) и содержания ОКЛ2 в органической фазе (б) на водную реэкстракцию ФВК [253]: (а) 30 об.% ОКЛ2; (б) $T = 45$ °С.
 $C(\text{WO}_3)_{\text{орг}} = 111.5$ г/л; О:В = 3:1, $\tau = 10$ мин

режиме. При этом в реэкстракте может быть получен раствор, содержащий более 550 г/л $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [253]. Упариванием раствора такой концентрации при 95 °С до постоянного объема может быть получен расплав $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (температура плавления 89 °С), при охлаждении которого образуется кристаллическая ФВК. На основе полученных данных разработан и запатентован экстракционный способ получения ФВК экстракцией алифатическими ВЖС C7–C20 [276].

В работе [230] предложена гидрометаллургическая фосфорно-сернокислотная технология переработки шеелитового концентрата, включающая селективную экстракцию вольфрама ОКЛ2 в виде ФВК. Согласно схеме, вскрытие концентрата проводят раствором, содержащим 200 г/л H_2SO_4 и 50 г/л H_3PO_4 при Т:Ж = 5:1, Т = 85 °С в течение 2 часов, что обеспечивает перевод в раствор более 99.9 вольфрама. Далее из раствора выщелачивания, содержащего, в г/л: 153 WO_3 , 55 H_3PO_4 и 145 H_2SO_4 проводят селективную экстракцию 30 об.% ОКЛ2 в О:В = 1:1, Т = 45 °С, τ = 5 мин с получением в экстракте примерно 150 г/л WO_3 . Степень извлечения вольфрама в этих условиях составила 93.2%.

Глубокая реэкстракция вольфрама осуществляется водной промывкой в режиме противотока за четыре ступени при О:В = 7:3, Т = 45 °С, τ = 5 мин с получением в реэкстракте 352 г/л WO_3 и 3.68 г/л Р. Примесь фосфора из полученного раствора может быть удалена методом осаждения в виде магний-аммоний фосфата. Отмечено, что необходимый расход аммиака для эффективной очистки от фосфора составляет 1.3–1.5 от теоретического, и соответствует половине дозы при очистке традиционным методом [230].

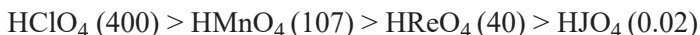
Глава 5

Экстракция рения и некоторых сопутствующих примесей ВЖС и смесями на их основе

В технологии рения жидкостная экстракция является одним из основных методов его выделения и концентрирования. При переработке природного и техногенного сырья металл, как правило, переходит в кислые растворы с достаточно высоким содержанием минеральных кислот [279].

Ионное состояние рения в растворах

Наиболее важными и устойчивыми в технологических растворах являются соединения семивалентного рения, образующего перренат-ионы тетрагонального строения ReO_4^- в широком диапазоне pH независимо от концентрации рения в растворе. Рениевая кислота HReO_4 является сильной одноосновной кислотой со слабовыраженными окислительными свойствами. В химическом отношении рениевая кислота сходна с хлорной, марганцевой и йодистой кислотами. Константы диссоциации кислот уменьшаются в ряду:



Хотя перренат-ионы подобны перхлоратам, в целом не склонным к образованию координационных связей, методом межфазного распределения установлена возможность образования комплексных соединений с UO_2^{+} и MoO_2^{+} в слабокислых средах при избытке рения с ReO_4^- в качестве внутрисферного лиганда: $[\text{UO}_2\text{ReO}_4]^+$, $\text{UO}_2(\text{ReO}_4)_2$ и $[\text{MoO}_2\text{ReO}_4]^+$, $\text{MoO}_2(\text{ReO}_4)_2$ [30, 280]. В концентрированных растворах кислот H_2SO_4 , H_3PO_4 и $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ рений может образовывать сольватированную семиокись; также показана возможность образования в концентрированных растворах HCl и H_2SO_4 ацидокомплексов типа ReO_3Cl и $[\text{ReO}_2(\text{SO}_4)_2]^-$ [281–283].

В присутствии восстановителей, в зависимости от состава раствора, ОВП и кислотности, возможно образование Re(IV) – в разбавленных кислотах (до 7 моль/л HCl), Re(V) и Re(VI) – в концентрированных. В частности, в серноокислых растворах (4 моль/л HCl) в присутствии избытка SnCl_2 установлено образование гидроксо-анионов типа $[\text{ReCl}_{(6-n)}(\text{OH})_n]^{2-}$, одновременно могут присутствовать несколько форм, но наиболее устойчивыми являются ReCl_6^{2-} . В серноокислых растворах в аналогичных условиях образуются сульфатные комплексы рения(IV), окрашенные в коричневый цвет [281]. В концентрированных растворах H_2SO_4 в присутствии восстановителей и Cl^- установлено образование ReOCl_5^{2-} [284].

Экстракция рения(VII) из различных минеральных кислот

Соответственно ионному состоянию, рений может извлекаться из растворов в анионной форме анионообменными и нейтральными экстрагентами, в том числе ВЖС, по гидратно-сольватному механизму.

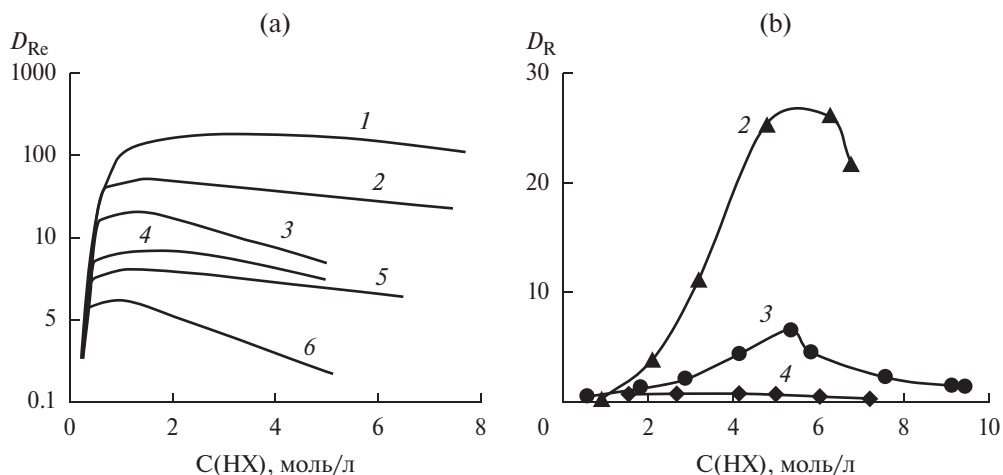


Рис. 57. Экстракция рения(VII) ЦГЛ (а) и ИОС* (b) из растворов некоторых минеральных кислот [281, 290]. 1 – H_3PO_4 ; 2, $\blacktriangle$ – H_2SO_4 ; 3, $\bullet$ – HCl ; 4, $\blacklozenge$ – HNO_3 ; 5 – HBr ; 6 – $HClO_4$.

* $C(Re)_{исх} \sim 1$ г/л, O:B = 1:1, $\tau = 10$ мин

Экстракция рения ВЖС в виде рениевой кислоты была запатентована еще в конце 1950-х гг. XX в [285]. Из описания патента следует, что экстракция увеличивается с ростом концентрации $[H^+]$, лучше протекает в присутствии минеральных кислот и увеличивается в зависимости от вида кислоты и спирта (при экстракции из H_2SO_4), соответственно, в рядах:



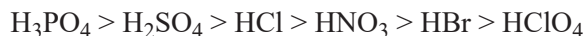
и не зависит от вида катиона (H^+ , NH_4^+ , K^+ , Na^+).

Экстракция рения(VII) ВЖС эффективна только из достаточно концентрированных по минеральной кислоте растворов и происходит по гидратно-сольватному механизму [281, 286–289]:



В зависимости от концентрации кислоты и вида ВЖС значения n и m значительно меняются, что приводит к изменениям в значениях коэффициентов распределения и емкости экстрагента. Однако количественное выделение рения возможно до его концентраций в растворе 0.7–1.0 моль/л [27, 281, 287, 289].

На рис. 57 показано влияние природы и концентрации минеральных кислот на экстракцию рения(VII) некоторыми ВЖС. Как видно из рисунка, эффективность экстракции изученных ВЖС снижается в ряду [281, 288]:



На показатели экстракции заметно влияет строение ВЖС. В частности, с увеличением длины цепи углеводородных радикалов коэффициенты распределения рения(VII) несколько снижаются, спирты циклического строения (ЦГЛ) экстрагируют рений несколько лучше спиртов нормального строения [281].

Присутствие больших количеств (1–3 моль/л) солей Na_2SO_4 , $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ и др. снижает экстракцию рения на 5–15%, как и при экстракции другими нейтральными экстрагентами (ТБФ, кетоны и т. п.) [281].

В хлоридных системах в присутствии солей-высаливателей (2–8 моль/л LiCl или 1–2 моль/л MgCl_2) коэффициенты распределения при экстракции рения(VII) МИБКЛ возрастают, степень извлечения достигает 90–95% в менее кислых условиях (≤ 1 –2 моль/л HCl) [286].

Несмотря на наибольшие коэффициенты распределения рения(VII) при извлечении из растворов H_3PO_4 , его экстракция ВЖС из подобных сред слабо изучена из-за малой распространенности подобных систем. Фосфорная кислота используется в аналитической практике для определения металлов, способных образовывать ГПА с PO_4^{3-} (подробнее см. гл. 4) – W, Mo, V и др. Кроме того, может вводиться при вскрытии образцов для стабилизации примесей, склонных к гидролизу с выпадением осадков. Например, при выщелачивании ренийсодержащих молибденита и пыли газоочистки молибденового производства [291]. В работе [291] показано, что экстракция рения ИАС из растворов выщелачивания, содержащих 1–9 N H_3PO_4 , более эффективна, чем традиционными экстрагентами (ТБФ, МИБК), и достигает 90–91%. Присутствие граммовых количеств сульфатов и фосфатов натрия снижает степень извлечения рения на 6–8%, а хлоридов, фторидов, нитратов, оксалатов или ацетатов сильно подавляет экстракцию. Совместно с рением(VII) из 1 N H_3PO_4 соэкстрагируется 15% W, 2.4% V и 1% Mo, однако при добавлении перекиси водорода (1 мл 30% H_2O_2 на 100 мг примеси) экстракция этих примесей подавляется за счет разрушения ГПА. Из пероксидно-фосфатного раствора извлечение примесей составило, в %: 0.42 V, 0.45 Mo, 0.62 W, 0.48 Se, 4.4 Si, 0.01 U, 0.015 Os, 0.067 Fe. Cr, Co, Ni, Cu и Te не экстрагировались.

Обычно в аналитической и технологической практике встречаются серно-, соляно- и азотнокислые ренийсодержащие растворы. С точки зрения технологического приложения для экстракции рения предпочтительны ВЖС, содержащие более 7 атомов углерода в цепи, характеризующиеся низкой растворимостью в растворах минеральных кислот, высокой химической устойчивостью и температурой вспышки. Одним из важных преимуществ таких спиртов является то, что их уникальные физико-химические характеристики (плотность, вязкость и др.) позволяют использовать реагент в качестве экстрагента без дополнительного разбавления в широкой области концентраций минеральных кислот (например, ВЖС C8 устойчивы до 850 г/л H_2SO_4) [4, 292].

Влияние строения ВЖС на экстракцию рения(VII)

Авторским коллективом ИХТРЭМС проведен ряд исследований по изучению влияния строения ВЖС, содержащих 7–10 атомов углерода в цепи, изомерных по положению функциональной OH-группы, на экстракцию рения(VII) из растворов минеральных кислот [27, 289, 293–296]. Экстракцию вели алифатическими ВЖС, предварительно насыщенными минеральными кислотами в условиях, соответствующих основному эксперименту, для предотвращения изменения объемов фаз при экстракции рения(VII). Изучение кинетики экстракции рения(VII) и минеральных кислот (HCl, H_2SO_4) ВЖС, показало, что равновесие в системе достигается за 3–5 минут, поэтому в экспериментах время контакта фаз составляло 5 минут.

На рис. 58 представлены данные по влиянию строения ВЖС (длины и строения углеводородной цепи, а также положения OH-группы) на экстракцию рения(VII) из серно- и солянокислых растворов [27, 289]. Аналогичные результаты получены в [288, 290] при экстракции рения(VII) ИОС, представляющим

собой техническую смесь 3, 4-, 3, 5- и 4, 5-диметилгексанола-1 (20, 30 и 30% соответственно), 15% 3- и 5-метилгептанолов-1 и 5% не идентифицированных спиртов, из серно-, соляно- и азотнокислых растворов.

Как видно из рис. 58 и 59, максимальные коэффициенты распределения рения(VII) при экстракции ВЖС C7–C10 наблюдаются при 4–6 моль/л HCl или H₂SO₄ и ~3 моль/л для HNO₃ [27, р. 200, 288–290, 295, 297]. При увеличении кислотности водной фазы экстракция рения(VII) возрастает в соответствии с приведенным выше механизмом экстракции, где увеличение концентрации [H⁺] ведет к сдвигу равновесия в сторону образования экстрагируемого комплекса. Подавление экстракции в сильно кислой области (>6–7 моль/л H₂SO₄ или HCl) может быть связано как с усилением конкурирующего процесса экстракции минеральных кислот спиртами и разбавления за счет этого экстрагента, так и с образованием плохо экстрагируемых форм рения(VII) в концентрированных кислых растворах.

Из рис. 58 очевидно, что определяющее значение на процесс экстракции рения(VII) оказывает положение функциональной группы и длина углеводородного радикала; разветвление углеводородной цепи влияет незначительно. Как видно из рис. 58, б, ИОС извлекает рений(VII) несколько лучше в более кислой области по сравнению с ОКЛ линейного строения.

Наиболее существенное влияние на экстракцию рения(VII) изомерными спиртами оказывает положение ОН-группы алифатических ВЖС; при переходе от первичных ко вторичным ВЖС коэффициенты распределения возрастают в несколько раз. По-видимому, это связано с большей основностью последних, обусловленной возрастанием +I индуктивного эффекта алкильных заместителей в ряду от первичных спиртов ко вторичным с ОН-группой в положениях –2, –3 и –4 [27, 295, 298, 299].

В табл. 38 приведены максимальные значения коэффициентов распределения рения(VII) при экстракции изомерами алифатических ВЖС C7–C10 в зависимости от положения ОН-группы и длины углеводородного радикала, а также оптимальные значения кислотности для экстракции рения(VII). Как видно из таблицы, с увеличением длины углеводородного радикала коэффициенты распределения рения(VII) в основном несколько снижаются, что обычно объясняют эффектом углеводородного разбавления [17]. Однако указанные закономерности соблюдаются не во всех случаях, что обусловлено сложным характером влияния строения экстрагента на протекание конкурирующих процессов – экстракции рения(VII) и минеральной кислоты. В частности, сдвиг максимума экстракции рения(VII) для вторичных спиртов в более кислую область, по-видимому, связан с тем, что вторичные ВЖС во всех случаях экстрагируют минеральную кислоту несколько хуже, чем первичные [4, 28, 300]. Соответственно, извлечение рения(VII) подавляется только в более кислых условиях.

Таким образом, экстракция рения(VII) ВЖС наиболее эффективна при использовании вторичных спиртов C7–C9 из достаточно концентрированных растворов минеральных кислот (3–7 моль/л).

Данные по влиянию концентрации рения(VII) на экстракцию ОКЛ2 из раствора 4 моль/л H₂SO₄ представлены в табл. 39. Как видно из таблицы, увеличение концентрации металла более чем на два порядка (с ~0.0006 до 0.08 моль/л) мало влияет на коэффициенты распределения, что свидетельствует о высокой емкости экстрагента.

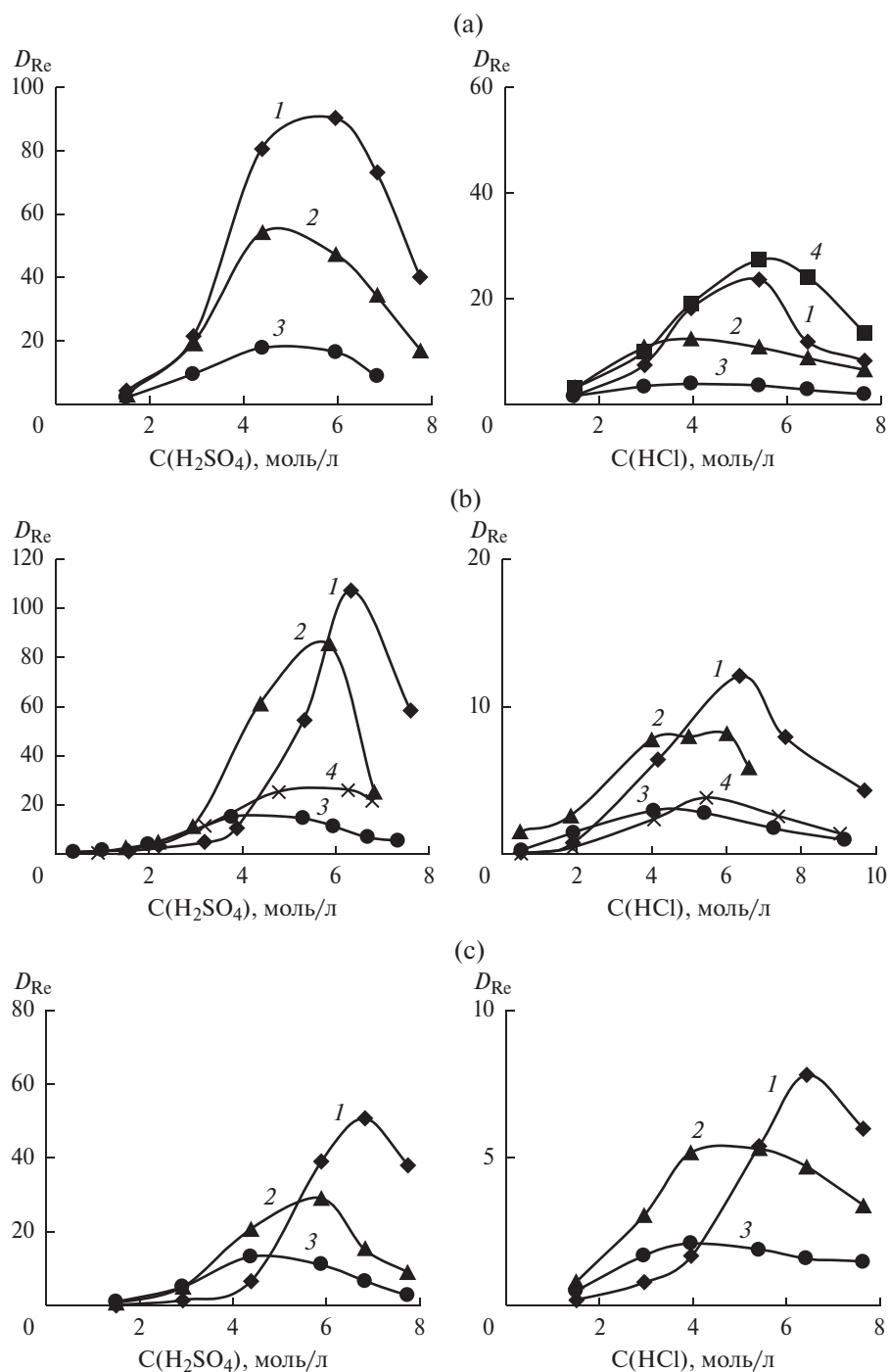


Рис. 58. Влияние концентрации минеральных кислот (H_2SO_4 и HCl) и строения ВЖС C7–C10 на экстракцию рения(VII) [27, 289, 297]: а – ГПЛ: 1, $\blacklozenge$ – ГПЛЗ; 2, $\blacktriangle$ – ГПЛ2; 3, $\bullet$ – ГПЛ1; 4, $\blacksquare$ – ГПЛ4; б – ОКЛ: 1, $\blacklozenge$ – ОКЛЗ; 2, $\blacktriangle$ – ОКЛ2; 3, $\bullet$ – ОКЛ3; 4, $\times$ – ИОС; с – нониловые спирты (ННЛ): 1, $\blacklozenge$ – ННЛ4; 2, $\blacktriangle$ – ННЛЗ; 3, $\bullet$ – ННЛ1. $C(\text{Re})_{\text{исх}} \sim 0.2$ г/л $\text{O}:\text{B} = 1:1$, $\tau = 5$ мин

Таблица 38. Коэффициенты распределения рения(VII) при экстракции изомерами алифатических ВЖС C7–C10 при оптимальных концентрациях HCl и H₂SO₄ [289]. C(Re)_{исх} ~ 0.2 г/л, O:B = 1:1, τ = 5 мин

Экстрагент	C(HCl) _{исх} , моль/л	D _{Re}	C(H ₂ SO ₄) _{исх} , моль/л	D _{Re}
ГПЛ1	4.0	3.8	4.4	17.7
ГПЛ2	4.0	12.4	4.4	54.2
ГПЛ3	5.4	23.6	–	–
ГПЛ4	5.4	27.4	5.9	90.3
ОКЛ1	4.1	2.9	5.3	14.3
ОКЛ2	6.1	8.2	5.9	54.4
ОКЛ3	6.3	12.1	6.9	98.4
ННЛ1	4.0	2.1	4.4	13.2
ННЛ2	5.4	5.3	5.9	28.9
ННЛ4	6.4	7.8	6.8	50.6
ДКЛ1	–	–	6.1	9.6
ДКЛ4	–	–	6.8	56.5

Таблица 39. Влияние концентрации рения(VII) в исходной водной фазе на экстракцию ОКЛ2 из сернокислого раствора [289]. C(H₂SO₄) = 4 моль/л, O:B = 1:1, τ = 5 мин

C(Re) _{исх} , г/л	Равновесная концентрация, в г/л		D _{Re}	E _{Re} , %
	C(Re) _{водн}	C(Re) _{орг}		
0.173	0.008	0.166	20.8	95.7
0.454	0.018	0.435	24.2	95.9
0.897	0.034	0.863	25.4	96.2
1.694	0.069	1.625	23.6	95.9
3.832	0.181	3.652	20.2	95.3
5.921	0.282	5.639	20.0	95.2
8.660	0.371	8.289	22.3	95.7
24.906	0.904	24.002	26.6	96.4

Как видно из рис. 59, изотермы экстракции рения(VII) ОКЛ2, полученной методом насыщения, емкость экстрагента по рению(VII) достигает ~100 г/л. Таким образом, очевидно, что ОКЛ2 может с достаточной эффективностью использоваться для выделения рения(VII) как из разбавленных, так и из концентрированных по металлу кислых растворов.

Достоверное установление состава экстрагируемых комплексов в случае экстракции ВЖС осложняется соэкстракцией минеральной кислоты и воды, а также

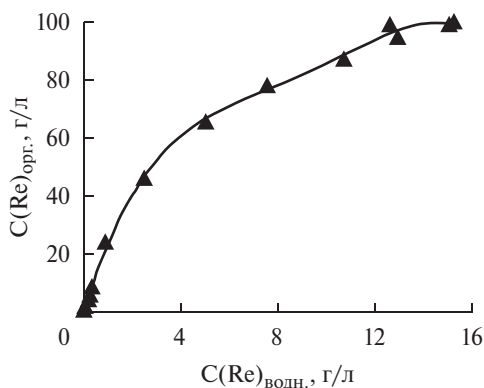


Рис. 59. Изотерма экстракции рения(VII) ОКЛ2 из сернокислого раствора [289].
 $C(\text{Re})_{\text{исх}} = 0.2\text{--}20.6$ г/л, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4$ моль/л, $\text{O:B} = 1:1\text{--}1:100$, $\tau = 5$ мин

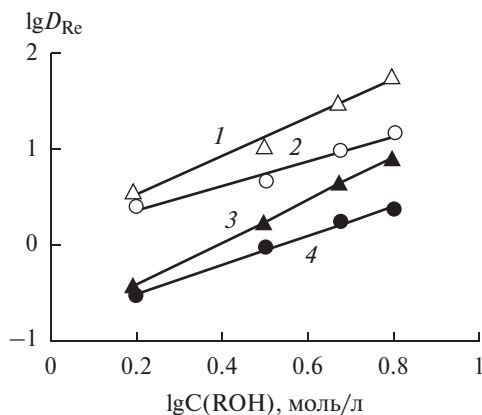


Рис. 60. Определение составов экстрагируемых комплексов рения(VII) при извлечении изомерами ОКЛ из кислых растворов [289]: 1, Δ – ОКЛ2 из H_2SO_4 , $n = 2.0$; 2, $\circ$ – ОКЛ1 из H_2SO_4 , $n = 1.3$; 3, $\blacktriangle$ – ОКЛ2 из HCl , $n = 2.2$; 4, $\bullet$ – ОКЛ1 из HCl , $n = 1.5$; $\text{O:B} = 1:1$, $\tau = 5$ мин; $C(\text{Re})_{\text{исх}} \sim 0.2$ г/л, $C(\text{HX})_{\text{исх}} = 6.0$ моль/л

низкими коэффициентами распределения рения(VII) в разбавленных системах. В [301] было показано, что при экстракции рения ИАС в фазе экстрагента образуется моносольват с молярным соотношением $[\text{ROH}]:[\text{Re}] = 1:1$. В то же время имеются данные о непостоянном составе экстрагируемых комплексов общего вида $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_m(\text{ROH})_n]^+ \text{ReO}_4^-$, где значения n и m могут меняться в зависимости от концентрации кислоты в водной фазе [287]. Значения сольватных чисел, определенные методом сдвига равновесия при экстракции рения(VII) ОКЛ1 и ОКЛ2 из 6 моль/л HCl и H_2SO_4 , превышают единицу (рис. 60) [289]. Возможно, при высокой концентрации кислоты в органической фазе увеличивается степень ассоциации экстрагента, и рений извлекается в виде смеси моно- и дисольватов.

Анализ данных ИК-спектров насыщенных рением(VII) экстрактов на основе ОКЛ подтверждает гидратно-сольватный механизм экстракции [287–289].

ИК-спектры исходного (1) и промытого водой (2) ОКЛ2 (см. рис. 61) имеют расщепленную полосу поглощения с максимумами при 1100 и 1140 см^{-1} , харак-

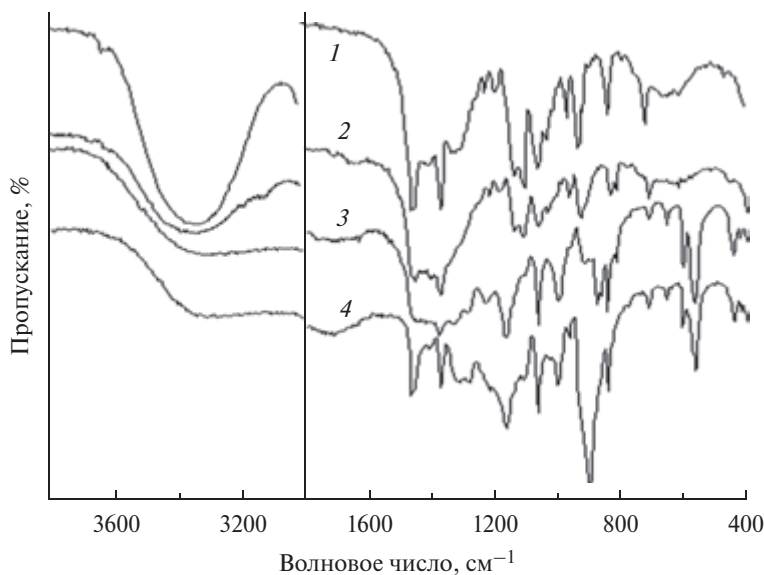


Рис. 61. ИК-спектры ОКЛ2 и экстрактов на его основе [289]. 1 – исходный экстрагент;
2 – экстрагент, промытый водой; 3 – экстрагент, насыщенный 4 моль/л H_2SO_4 ;
4 – экстракт, насыщенный рением

терную для валентных колебаний $\nu(\text{C}-\text{O})$ вторичных спиртов [302]. В ИК-спектрах экстрактов, насыщенных H_2SO_4 (3) и $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Re}$ (4), появляются интенсивные полосы поглощения при 1060 и 1000 cm^{-1} , что обусловлено, по-видимому, расщеплением и смещением $\nu(\text{C}-\text{O})$ в длинноволновую область вследствие вхождения молекул спирта в состав экстрагируемого соединения. В экстрактах (3) и (4) также проявляются полосы при 1160 (ν_3), 600 и 560 (ν_4) cm^{-1} , которые могут быть отнесены к сульфат-иону, и трижды вырожденные колебания перенат-иона ReO_4^- при 900 cm^{-1} [303]. Появление в экстрактах 3 и 4 широкой полосы в области 1700 cm^{-1} , характерной для иона гидроксония H_3O^+ , а также значительное увеличение поглощения в области 3200–3400 cm^{-1} , свидетельствующее о появлении в экстрактах сильно связанной воды, входящей в состав экстрагируемых комплексов [22], свидетельствует об образовании гидратно-сolvатных комплексов, включающих ReO_4^- и анионы минеральной кислоты, в органической фазе.

Аналогичные изменения были обнаружены в ИК-спектрах $\text{Re}-\text{Mo}$ экстрактов на основе ИОС [80, 288]. Кроме того, в ИК-спектре наблюдались полосы поглощения в области 910 cm^{-1} и 885 cm^{-1} , отвечающие асимметричному и симметричному валентным колебаниям связей $\text{Mo}-\text{O}$ в MoO_2^{2+} . Соответственно, сделан вывод об экстракции молибдена ИОС в виде комплексного аниона с остатком минеральной кислоты типа $\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$.

По температурной зависимости $D_{\text{Re}} \cdot 1/T$ были оценены значения термодинамических характеристик процесса экстракции рения(VII) ОКЛ2 [80]. Обработка результатов зависимости коэффициентов распределения в логарифмических координатах от обратной температуры по методу наименьших квадратов с использованием уравнения:

$$\lg D_{\text{Me}} = - \frac{\Delta H}{2.3026RT} + \frac{\Delta S}{2.3026R}, \quad (58)$$

где D_{Me} – коэффициент распределения, ΔH – изменение энтальпии при экстракции, ΔS – изменение энтропии при экстракции, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, дала следующие уравнения, при экстракции из сернокислых растворов:

$$\lg D_{\text{Re}} = 562.6/T - 0.9082, \quad (59)$$

коэффициент корреляции 0.96;

при экстракции из солянокислых растворов:

$$\lg D_{\text{Re}} = 807.2/T - 1.0329, \quad (60)$$

коэффициент корреляции 0.94.

Полученные из данных соотношений значения термодинамических величин процесса экстракции рения(VII) ОКЛ2 из HCl и H₂SO₄ также представлены в табл. 40.

Таблица 40. Влияние температуры на коэффициенты распределения и термодинамические параметры при экстракции рения(VII) ОКЛ2 из растворов H₂SO₄ и HCl [289]. $C(\text{HX}) = 6.0$ моль/л

Среда	D_{Re} при T °C					ΔH° , кДж·моль ⁻¹	ΔS° , Дж·(моль·K) ⁻¹
	20	30	40	50	60		
H ₂ SO ₄	54.4	45.3	33.2	27.6	24.6	-15.45	-19.8
HCl	8.5	8.7	8.1	6.6	6.1	-10.77	-17.4

Стандартная энергия Гиббса и константа экстракции рения(VII), вычисленные из уравнения [89]:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p, \quad (61)$$

составили ΔG° -9.56 и -5.59 кДж·моль⁻¹; K_p при 298 К - 0.996 и 0.998 соответственно для серно- и солянокислых растворов. Таким образом, установлено, что процесс экстракции рения(VII) ВЖС из кислых растворов является экзотермическим, увеличение температуры подавляет процесс, что совпадает с данными, полученными в работах [80, 288, 290]. Кроме того, процесс экстракции рения(VII) ВЖС, как и в случае экстракции ТБФ [304], сопровождается уменьшением энтропии ($\Delta S^\circ < 0$). Возможно, переход гидратно-сольватных комплексов рения(VII) в органическую фазу вызывает эффект упорядочения ориентации молекул экстрагента [30].

Отделение рения(VII) от молибдена(VI), платины(IV) и сопутствующих примесей

Экстракция рения(VII) ВЖС из кислых растворов является достаточно селективной, особенно из сернокислых сред, где он может быть отделен от большинства примесей, в том числе молибдена.

При экстракции рения(VII) ОКЛ из азотнокислых растворов коэффициенты распределения на порядок ниже, чем из сернокислых; вторичный ОКЛ2 также более эффективен, чем ОКЛ1 и ИОС (рис. 62) [288, 294]. Однако молибден(VI) тоже экстрагируется ОКЛ2 значительно хуже, что обеспечивает достаточно

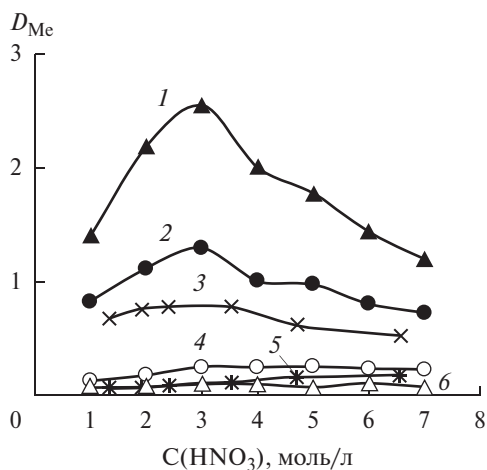


Рис. 62. Влияние концентрации HNO_3 на экстракцию рения(VII) (1–3) и молибдена(VI) (3–5) ОКЛ различного строения (из данных [288,294]): 1, ▲, 6, Δ – ОКЛ2; 2, ●, 4, ○ – ОКЛ1; 3, ×, 5, * – ИОС. $C(Re)_{исх} = 0.2–1.1$ г/л, $O:B = 1:1$, $\tau = 10$ мин

высокие коэффициенты их разделения, максимальные при 2–3 моль/л HNO_3 ($K_{Re/Mo} \sim 26–31$). В работе [305] показано, что экстракция молибдена(VI) из HNO_3 снижается при увеличении длины и разветвлении углеводородных радикалов ВЖС $C_5–C_{10}$. Таким образом, наиболее селективными экстрагентами рения(VII) на фоне молибдена из нитратных растворов являются вторичные ВЖС нормального строения и первичные разветвленного строения, в частности ОКЛ2 или 2ЭГ/ИОС.

В работе [288] изучалась возможность селективного извлечения рения(VII) ИОС. Было установлено, что за 6 ступеней противоточной экстракции при $O:B = 2:1$ из азотнокислых рений-молибденовых элюатов, содержащих 3.7 г/л рения и 346 г/л HNO_3 , степень извлечения рения(VII) достигала 98%. Таким образом, данный процесс может быть использован для выделения рения из азотнокислых рений-молибденовых элюатов, полученных при десорбции металлов из сильноосновных анионообменных смол.

Изотерма экстракции рения(VII) и молибдена(VI) ИОС из азотнокислых растворов представлена на рис. 63.

Солянокислые растворы являются наиболее сложными из встречающихся в технологии рения для его селективного выделения экстракцией ВЖС, поскольку из хлоридных сред спирты способны экстрагировать достаточно большое количество элементов [17, 22]. Одной из наиболее проблемных примесей является молибден.

Например, степень извлечения молибдена(VI) 83% 2ЭГ в петролейном эфире из 9 моль/л HCl достигает 70% ($D_{Mo} \sim 2.8$) [22], в то время как его извлечение ОКЛ из серно- и азотнокислых растворов не превышает 30% ($D_{Mo} \sim 0.6$, см. рис. 62).

Экстракция молибдена ВЖС из галогенводородных кислот возрастает в ряду:



коэффициенты распределения практически не зависят от температуры [306].

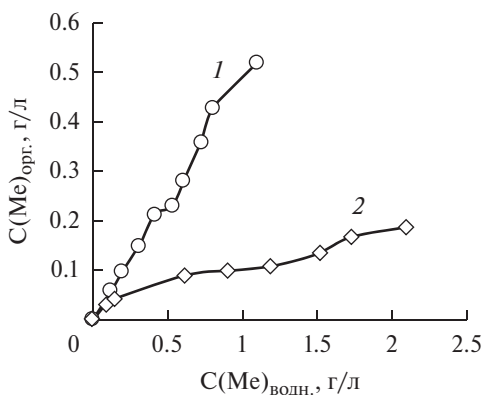
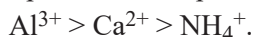


Рис. 63. Изотермы экстракции рения(VII) и молибдена(VI) ИОС из азотнокислого раствора [288]: 1, ○ – Re; 2, ◇ – Mo. Состав исходного раствора, в г/л: 320–350 HNO_3 , 0.1–1.6 Re, 0.1–2.5 Mo; $\tau = 10$ мин, $T = 20\text{--}21^\circ\text{C}$

Восстановленные формы Mo(V) из хлоридных растворов извлекаются ВЖС еще лучше (рис. 64). Как видно из рисунка, с ростом концентрации HCl экстракция молибдена(V) ВЖС C5–C7, заметно увеличивается, достигая 90% при кислотности $>6\text{--}7$ моль/л HCl . В органическую фазу молибден(V) извлекается в виде моносольвата оксотрихлорида молибдена [307].

Экстракция Mo(V) ИАС достаточно эффективна и при меньшей кислотности (3–5 моль/л HCl) на высоком хлоридном фоне ($[\text{Cl}^-] = 6$ моль/л). По силе высаливания катионы различных зарядов можно расположить в ряд:



Отмечено, что в присутствии AlCl_3 экстракция молибдена может быть более эффективна, чем из HCl той же концентрации [307].

Для увеличения селективности экстракции рения(VII) ИАС в присутствии молибдена из хлоридных растворов последний предложено маскировать ЭДТА после восстановления гидразином до Mo(V) [308]. Рений при низкой кислотности

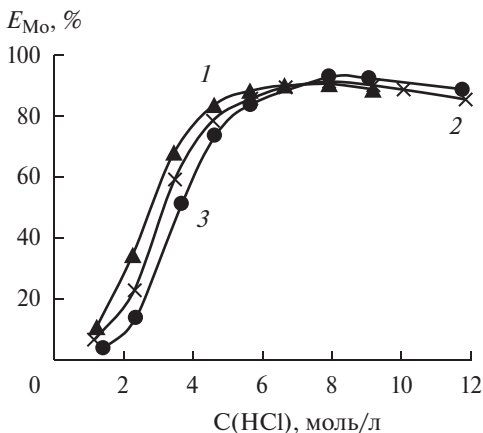
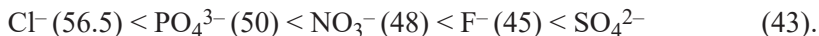


Рис. 64. Влияние концентрации HCl на степень извлечения молибдена(V) ВЖС C5–C7 из солянокислых растворов [307]: 1, ▲ – ГПЛ1; 2, × – ГКЛ1; 3, ● – ИАС

сти (0.5 моль/л HCl) не восстанавливается, соэкстракция молибдена снижается с 2.2 до 0.1%; основная часть вольфрама осаждается в виде вольфрамовой кислоты, отделяемой фильтрацией.

Высокий солевой фон NaX_n , в зависимости от аниона X^{n-} , снижает степень извлечения рения(VII) ВЖС в ряду, в %:



При этом экстракция рения ИАС селективна по отношению к большинству изученных примесей, мешающих при анализе молибденитов и рениевых сплавов (Pd, Os, Pt, V, W, Ru). На основе полученных данных авторами предложен ряд методов селективного выделения рения экстракцией ИАС при анализе молибденитов и сплавов различного состава [291, 308–310].

Восстановление Re(VII) до Re(IV) отрицательно сказывается на его экстракции ВЖС из солянокислых растворов. Нами установлено, что извлечение ReCl_6^{2-} ОКЛ проходит преимущественно хуже, чем рения(VII) (рис. 65) [281, 311]. Причем однозарядный ReO_4^- , лучше извлекается вторичным спиртом, а двухзарядный ReCl_6^{2-} – наоборот, первичным.

Восстановленный рений(IV) лучше извлекается из сульфатно-хлоридных растворов. При экстракции ИАС из раствора 4 моль/л H_2SO_4 + 0.1 моль/л HCl коэффициент распределения на порядок выше ($D_{\text{Re}} \sim 20$), чем из солянокислого той же концентрации ($D_{\text{Re}} \sim 2$) [281].

В присутствии роданид-ионов экстракция ИАС рения, восстановленного хлоридом олова, из 1 моль/л HCl не селективна по отношению к молибдену и ряду других примесей (V, Fe, Ni, Co, W, U, Pd, Ru, Rh, Ir, Os) [310]. Промывка экстракта 10% KHF_2 позволяет удалить из него основную часть молибдена (~90%) и нивелировать влияние V, Fe, Ni, Co, W и U на фотометрическое определение рения, на основе чего предложена экстракционно-фотометрическая методика определения микроколичеств рения в молибдените и других технических образцах. Для экстракции роданидных

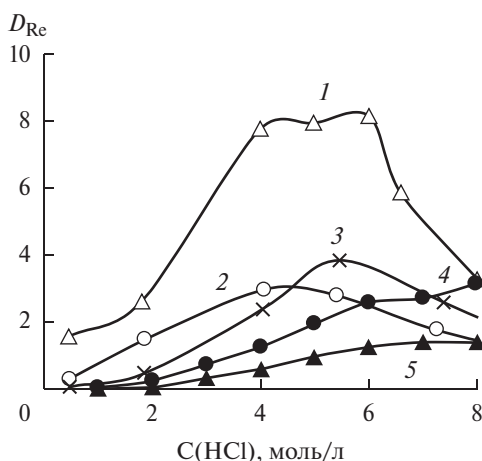


Рис. 65. Экстракция Re(IV) (4, 5) и Re(VII) (1–3) ОКЛ различного строения из солянокислых растворов [311]: 1, Δ, 5, ▲ – ОКЛ2; 2, ○, 4, ● – ОКЛ1; 3, × – 3ЭГ. $C(\text{Re})_{\text{исх}} \sim 0.2$ г/л
О:В = 1:1, $\tau = 5$ мин

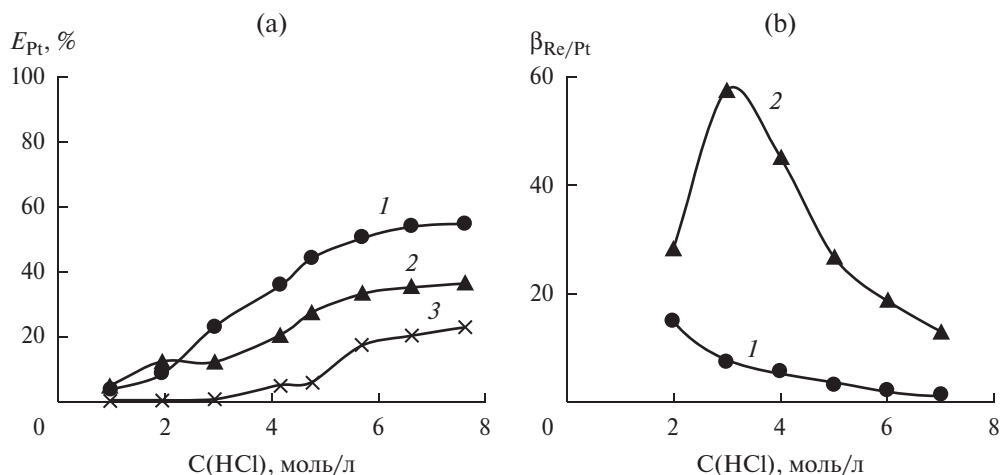


Рис. 66. Влияние концентрации HCl на степень извлечения платины(IV) (а) и коэффициенты разделения Re/Pt (б) ОКЛ различного строения (из данных [289, 293, 314]): 1, ● – ОКЛ1; 2, ▲ – ОКЛ2; 3, × – ОКЛ3. $C(\text{Me})_{\text{исх}} \sim 10^{-3}$ моль/л, O:B = 1:1, $\tau = 5$ мин

комплексов данных металлов из хлоридных сред также могут быть использованы ИБС, БС, ЦГЛ [306].

Более глубокое восстановление рения до Re(I) в присутствии амальгамы цинка с последующей экстракцией ИАС позволяет отделить его от большинства сопутствующих примесей, что может быть использовано для нужд аналитической химии [312].

Другой проблемной примесью, сопутствующей рению в хлоридных растворах, полученных при переработке распространенного вторичного ренийсодержащего сырья – отработанных платино-рениевых катализаторов рениформинга, является платина [279, 289, 313].

Данные по влиянию строения ОКЛ на экстракцию платины(IV) представлены на рис. 66.

Как видно из рисунка, первичный ОКЛ1 лучше экстрагирует двухзарядную PtCl_6^{2-} по сравнению с ОКЛ2 и ОКЛ3, коэффициенты распределения в 2–3 раза выше при кислотности >3 моль/л HCl [293, 314]. Таким образом, более селективным экстрагентом для извлечения рения(VII) из хлоридных платиносодержащих растворов являются вторичные ВЖС.

Как отмечено выше, наиболее селективная экстракция рения(VII) ВЖС возможна из сернокислых растворов.

Авторами [291, 308–310] более подробно изучена возможность селективной экстракции рения ВЖС С5 из сернокислых растворов для нужд аналитической химии. Установлено, что рений(VII) хорошо экстрагируется АС из сернокислых сред (92% при 1.5 моль/л H_2SO_4). Для более полного отделения его от ванадия(V) и молибдена(VI) предложено восстановление сопутствующих элементов до V(IV) и Mo(V) гидразином. При этом происходит практически количественное отделение от примесей Ni, Co, Cu, Fe(II), Cd, Pt, Ti, Ag, U, Tl, Be, Cr, Ce, Ca, Mg, V(IV), Mo(V). Экстракция молибдена не превышает 0.8%, а ванадия – 0.02%. Степень извлечения рения при этом не меняется, соответственно, рений не восстанавливается в таких условиях до Re(IV), который бы экстрагировался

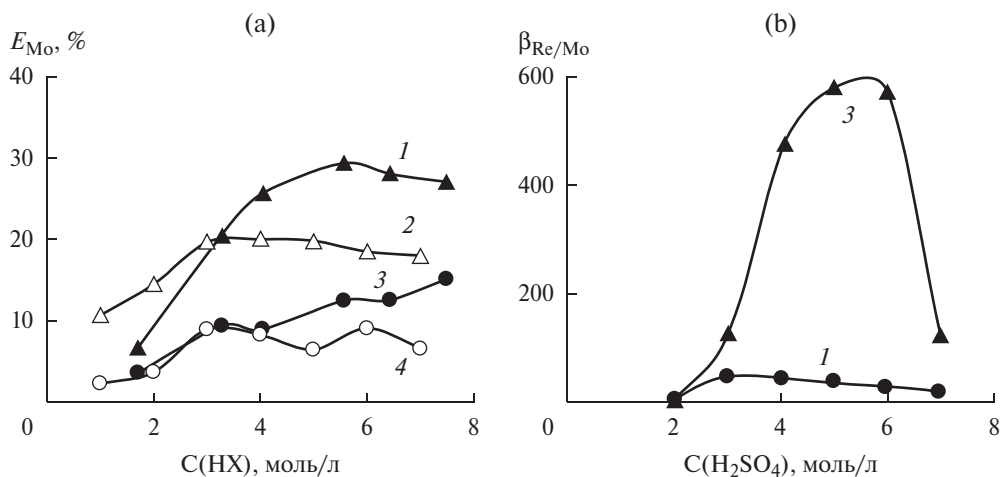


Рис. 67. Степень извлечения молибдена(VI) ОКЛ из серно- (1, 3) и азотнокислых (2, 4) растворов (а), а также коэффициенты разделения Re/Mo при экстракции из сернокислых растворов (б) [289, 294, 315]: 1, $\blacktriangle$, 2, $\triangle$ – ОКЛ1; 3, $\bullet$, 4, $\circ$ – ОКЛ2. $C_{исх}(Mo) \sim 0.1 \text{ г/л}$
O:B = 1:1, $\tau = 5 \text{ мин}$

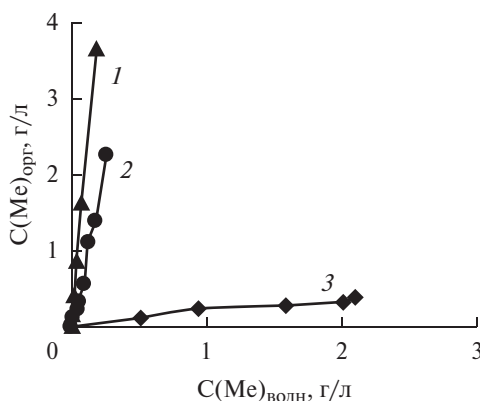


Рис. 68. Изотермы экстракции рения(VII) ИОС и ОКЛ2, а также молибдена(VI) ОКЛ2 из сернокислых растворов [288, 289]: 1, $\blacktriangle$ – Re, ОКЛ2; 2, $\bullet$ – Re, ИОС; 3, $\blacklozenge$ – Mo, ОКЛ2. Состав исходных растворов, в г/л: 280–390 H_2SO_4 , 0.1–1.6 Re, 0.1–2.5 Mo. $\tau = 10 \text{ мин}$, $T = 20\text{--}21^\circ C$

хуже (53% из 3 N H_2SO_4). Совместно с рением в заметной степени извлекается только олово (57.6%), ртуть (40%) и мышьяк (29.9%). Экстракцию рения заметно подавляет высокое содержание $Cu(II)$ и $Fe(III)$; Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} влияют незначительно. Присутствие Na^+ и Cu^{2+} немного увеличивают соэкстракцию молибдена (не более 2%) [309].

Установлено, что селективность экстракции рения(VII) в присутствии молибдена(VI) из сернокислых растворов ОКЛ также достаточно высока [80, 288, 315]. Молибден(VI) экстрагируется ВЖС С8 относительно слабо, степень его извлечения не превышает 30% ($D_{Mo} \sim 0.1\text{--}0.4$, рис. 67). Причем молибден(VI) лучше экстрагируется первичным ОКЛ1 в виде двухзарядных комплексных анионов типа $MoO_2(SO_4)_2^{2-}$ [294, 316, 317]. Поэтому вторичный



Рис. 69. Внешний вид установки для укрупненных лабораторных испытаний – лабораторный каскад экстракторов смешительно-отстойного типа конструкции и производства ИХТРЭМС [289]

ОКЛ2 является более селективным экстрагентом рения(VII) в присутствии молибдена.

В работе [80] предложено использовать ИОС в качестве экстрагента для выделения и концентрирования рения(VII) из сернокислых растворов, содержащих значительные количества молибдена(VI) (массовое соотношение $[\text{Re}]:[\text{Mo}] = 1:2.5$), для пробоподготовки при фотометрическом определении. Изотермы экстракции рения(VII) и молибдена(VI) из серно- и азотнокислых растворов ИОС и ОКЛ2 представлены на рис. 68 [288].

Установлено, что в результате двух ступеней экстракции рения(VII) ИОС при $\text{O}:\text{B} = 4:1$ из раствора, содержащего 5 моль/л H_2SO_4 , и одной ступени аммиачной реэкстракции (3.5 моль/л NH_4OH) при $\text{O}:\text{B} = 4:1$ возможно снизить соотношение рения(VII) к молибдену(VI) в реэкстракте до массового соотношения $[\text{Re}]:[\text{Mo}] = 10:1$ [80].

Как видно из рис. 68, изотерма экстракции рения ОКЛ2 проходит выше изотермы ИОС, что свидетельствует о большей способности вторичного спирта к концентрированию данного металла. Поэтому нами были проведены укрупненные лабораторные испытания процесса экстракционного концентрирования рения(VII) ОКЛ2 из модельных сернокислых растворов на каскаде лабораторных экстракторов смешительно-отстойного типа конструкции и производства ИХТРЭМС (рис. 69) [289].

Поскольку при экстракции рения(VII) ВЖС из достаточно концентрированных по H_2SO_4 растворов проходит заметная соэкстракция минеральной кислоты, для оптимизации режимов промывки и реэкстракции были проведены дополнительные исследования распределения рения(VII) и H_2SO_4 между органической и водной фазой при промывке экстракта водой при различных отношениях $\text{O}:\text{B}$, а также рядом реэкстрагентов (табл. 41).

Из таблицы видно, что проведение водной промывки при $\text{O}:\text{B} = 5:1$ обеспечивает извлечение из экстракта основной части кислоты при минимальном переходе рения(VII) в промывные воды. Кроме того, в таких условиях образуются незначительные объемы промывного раствора, концентрированного по H_2SO_4 (~5 моль/л), что позволяет возвращать его на стадию экстрак-

ции без угрозы значительного снижения кислотности исходного раствора и/или использовать промывную воду для регенерации экстрагента после щелочной реэкстракции.

Таблица 41. Влияние отношения фаз (О:В) на степень извлечения рения(VII) и H_2SO_4 из экстракта на основе ОКЛ2 при водной реэкстракции [289]. $\text{C(Re)}_{\text{орг}} = 0.12$ г/л, $\text{C(H}_2\text{SO}_4)_{\text{орг}} = 1.2$ моль/л; $\tau = 5$ мин

Реэкстрагент	О:В	E(Re), %	E(H_2SO_4), %
Вода	1:1	24.0	100.0
	2:1	12.3	100.0
	5:1	1.5	83.8
	10:1	0.5	59.5
1 моль/л HNO_3	1:1	21.4	–
1.5 моль/л H_2O_2	1:1	30.4	–
3 моль/л NH_4OH	1:1	99.6	100.0

Из табл. 41 очевидно, что для эффективного извлечения рения из экстракта на основе ОКЛ2 целесообразно использовать раствор аммиака, так как при водной реэкстракции, как и при использовании растворов окислителей, рений извлекается в реэкстракт лишь частично. Однако при реэкстракции водой из экстракта удаляется основная часть соэкстрагировавшейся минеральной кислоты, поэтому в технологическом приложении процесса желательно проведение водной промывки перед щелочной реэкстракцией рения(VII) из органической фазы.

Таблица 42. Распределение рения(VII) по ступеням экстракционного каскада [27]

Операция	Экстракция, О:В = 1:5				Водная промывка, О:В = 5:1	Аммиачная реэкстракция О:В = 5:1	
	1	2	3	4		6	7
$\text{C(Re)}_{\text{орг}}$, г/л	0.015	0.071	0.382	1.368	1.353	0.197	0.012
$\text{C(Re)}_{\text{водн}}$, г/л	0.0008	0.002	0.009	0.052	0.052	4.261	0.912

В укрупненном эксперименте в качестве исходного раствора использовали сернокислый раствор, содержащий 0.23 г/л рения(VII) и 6.5 моль/л H_2SO_4 . Экстракционный каскад включал 4 ступени экстракции, 1 промывки, и 2 ступени реэкстракции. В качестве экстрагента использовали насыщенный кислотой ОКЛ2, содержащий 1.2 моль/л H_2SO_4 , экстракцию и реэкстракцию проводили в противоточном режиме при О:В, равных 1:5 и 5:1 соответственно. Промывку дистиллированной водой вели при О:В = 5:1, промывные воды возвращали на стадию экстракции. Для реэкстракции использовали 3 моль/л раствор NH_4OH . Разрез экстракционного каскада, проработавшего 10 часов, показан в табл.42.

Как видно из таблицы, в результате 4-ступенчатой экстракции ОКЛ2 в противоточном режиме удалось извлечь из сернокислого раствора более 99% рения и многократно сконцентрировать его в щелочном реэкстракте. Проведение водной промывки экстракта в условиях эксперимента позволило удалить основную часть соэкстрагировавшейся H_2SO_4 , уменьшив содержание сульфатов в щелочном реэкстракте, и вернуть промывные воды, содержащие ~4.1 моль/л H_2SO_4 , на стадию экстракции без заметного снижения кислотности на ступени. На основе полученных данных разработан и запатентован способ извлечения рения из кислых растворов экстракцией вторичными алифатическими ВЖС C7–C10 [318].

Перспективные экстракционные технологии рения

Описанный выше способ был использован для выделения рения из растворов гидрометаллургической переработки отходов сложнолегированных жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) [319–323]. В результате укрупненных лабораторных испытаний за одну ступень экстракции ОКЛ2, насыщенным H_2SO_4 , при О:В = 1:1, $\tau = 5$ мин из раствора сернокислотного выщелачивания в присутствии окислителя (H_2O_2) шлиф-отходов ЖНС (ШО), содержащего, в г/л: 36.0 Ni, 5.7 Co, 3.6 Cr, 2.4 Re, 0.7 Mo, 0.01 W и 5 моль/л H_2SO_4 , в экстракт удалось извлечь 97.9% рения при соэкстракции 22.8% молибдена. Водная промывка экстракта при О:В = 2:1 обеспечила удаление из экстракта основных количеств молибдена и серной кислоты и не более 20% рения. Согласно предложенной схеме (рис. 70), промывные воды возвращали на стадию экстракции, что предотвращало потери рения на данной операции. В результате последующей щелочной реэкстракции 3 моль/л NH_4OH при О:В = 1:1 был получен раствор, содержащий 2.2 г/л Re и 0.004 Mo [322].

Опробование способа на сернокислых растворах гидрометаллургической переработки ЖНС, полученных из других видов отходов или по альтернативным схемам (сплавление кусковых отходов ЖНС с Al для облегчения измельчения [321], переработка Re-Ru сплавов с окислительной отгонкой Ru из раствора выщелачивания [324, 325]), показало возможность селективного извлечения рения вторичными ВЖС из растворов с широким диапазоном составов и концентраций сопутствующих примесей (Ni, Co, Al, Cr, Mo, W и др.) с сопоставимыми результатами. В частности, при экстракции ОКЛ2 из раствора выщелачивания отходов ЖНС, полученного сернокислотным вскрытием после сплавления с Al, состава, г/л: 21.8 Ni, 15.0 Al, 3.0 Co, 1.4 Cr, 0.36 Mo, 0.25 W, 0.75 Re степени извлечения в экстракт Re и Mo составили, соответственно, 97.3 и 19.4%. На стадии промывки при О:В = 5:1 отмылось 62% молибдена и основная часть H_2SO_4 , при аммиачной реэкстракции получен раствор, содержащий 0.5 г/л Re и 0.03 Mo, сквозное извлечение рения в реэкстракт составило ~80% [323].

Проведение процесса в противоточном режиме на каскаде экстракторов с возвратом промывных вод в оборот позволило значительно повысить степень извлечения рения из раствора выщелачивания ЖНС. Так, в результате переработки 5 л раствора выщелачивания, содержащего, в г/л: 30.2 Ni, 4.2 Co, 3.1 Cr, 0.6 Mo, 0.01 W, 2.0 Re и 4.5 моль/л H_2SO_4 , за 3 ступени противоточной экстракции при О:В = 1:2, 1 ступени водной промывки при О:В = 5:1 и 1 ступени реэкстракции 3 моль/л NH_4OH при О:В = 3:1 был получен реэкстракт, содержащий 12 г/л рения; после упаривания и кристаллизации был выделен перренат ам-

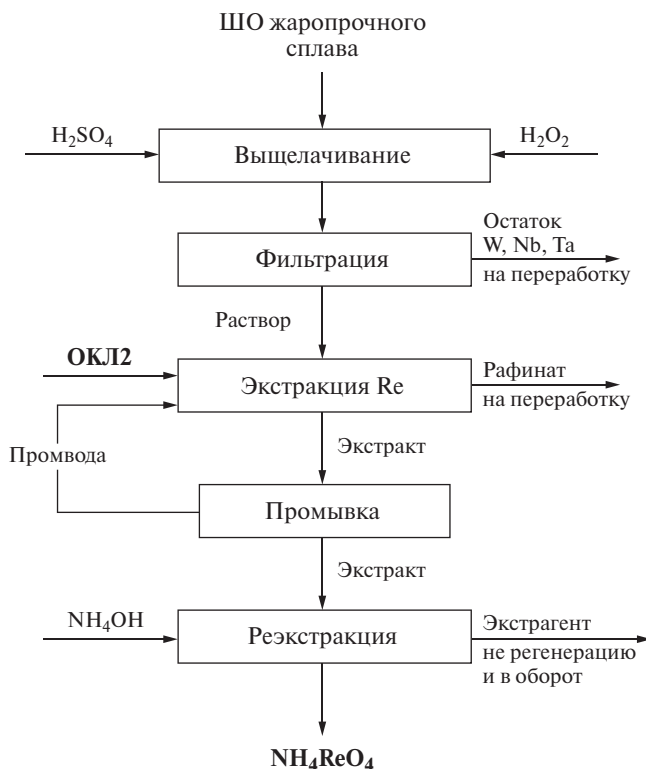


Рис. 70. Принципиальная технологическая схема экстракционной серноокислотной переработки отходов ЖНС [322]

мения технического качества, пригодный для производства лигатур для ЖНС. Путем перекристаллизации может быть получена более чистая соль, по химическому составу соответствующая марке AP-1 (табл. 43) [326].

На основе полученных данных предложен и запатентован способ извлечения рения из металлических отходов никельсодержащих жаропрочных сплавов [327].

Основным источником первичного рения в промышленности служат достаточно концентрированные серноокислые растворы систем мокрого пылеулавливания (МПУ), главным образом, молибденового производства, а также маточные растворы гидрометаллургической переработки молибденовых огарков, содержащие значительные количества H_2SO_4 и HNO_3 [288]. Для селективного извлечения рения из таких растворов опробованы экстрагенты на основе технических смесей ВЖС.

В работах [328–331] изучалась возможность выделения рения(VII) из технологических нитратно-серноокислых маточных растворов и серноокислых растворов газоочистки молибденовых производств (Скопин-Цветмет, Победит, УзКТМЖ) экстракцией реагентами на основе ВЖС: технической смесью первичных спиртов ПВЖС С0709 [329], кубовым остатком ректификации бутиловых спиртов (КОРБС) Ангарского комбината, содержащим 50–80% ВЖС, в основном октиловых (остальное – сложные эфиры, альдегиды и ацетали) [328]; кубовым остатком перегонки винного спирта (сивушное масло винзавода, Армения)

[330]; а также отходами производства ВЖС, содержащими 61% первичных и 39% вторичных ВЖС С7–С20.

Таблица 43. Содержание примесей, нормируемых по ГОСТ 301411–2009 «Перренат аммония. Технические условия», в соли, полученной упариванием реэкстракта, и очищенной перекристаллизацией [326]

Примеси, мас. %	Продукт	Перренат аммония марки АР-1	Черновой перре- нат аммония	Перренат аммония после пере- кристаллизации
Ni		0.002	0.0042	0.002
Al		0.002	0.0004	0.003
Fe		0.001	0.004	0.004
Mo		0.01	0.0132	0.001
Cu		0.001	0.0005	0.0004
Mn		0.002	0.0001	<0.0001
Mg		0.002	0.0016	0.001
K		0.01	0.004	0.004
Na		0.002	0.031	0.015
Ca		0.003	0.021	0.020
Si		0.002	0.020	0.009

При использовании в качестве экстрагента КОРБС степень извлечения рения за 4 ступени экстракции при О:В = 2:1 из раствора, содержащего 0.5 г/л Re и 1.5 моль/л H_2SO_4 , составила 92.6–94.4%. Последующая реэкстракция аммиачной водой (1:5) при О:В = 20:1 за 4 ступени позволила извлечь в реэкстракт 98.3% металла, что соответствует сквозному извлечению ~92%. Отмечена не меньшая эффективность экстракции ПВЖС [328].

Показана высокая селективность экстракции подобными экстрагентами рения из технологических растворов на фоне Mo, Fe, Cu. При этом наиболее экономически целесообразным экстрагентом является сивушное масло [330, 331].

В результате опытно-промышленных испытаний с использованием в качестве экстрагента сивушного масла Эчмиадзинского винзавода (Армения) для экстракции рения из маточных азотно-сернокислых растворов разложения молибденитовых концентратов за 2 ступени противоточной экстракции при О:В = 1:10 из раствора, содержащего, в г/л: 0.12–0.13 Re, 10.7–11 Mo, 5.9–6.16 Fe, 1.6–1.8 Cu, было селективно выделено 92% рения. Реэкстракция из органической фазы 10%-ным раствором аммиачной воды при О:В = 2:1 обеспечила реэкстракцию 96% рения из органической фазы. Сквозное извлечение из исходного раствора в аммиачный реэкстракт составило 89%. На основе полученных данных предложена экстракционная технология извлечения рения из производственных растворов [331].

Синергетическая экстракция рения(VII)

Помимо технических смесей на основе ВЖС, высокий потенциал для экстракции рения из кислых растворов имеют синтетические смеси ВЖС с высоко-

молекулярными кетонами, проявляющие синергетические свойства [332–334]. Например, введение октилового кетона ОКН2 в ОКЛ2 в зависимости от кислотности раствора и соотношения компонентов экстракционной смеси повышает коэффициенты распределения рения в 2–2.3 раза (при >5 моль/л H_2SO_4); наиболее эффективную экстракцию рения(VII) обеспечивают смеси, содержащие 20–50 об.% ОКН2 (см. рис. 71 и табл. 44).

Таблица 44. Влияние концентрации H_2SO_4 на экстракцию рения(VII) ОКЛ2, ОКН и смесью, содержащей 20 об.% ОКН2 в ОКЛ2 [333]. $C(\text{Re})_{\text{исх}} = 1$ г/л, О:В = 1:1, $\tau = 5$ мин

Экстрагент	Коэффициенты распределения рения(VII) при концентрации H_2SO_4 , моль/л				
	2.0	4.0	5.0	6.0	7.0
ОКЛ2	4.1	26.7	31.6	28.4	15.0
ОКН2	0.04	1.1	2.0	3.75	4.83
ОКН2+ОКЛ2	2.9	20.7	34.0	73.6	39.0
Коэффициенты синергизма (K_S) при экстракции смесью 20 об.% ОКН2 в ОКЛ2, $K = D_{12}/(D_1+D_2)$					
K_S	0.70	0.74	1.01	2.29	1.97

Такое усиление экстракции, вероятно, обусловлено снижением степени ассоциации спирта и увеличением его активности в смеси за счет более сильных взаимодействий между молекулами ОКЛ2 и ОКН2 [333, 335], а также, в некоторой степени, снижением соэкстракции H_2SO_4 за счет замены части спирта в смеси на кетон, который практически не экстрагирует минеральную кислоту.

Смеси ОКЛ2 с ОКН2 опробованы для селективного извлечения рения(VII) из растворов гидрометаллургической переработки ренийсодержащих отходов – обрезки фольги из сплава ВР-47 (в мас. %: 44.4 Re, 65.6 Mo) и платино-ренийевого

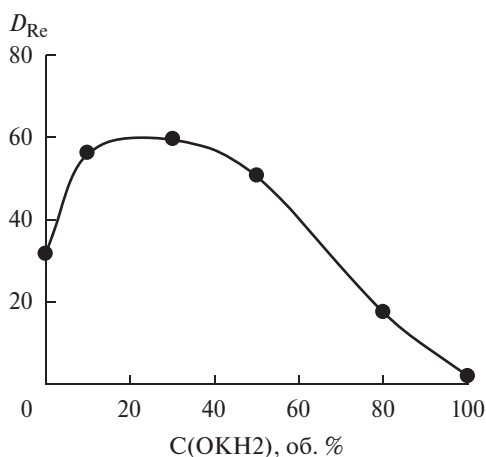


Рис. 71. Влияние состава синергетической смеси ОКЛ2 с ОКН2 на коэффициенты распределения рения(VII) при экстракции из 5 моль/л H_2SO_4 [333]. $C(\text{Re})_{\text{исх}} = 1$ г/л, О:В = 1:1, $\tau = 5$ мин

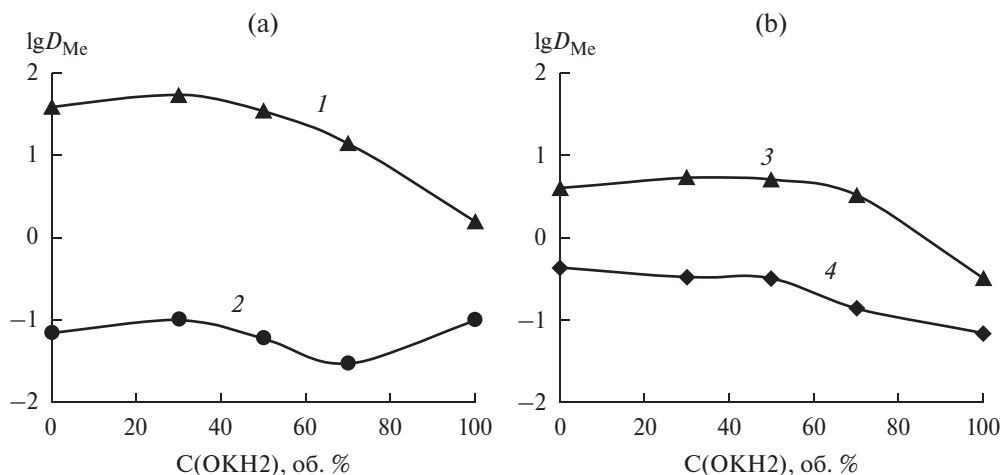


Рис. 72. Влияние концентрации ОКН2 в смеси с ОКЛ2 на экстракцию рения(VII) и примесей Mo(VI) и Pt(IV) из сернокислого (а) и серноокислого (б) растворов выщелачивания [334]: 1, 3, $\blacktriangle$ – Re(VII); 2, $\bullet$ – Mo(VI); 4, $\blacklozenge$ – Pt(IV). Состав исходных растворов, в г/л: (а) 490 H_2SO_4 , 44.2 Mo, 34.0 Re; (б) 200 HCl, 12.0 Pt, 3.3 Re; O:B = 1:1, τ = 5 мин

концентрата, полученного после гидрометаллургического вскрытия железного коллектора от плавки отработанных катализаторов, в мас. %: 20.6 Re, 14.6 Pt, 28.9 Fe) [332, 334]. Состав растворов выщелачивания, использованных для экстракции, в г/л: серноокислый платино-рениевый: 200 HCl, 12.0 Pt, 3.3 Re; сернокислый молибден-рениевый: 490 H_2SO_4 , 44.2 Mo, 34.0 Re.

Как видно из рис. 72, при экстракции из технологических растворов с достаточно высокими концентрациями металлов сохраняется тенденция к улучшению экстракции рения(VII) при добавлении кетона к вторичному ОКЛ2 (до 50–70 об.%) как в сульфатной, так и в хлоридной системах, хотя синергетический эффект выражен несколько слабее по сравнению с разбавленными растворами (табл. 45) [333].

В то же время экстракция примесных металлов смесями происходит несколько хуже, чем чистым экстрагентом, коэффициенты синергизма ниже единицы во всех случаях. При этом коэффициенты распределения рения(VII) на 1–2 порядка выше чем у примесных металлов и сохраняются в широком диапазоне объемных соотношений [ОКН2]:[ОКЛ2], что свидетельствует о возможности отделения рения от сопутствующих металлов.

Опробование экстракционных смесей на основе более высокомолекулярных изомеров вторичных ВЖС (ННЛ4 и ДКЛ4) с ундеканом-2 (УДН2) для экстракции рения из хлоридного платино-рениевого раствора показало достаточно высокую селективность ($\beta_{\text{Re/Pt}} > 50$), однако в случае смеси ННЛ4 с УДН2 меньшую, чем при экстракции спиртом без добавки УДН2 (табл. 46). Смеси на основе смеси первичных ВЖС С0810 с УДН2, как и индивидуальные спирты, оказалась недостаточно селективными [332].

Таким образом, очевидно, что выбор экстракционной смеси зависит состава исходных растворов, а именно – природы и концентрации минеральной кислоты и примесных металлов.

Таблица 45. Экстракция рения(VII), платины(IV) и молибдена(VI) смесями ОКЛ2 с ОКН2 из растворов HCl и H₂SO₄ [334]. Состав исходных растворов, в г/л: 490 H₂SO₄, 44.2 Мо, 34.0 Ре; 200 HCl, 12.0 Pt, 3.3 Ре; О:В = 1:1, τ = 5 мин

Состав экстрагента, об.%	ОКН2	30	50	70
	ОКЛ2	70	50	30
H ₂ SO ₄				
Коэффициент синергизма, K_S : $K_S = [D_{12}/(D_1 + D_2)]$	Re	1.34	0.84	0.34
	Mo	0.63	0.38	0.19
Коэффициент разделения, $\beta_{Re/Mo}$: $\beta_{1/2}=D_1/D_2$		531.4	573.2	468.7
HCl				
K_S	Re	1.22	1.16	0.75
	Pt	0.66	0.64	0.28
$\beta_{Re/Pt}$		16.0	15.6	23.3

Таблица 46. Влияние состава экстрагента на эффективность и селективность экстракции рения и платины из раствора солянокислотного выщелачивания [332]. Состав исходного растворов, в г/л: 200 HCl, 12.0 Pt, 3.3 Ре; О:В = 1:1, τ = 5 мин

Экстрагент	Коэффициенты рас- пределения, D		Степень извлечения за одну ступень экстракции, E , %		Коэффициент разделения $\beta_{\text{Re/Pt}} = D_{\text{Re}}/D_{\text{Pt}}$
	Re	Pt	Re	Pt	
Алифатические ВЖС					
ОКЛ2	4.0	0.31	80.0	23.6	12.9
ННЛ4	2.2	0.03	68.9	2.9	73.3
ДКЛ4	1.58	0.03	61.4	2.9	52.7
ВЖС С0810	1.64	0.69	62.1	40.8	2.4
Смесь 50 об.% ВЖС + 50 об.% кетон					
ОКЛ2 + ОКН2	5.0	0.21	83.3	17.4	23.8
ННЛ4 + УДН2	2.0	0.04	66.7	3.8	50
ДКЛ4 + УДН2	1.64	0.02	62.1	2.0	82
ВЖС С0810 + УДН2	1.71	0.28	63.1	21.9	6.1

Углубленные эксперименты по многоступенчатой экстракции рения из растворов выщелачивания ренийсодержащих отходов проведены с использованием в качестве экстрагента смесей ОКЛ2 с ОКН2 (табл. 47 и 48).

Экстракция рения(VII) из сернокислого рений-молибденового раствора отличается более высокой селективностью, поэтому в данном эксперименте использовали экстрагент 50 об.% ОКЛ2 в кетоне ОКН2 с меньшим коэффициентом

синергизма, но большим коэффициентом разделения Re/Mo и более высокой экстракционной емкостью. Как видно из табл. 47, даже за 6 ступеней экстракции на насыщение предел емкости экстрагента по рению(VII) не был достигнут, хотя концентрация рения составила 130 г/л Re, что превышает емкость чистого ОКЛ2 по рению(VII) (80 г/л [289]). Увеличение емкости синергетического экстрагента, по-видимому, также связано со снижением степени ассоциации спирта в органической фазе за счет взаимодействия с молекулами кетона и повышением концентрации активного экстрагента [335]. При этом содержание молибдена(VI) в экстракте не превышало 8 г/л, соответственно, опробованная экстракционная смесь позволяет извлечь и многократно сконцентрировать рений из сернокислого раствора при относительно небольшой соэкстракции молибдена.

Таблица 47. Многоступенчатая экстракция рения(VII) и молибдена(VI) из сульфатного раствора экстракционной смесью 50 об.% ОКЛ2 с 50 об.% ОКН2 [334]. Состав исходного растворов, в г/л: 490 H₂SO₄, 44.2 Mo, 34.0 Re; O:B = 1:1, τ = 5 мин

Концентрация металлов, г/л		Степень экстракции					
		1	2	3	4	5	6
C(Me) _{орг}	Re	34.1	64.7	90.5	109.2	123.5	130.8
	Mo	2.5	4.3	5.0	5.6	6.8	7.8
C(Me) _{водн}	Re	1.0	3.3	8.3	15.3	19.8	26.7
	Mo	42.0	42.4	43.5	43.6	43.0	43.2

Таблица 48. Многоступенчатая экстракция рения(VI) и платины(IV) из хлоридного раствора экстракционной смесью 30 об.% ОКЛ2 с 70 об.% ОКН2 [334]. Состав исходного растворов, в г/л: 200 HCl, 12.0 Pt, 3.3 Re; O:B = 1:1, τ = 5 мин

Концентрация металлов:		Степень экстракции				
		1	2	3	4	5
C(Me) _{орг}	Re	1.8	3.3	4.7	5.9	6.9
	Pt	2.9	3.5	4.3	4.8	5.0
C(Me) _{водн}	Re	0.9	1.3	1.4	1.5	1.8
	Pt	8.9	11.1	11.0	11.3	11.5

Из хлоридного платино-рениевого раствора рений также извлекается преимущественно и накапливается в фазе экстрагента, но за счет высокого содержания платины(IV) в исходном растворе ее концентрация в экстракте достигала сопоставимых значений (табл. 48). Тем не менее за 5 ступеней удалось селективно выделить и сконцентрировать рений(VII) в экстракте более чем в 2 раза при относительно небольшой соэкстракции платины(IV), что может быть использовано для грубой очистки платиновых растворов от рения.

Соэкстракцию платины возможно максимально снизить путем промывки экстракта водой. При этом платину удастся отмыть практически количественно (>92%) при соотношении фаз O:B = 1:1. Рений в этих условиях также частично

переходит в промывную воду (~60–70%), поэтому для минимизации вывода рения из экстракта промывку от платины следует проводить в условиях избытка органической фазы с возвращением промывных вод на стадию экстракции.

Таким образом очевидно, что экстракция рения(VII) синергетическими смесями алифатических ВЖС и кетонов является перспективным способом для его извлечения и отделения от молибдена – в сульфатных, от платины – в хлоридных кислых растворах выщелачивания ренийсодержащих отходов при условии проведения многоступенчатого процесса экстракции в противоточном режиме.

Для экстракции рения из кислых растворов могут быть использованы смеси ВЖС с добавкой традиционного экстрагента рения – третичных алкил аминов (ТАА), которые позволяют извлекать рений с более высокими коэффициентами распределения и в более широком, чем алифатические ВЖС, диапазоне кислотности водных растворов (при $\text{pH} < 3$) [289, 293, 295, 336, 337]. Экстракционные смеси подобного состава (три-изо-октиламин, ТиОА+ОКЛ) могут применяться, в частности, для концентрирования микропримесей рения и осмия в процессе экстракционной переработки кислых промывных растворов газоочистки медно-никелевого производства. Однако, такие системы не входят в рамки настоящей монографии, более подробную информацию о них можно почерпнуть из [284, 289].

Глава 6

Экстракция железа(III) и некоторых сопутствующих примесей

Жидкостная экстракция железа является альтернативой осадительным методам железоочистки в гидрометаллургических процессах и очистки сточных вод, а также способом получения особо чистого железа [338, 339].

Применение алифатических ВЖС для экстракции железа(III) перспективно для выделения его из кислых хлоридных растворов. В то же время имеются данные о возможности его извлечения спиртами из кислых бромидных и роданидных растворов, а также сернокислых, содержащих цианид-ионы, актуальных для аналитической химии [17]. Наибольшее практическое значение имеют хлоридные системы в связи с повсеместным применением гидрохлоридных технологий на переделах получения цветных металлов.

Ионное состояние железа в растворах

Основными формами железа в водных растворах являются Fe^{2+} и Fe^{3+} , причем первое сравнительно легко окисляется до второго [338]. Железо(II) практически не экстрагируется нейтральными экстрагентами из хлоридных растворов [340], в связи с этим особое внимание уделено ионному состоянию железа(III) в солянокислых и хлоридных растворах.

В зависимости от концентрации минеральной кислоты, железо(III) может существовать в растворах в виде различных форм. Так, при $\text{pH} > 2$ оно образует гидроксикомплексы вида $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, при $\text{pH} 1-2$ может присутствовать как в катионной форме Fe^{3+} , так и в виде $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, а при $\text{pH} 0-1$ существует главным образом в виде Fe^{3+} [338]. Также известно, что при низкой концентрации железа в сильноокислых растворах при $\text{pH} < 1$ оно существует в виде аквакомплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [341, 342], однако при изменении pH , концентрации железа(III), анионного состава раствора и др. возможно изменение внутренней координационной сферы лиганда в аквакомплексе [343]. Согласно электронным спектрам поглощения [344, 345] в зависимости от концентрации хлорид-иона железо(III) в хлоридных растворах может существовать в виде следующих комплексных ионов: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^0$ и $[\text{FeCl}_4]^-$, при этом наблюдается уменьшение координационного числа железа(III) с 6 до 4 [17, 343].

В концентрированных по железу водных растворах $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (~4 моль/л) железо существует в виде октаэдрического аквакомплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [346]. Однако, с повышением значения pH раствора или при самопроизвольном гидролизе железа(III) происходит постепенное замещение молекул воды в гексаакваферрате на гидроксильные группы, что приводит к образованию аквагидроксикомплексных соединений железа: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_4]^{2+}$, $[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_{17}(\text{OH})_4]^{5+}$ и т.д. [347]. При высокой концентрации железа(III) и его самогидролизе в растворе происходит образование полимерных гидроксооксокомплексных соединений в связи с активным протек-

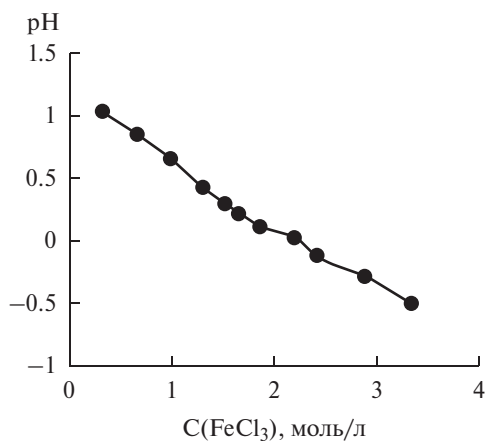


Рис. 73. Изменение pH раствора хлорида железа(III) в зависимости от концентрации металла [31]

канием процессов оляции и оксоляции [347], причем полученные полимеры сохраняют свою октаэдрическую структуру [348].

Таким образом, преобладающим видом координации лигандов вокруг ионов железа(III) в разбавленных и концентрированных хлоридных растворах является октаэдрическая. В разбавленных растворах она проявляется в виде аквакомплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, в растворах с повышенной концентрацией металла (~4 моль/л) вследствие процесса самогидролиза образуются полимерные формы – полиядерные гидроксо(оксо)комплексы катионной природы с сохранением октаэдрической координации [31].

В работе [31] на основе анализа параметров вязкости, плотности и электропроводности установлены условные границы структурообразования в концентрированных растворах хлорида железа(III) с ростом его концентрации: при 1–1.2 моль/л FeCl_3 структура раствора соответствует структуре «чистой» воды, в интервале концентрации 1.2–3.2 моль/л начинается упорядочение молекул воды и молекул $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; при $C_{\text{Fe}} \geq 3.2$ моль/л достигается граница полной гидратации в результате разрушения первичной структуры воды и падения ее активности, и происходит образование крупных ассоциатов гидролитической природы, что согласуется с уменьшением значений pH растворов с ростом концентрации FeCl_3 (рис. 73).

В соответствии с ионным состоянием, железо(III) способно извлекаться ВЖС из кислых хлоридных растворов, содержащих либо значительные количества HCl , либо высокие концентрации FeCl_3 в растворе.

Экстракция железа(III) из хлоридных растворов

Экстракция железа(III) одноатомными ВЖС из хлоридных растворов достаточно хорошо изучена в широкой области концентраций как соляной кислоты, так и металла [17, 31, 339, 349–351]; большинство публикаций относится к экстракции из разбавленных по железу(III) растворов, концентрированных по HCl и/или Cl^- .

Например, в работе [349] установлено, что экстракция $\sim 10^{-2}$ моль/л железа(III) МИБКЛ из солянокислых растворов заметно увеличивается с ростом кислотности

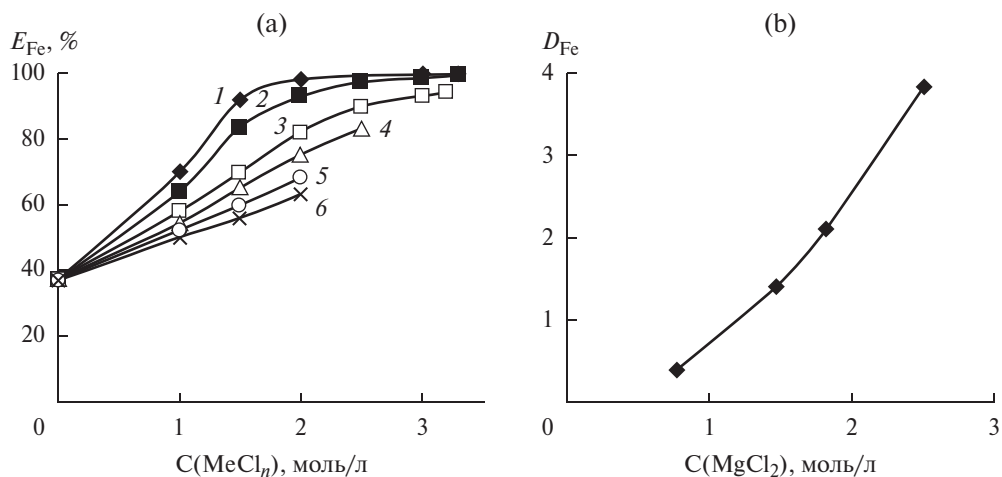


Рис. 74. Влияние концентрации высаливателей на экстракцию железа(III) неразбавленным ОКЛ1 из 4 моль/л HCl (а) и 75 об.% ОКЛ1 в хлороформе из 3 моль/л H_2SO_4 (б) в присутствии высаливателей [352,354]: 1, $\blacklozenge$ – $MgCl_2$; 2, $\blacksquare$ – $CaCl_2$; 3, $\square$ – $LiCl$; 4, $\triangle$ – $NaCl$; 5, $\circ$ – NH_4Cl ; 6, $\times$ – KCl . $C(Fe)_{исх} = 0.01$ моль/л, O:B = 1:1, $\tau = 10$ мин

более 4 моль/л HCl и превышает 90% при кислотности ≥ 5 моль/л HCl. Разбавление спирта бензолом до 50 об.% мало влияет на степень извлечения железа. Введение хлоридов лития, магния и алюминия в солянокислый раствор хлорного железа способствует его экстракции МИБКЛ при более низкой кислотности; на фоне 6 моль/л $LiCl$ количественное извлечение $Fe(III)$ достигается при ≥ 2 моль/л HCl.

Последовательность усиления высаливающего эффекта согласуется с данными, полученными в работах [352, 353] при экстракции 0.01 моль/л железа(III) ОКЛ1 из 4 моль/л HCl (рис. 74):



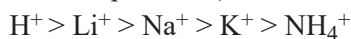
Из данных [31, 352–355] также следует, что экстракция железа(III) возможна из подкисленных концентрированных растворов хлоридов ($LiCl$, $MgCl_2$, $FeCl_3$). В частности, достаточно эффективна экстракция железа(III) 75 об.% ОКЛ1 в хлороформе из растворов с концентрацией ≥ 0.6 моль/л $MgCl_2$, содержащих 3 моль/л H_2SO_4 (рис. 74, б).

Влияние вида и концентрации высаливателя на экстракцию железа(III)

Подробно изучена экстракция железа(III) ОКЛ1 и его 50 об.% ОКЛ1 в кетоне ОКН2 из концентрированных растворов хлоридов в зависимости от величины заряда катионов солей [353, 356].

Как видно из рисунка 75, экстракция железа(III) из хлоридных растворов, содержащих менее 1–2 моль/л солей, незначительна. Далее, в зависимости от заряда катиона и состава экстрагента, степень извлечения $Fe(III)$ заметно увеличивается с ростом концентрации Cl^- . Для однозарядных ионов снижение высаливающей способности в ряду что коррелируется с ростом ионного радиуса и при высоких концентрациях Cl^- снижается в рядах;

для однозарядных (4 моль/л Cl^-)



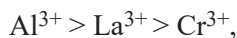
для двухзарядных (3 моль/л Cl^-)



что связано как с увеличением ионного радиуса, так и с ионной формой данных металлов в концентрированных хлоридных растворах, обуславливающей возможность их частичной соэкстракции.

Цинк и медь с ростом содержания хлоридов образуют акватированные нейтральные и анионные комплексы типа $[\text{MeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$, $[\text{MeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, MeCl_4^{2-} , последний из которых способен соэкстрагироваться нейтральными экстрагентами [357–360]. Никель и кобальт существуют в виде акватированных комплексов типа $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}^+$ [361], при этом для Mn и Fe(II) преобладают аквахлоркомплексы, в которых один или два атома хлора находятся во внутренней сфере лиганда: $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]^+$, $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2]^0$ [362, 363]. Соответственно, хлор, необходимый для образования экстрагируемой формы FeCl_4^- , частично закомплексован металлами-высаливателями, и поэтому железо(III) хуже экстрагируется в их присутствии. Магний и кальций образуют только гидратированные комплексы [364], и их высаливающая способность коррелируется с размером ионного радиуса катиона.

Среди трехзарядных ионов высаливающая способность снижается в ряду:



что также, вероятно, связано не только с изменением ионного радиуса, но и с ионной формой металлов, которые могут образовывать в концентрированных хлоридных растворах аквахлоркомплексы $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ [365–367].

Таким образом, на эффективность экстракции железа(III) ВЖС и смесями на их основе сильно влияет состав и концентрация солевого фона.

Влияние строения ВЖС на экстракцию железа(III)

Установлено, что строение и длина углеводородного радикала ВЖС также оказывает заметное влияние на их экстракционные свойства. Высокой экстракционной способностью по отношению к железу(III) обладают и более высокомолекулярные ВЖС – ДКЛ1 и ундеканол-1 (УДКЛ1). Так, ДКЛ1 достигает максимального извлечения железа(III) при концентрации HCl 8 моль/л, в то время как для УДКЛ1 максимум экстракции достигался при 7.5 моль/л HCl [368].

Нами получены данные по влиянию строения ВЖС C_8 – C_{10} на экстракцию железа(III) из его разбавленных по металлу ($\sim 10^{-3}$ моль/л Fe) солянокислых растворов [314]. Как видно из рис. 76, а, вторичные спирты извлекают Fe(III) более эффективно, чем первичные во всей изученной области концентраций HCl . Как отмечено ранее, вторичные ВЖС лучше экстрагируют однозарядные анионные металлокомплексы FeCl_4^- за счет большей основности по сравнению с первичными.

Следует отметить, что коэффициенты распределения при экстракции железа(III) из растворов, содержащих менее 4 моль/л HCl , относительно низкие (≤ 3.8 для ОКЛ2), но резко возрастают при увеличении кислотности до 7–8 моль/л HCl , что более всего заметно для вторичного ДКЛ4. Такое изменение зависимостей, очевидно, связано с поведением ионных форм Fe(III) в солянокислых растворах. В зависимости от концентрации Cl^- в солянокислых растворах железо(III) может существовать в виде: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ (или $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$), $\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})$

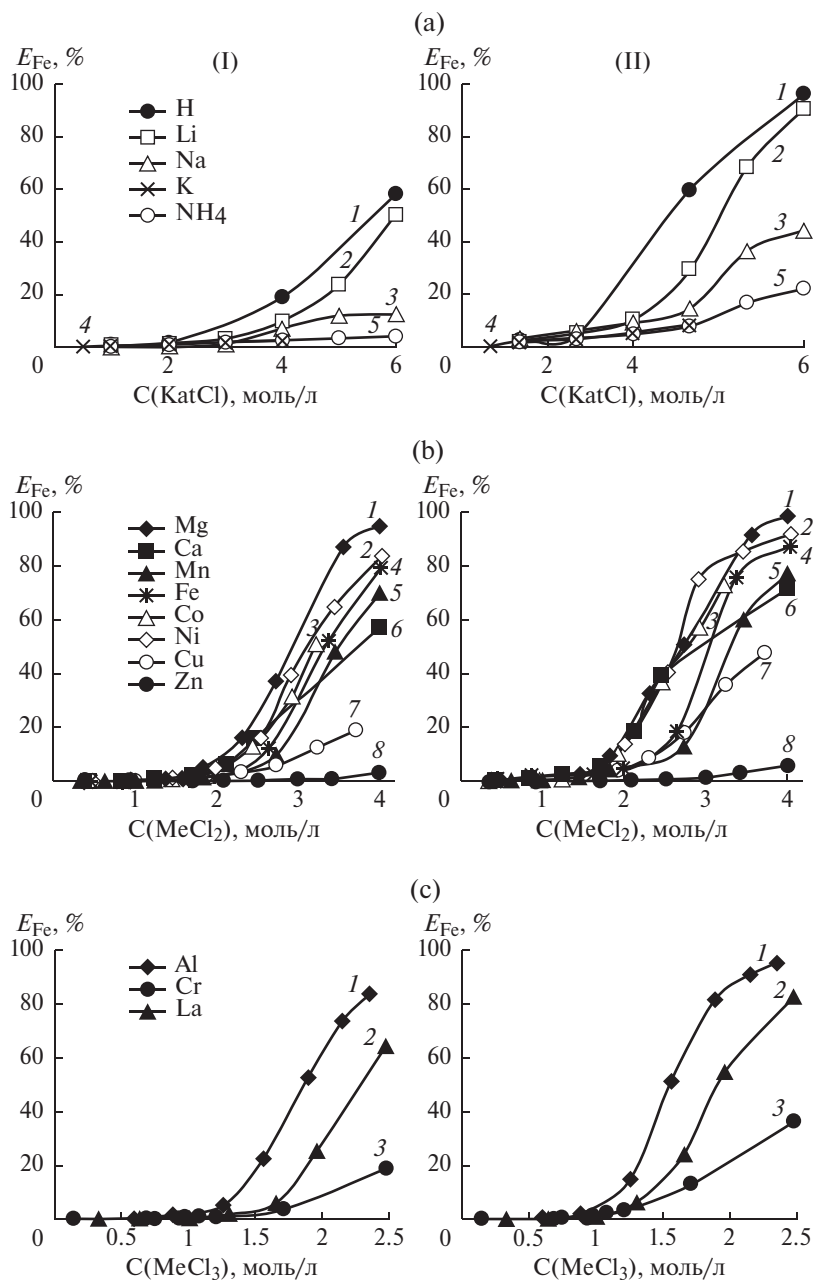


Рис. 75. Влияние заряда катиона соли-высаливателя на экстракцию железа(III) из водных хлоридных растворов высаливателей ОКЛ1 (I) и 50 об.% ОКЛ1 в кетоне ОКН2 (II) [353]:

(a) – однозарядные катионы: 1, $\bullet$ – H^+ ; 2, $\square$ – Li^+ ; 3, Δ – Na^+ ; 4, $\times$ – K^+ ; 5, $\circ$ – NH_4^+ ;
 (b) – двухзарядные катионы: 1, $\blacklozenge$ – Mg^{2+} ; 2, $\diamond$ – Ni^{2+} ; 3, Δ – Co^{2+} ; 4, $*$ – Fe^{2+} ; 5, $\blacktriangle$ – Mn^{2+} ;
 6, $\blacksquare$ – Ca^{2+} ; 7, $\circ$ – Cu^{2+} ; 8, $\bullet$ – Zn^{2+} ; (c) – трехзарядные катионы: 1, $\blacklozenge$ – Al^{3+} ; 2, $\blacktriangle$ – La^{3+} ;
 3, $\bullet$ – Cr^{3+} . $C(Fe)_{исх} = 10$ г/л $O:B = 1:1$, $\tau = 5$ мин

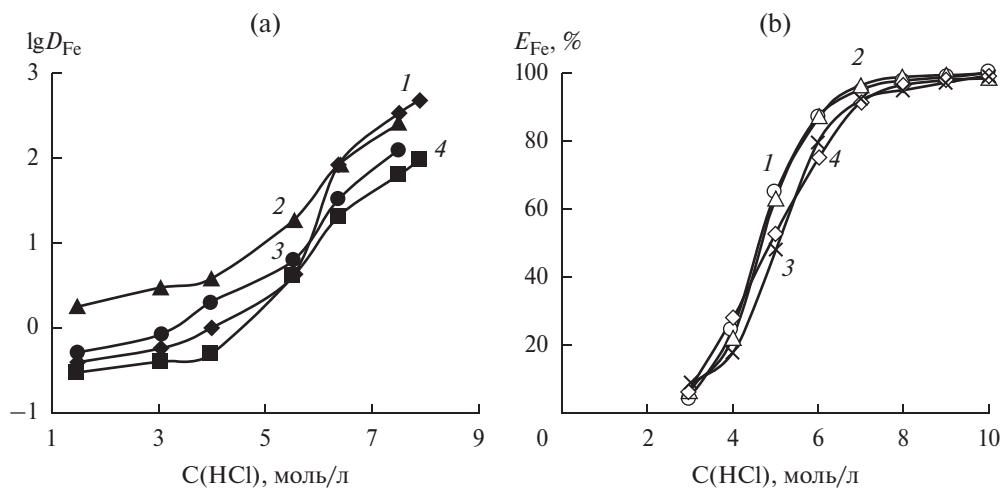


Рис. 76. Влияние концентрации HCl на экстракцию Fe(III) ВЖС C5-C11 различного строения из солянокислых растворов [314,352]: (а) 1, $\blacklozenge$ – ДКЛ4; 2, $\blacktriangle$ – ОКЛ2; 3, $\bullet$ – ОКЛ1; 4, $\blacksquare$ – ДКЛ1. $C(Fe)_{исх} \approx 10^{-3}$ моль/л, О:В = 1:10, τ = 5 мин. (б) 1, $\circ$ – ОКЛ1; 2, Δ – ГПЛ1; 3, $\times$ – УНДКЛ1; 4, $\diamond$ – АС. $C(Fe)_{исх} = 0.01$ моль/л, О:В = 1:1, τ = 10 мин

и $FeCl_4^-$ [17], в то время как экстрагируемой формой является только последняя. В растворах с концентрацией HCl менее 7 моль/л концентрация $FeCl_4^-$ незначительна, хотя в присутствии органических веществ в водном растворе данная форма образуется легче [17]. Соответственно, резкий рост коэффициентов распределения железа(III) при ~6 моль/л HCl связан с переходом основной части железа(III) в хорошо экстрагируемую форму $FeCl_4^-$.

Сходные результаты были получены при экстракции железа(III) ВЖС C5-C11 в работах [352, 369] (рис. 76). Установлено, что степень извлечения железа(III) ВЖС C5-C11 из 6–8 моль/л HCl несколько возрастает в рядах [352, 369]:

$$УДНЛ \leq АС < ГКЛ1 \approx ОКЛ1;$$

$$ДКЛ1 < ОКЛ1 < ВЖС C0810.$$

Однако из опубликованных авторами работ [352, 370] очевидно, что в большей степени экстракция Fe(III) зависит от концентрации ВЖС в экстрагенте.

Из данных изотерм экстракции ВЖС C5-C7 из 8 моль/л HCl [352] следует, что экстракционная емкость ВЖС по железу(III), в г/л, снижается в соответствии с изменением строения ВЖС и при разбавлении экстрагента хлороформом в ряду:

$$АС (100.4) > \text{вторичный АС} (94.3) > ГПЛ1 (88.7) > 75 \text{ об.}\% ГПЛ1 (84.3).$$

В то же время, по данным [32, 371], при экстракции железа(III) разбавленными 0.01 моль/л ВЖС C5-C10 в о-ксилоле из более концентрированных по металлу и кислоте растворов (94.2 г/л Fe, 9.7 моль/л HCl), коэффициенты распределения железа(III) возрастают с ростом длины и разветвлением углеводородной цепи в ряду:

$$АС < ГКЛ1 < ОКЛ1 < 2ЭГ < ДКЛ1.$$

Таким образом, очевидно, что экстракция железа(III) из хлоридных сред высокополярными нейтральными разбавителями, к которым относятся ВЖС,

сильно зависит от исходной концентрации металла в растворе. В частности, установлено, что с ростом концентрации Fe(III) с 10^{-7} до 10^{-3} моль/л коэффициенты его распределения, достигнув определенного максимума, начинают уменьшаться, что связано с процессами диссоциации и ассоциации экстрагируемых комплексов в органической фазе [31].

В работе [372] показано, что железо(III) из достаточно концентрированных по FeCl_3 (~2.7 моль/л) растворов может экстрагироваться нейтральными экстрагентами (АС, ИАС, бутилэтилкетон (БЭК) и ДЭЭ) в отсутствии свободной соляной кислоты. Установлено, что в отличие от эфира и кетона, которые экстрагируют железо(III) совместно с водой по гидратно-сольватному механизму, т.е. не способны полностью вытеснить молекулы воды из первого координационного слоя экстрагируемых форм, ВЖС извлекают из растворов безводное хлорное железо, т.е. эффективно вытесняют воду из первой координационной сферы ионов, образующихся при диссоциации FeCl_3 в спиртовых растворах, или соответствующих ионных пар. Для всех четырех систем показано, что хлорное железо высаливает органический растворитель из водной фазы. Следует отметить, что при экстракции АС и ИАС из концентрированных по FeCl_3 растворов, не содержащих свободной HCl , максимальные коэффициенты распределения не велики ($D_{\text{Fe}} \sim 0.5$); эффективность экстракции убывает в ряду:

$$\text{ИАС} < \text{ДЭЭ} < \text{АС} < \text{БЭК}.$$

В работе [31] изучена экстракция железа изомерными ВЖС C5–C10 из концентрированных растворов FeCl_3 в отсутствии свободной HCl (рис. 77). Отмечено, что экстракция из растворов, содержащих менее 270–300 г/л FeCl_3 (~1.7–1.8 моль/л), незначительна [350]. Поэтому данные получены при экстракции из более концентрированных по железу растворов (~2–6 моль/л FeCl_3). При экстракции из концентрированных по FeCl_3 слабокислых растворов емкость экстрагентов по железу(III) достигала, в г/л: ~300–400 для ОКЛ1 и ~200 для ИОС [339].

Как видно из рис. 77, на коэффициенты распределения в большей степени влияет строение углеводородного радикала, чем его длина; ВЖС разветвленного строения экстрагирует Fe(III) из его концентрированных растворов заметно хуже. В целом, экстракция железа(III) из слабокислых хлоридных растворов улучшается с ростом концентрации металла в зависимости от строения ВЖС в ряду:

$$\text{ИОС} \ll \text{ДКЛ1} < \text{ОКЛ1} < \text{ГПЛ1} < \text{ГКЛ1} \approx \text{АС}$$

$$\text{при содержании } \leq 4.5 \text{ моль/л железа(III),}$$

и в ряду:

$$\text{ИОС} \ll \text{ГПЛ1} < \text{ОКЛ1} \approx \text{ГКЛ1} \approx \text{АС} < \text{ДКЛ1}$$

при экстракции из более концентрированных растворов, что согласуется с концентрационными границами структурообразования в хлоридных растворах железа(III) [31].

Ряд экстракции из концентрированных растворов коррелирует со значениями диэлектрической постоянной ВЖС (табл. 49), характеризующей их полярность: более полярные ВЖС C5–C8 в большей степени ассоциированы, чем ДКЛ1, что улучшает экстракционные свойства последнего при высоком хлоридном фоне.

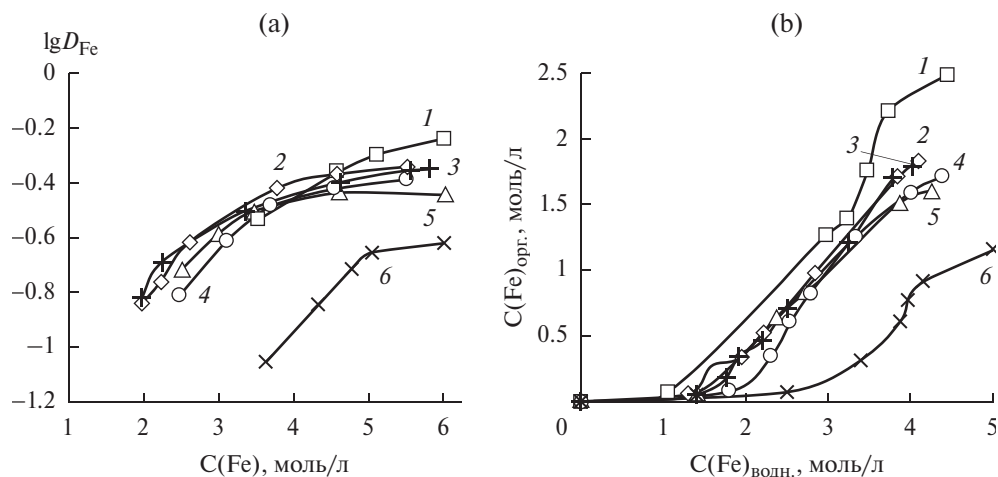


Рис. 77. Влияние концентрации железа(III) на его экстракцию ВЖС С5–С10 различного строения из концентрированных растворов FeCl_3 в отсутствии свободной HCl [32]:

(а) – коэффициенты распределения; (б) – изотермы экстракции: 1, $\square$ – ДКЛ1; 2, $\diamond$ – АС; 3, + – ГКЛ1; 4, $\circ$ – ОКЛ1; 5, Δ – ГПЛ1; 6, $\times$ – ИОС. О:В = 1:1, τ = 5 мин

Таблица 49. Значения диэлектрической постоянной для ВЖС С5–С10 [31]

ВЖС	АС	ГКЛ1	ГПЛ1	ОКЛ1	ДКЛ1
Число атомов С в алкильном радикале	5	6	7	8	10
Диэлектрическая постоянная, ϵ	13.90	13.90	12.10	10.34	8.10

В работах [349, 352, 354] показано, что разбавление ВЖС инертными разбавителями (бензол, хлороформ) до определенной концентрации практически не снижает, и даже несколько повышает (при небольшом разведении, до 70–90 об.% ВЖС) степень извлечения ими железа(III), а также некоторых сопутствующих примесей – Tl(III) и Ga(III) из солянокислых растворов (рис. 78) [354]. Отмечено, что разбавление ВЖС приводит к сдвигу области эффективной экстракции в сторону меньших концентраций HCl , а также облегчает расслаивание фаз [352].

В патенте [373] отмечено улучшение экстракции железа(III) при использовании 60–70 об.% ИАС в бензоле при экстракции из фосфатно-хлоридных растворов, содержащих, в г/л: 2.8 Fe, 98 P_2O_5 и 40–80 г/л HCl .

Нами изучено влияние строения ВЖС С8, их концентрации в экстрагенте и вида инертного разбавителя на экстракцию железа(III) из солянокислых растворов [353, 370]. В качестве экстрагентов использовали растворы изомерных ВЖС С8 – ОКЛ1, ОКЛ2, ОКЛ3 и 2ЭГ. Как следует из рис. 79, в зависимости от строения экстракционная способность неразбавленных ВЖС возрастает в ряду:



При разбавлении ВЖС инертным разбавителем (додекан) максимальные показатели степени извлечения железа(III) достигаются при концентрации спирта 80 об.% для ВЖС линейного строения, однако разбавление отрицательно влияет

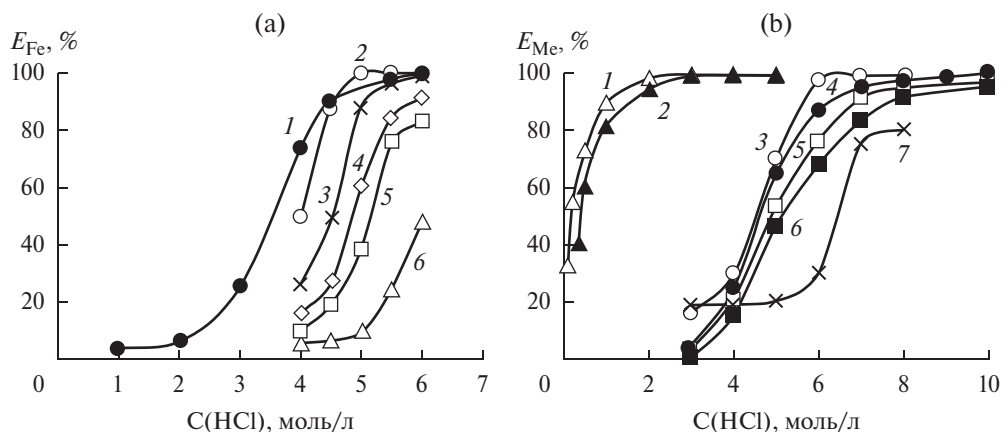


Рис. 78. Влияние концентрации ВЖС С7-С8 в инертном разбавителе на степень извлечения железа(III) и некоторых примесей (Тl, Ga) из хлоридных растворов различной кислотности (из данных [349,352]): (а) экстракция Fe(III) растворами МИБКЛ в бензоле, в об. %: 1, ● – 100%; 2, ○ – 75%; 3, × – 50%; 4, ◇ – 40%; 5, □ – 25%; 6, △ – 10%. $C(\text{Fe})_{\text{исх}} = 0.5$ г/л, О:В = 1:1, $\tau = 1$ мин.; (б) (1, 2) – экстракция Тl(III), (3, 4, 7) – Fe(III) и (5, 6) – Ga(III) растворами ОКЛ1 в хлороформе, в об. %: 1, △, 3, ○, 5, □ – 75%; 2, ▲, 4, ●, 6, ■ – 100%; 7, × – 50%. $C(\text{Me})_{\text{исх}} = 0.1$ моль/л, О:В = 1:1, $\tau = 10$ мин

на экстракционную способность 2ЭГ и в меньшей степени ОКЛЗ, экстракционная способность которых значительно падает при разбавлении до <80 и <60 об.% соответственно. Данное явление можно объяснить снижением степени самоассоциации спиртов при переходе от первичных ко вторичным изомерам по положению ОН-группы и разветвленному строению углеводородного радикала за счет стерических затруднений. Соответственно, разбавление в меньшей степени повышает экстракционные свойства менее ассоциированных ВЖС.

Таблица 50. Влияние концентрации экстрагента в органической фазе на коэффициенты распределения железа(III) при экстракции из солянокислых растворов [374]. $C(\text{Fe})_{\text{исх}} = 10$ г/л, $C(\text{HCl}) = 6$ моль/л, О:В = 1:1, $\tau = 5$ мин, $T = 20^\circ\text{C}$; разбавитель – Solvesso 150

C(экстрагента), об. %	Коэффициент распределения железа(III), D_{Fe}			
	ОКЛ1	ДКЛ1	ВЖС С0810	ОКН2
100	1.3	1.0	2.1	89.9
80	19.4	1.3	3.6	43.4
60	6.6	1.1	1.7	11.6
40	2.7	0.6	1.1	0.8
20	0.9	0.3	0.4	0.1

Аналогичные данные получены для других ВЖС и их технической смеси ВЖС $\text{C}_8 + \text{C}_{10}$ (51.9% ОКЛ1, 47.5% ДКЛ1), при разбавлении которых до 80 об.% ВЖС коэффициенты распределения железа(III) заметно повышаются (табл. 50) [374]; в отличие от ВЖС, при разбавлении ОКН2 экстракция железа(III) снижается, что свидетельствует о более низкой степени самоассоциации кетона.

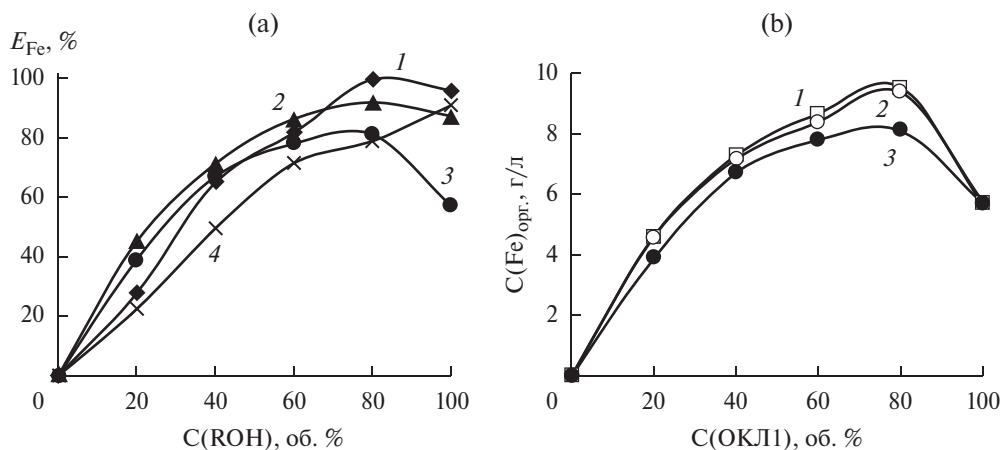


Рис. 79. Влияние концентрации и строения ОКЛ в додекане (а), а также вида инертного разбавителя при экстракции растворами ОКЛ1 (б) на извлечение железа(III) из растворов 6 моль/л HCl [370]: (а) 1, $\blacklozenge$ – ОКЛ3; 2, $\blacktriangle$ – ОКЛ2; 3, $\bullet$ – ОКЛ1; 4, $\times$ – 2ЭГ; (б) 1, $\square$ – Solvesso 150; 2, $\circ$ – Shellsol 2046; 3, $\bullet$ – додекан. $C(HCl) = 6$ моль/л, $C(Fe)_{исх} = 10$ г/л, $O:B = 1:1$, $\tau = 5$ мин

Экстракционная способность растворов ВЖС в инертном разбавителе Solvesso 150 возрастает во всей области концентраций в ряду:
ДКЛ1 < ВЖС С0810 < ОКЛ1.

Вид разбавителя незначительно влияет на извлечение железа(III) ОКЛ1 (рис. 79), однако экстракционная способность несколько возрастает с увеличением содержания ароматических компонентов в их составе в ряду [370]:

додекан < Shellsol 2046 NA < Solvesso 150 ND.

Наблюдаемую закономерность можно объяснить влиянием природы разбавителя на степень ассоциации ВЖС. Так, Shellsol 2046 NA представляет собой смесь парафинов, нафтен (46%) и ароматических соединений (19%), а Solvesso 150 ND – разбавитель, основными компонентами которого (99%) являются ароматические соединения. Известно, что степень самоассоциации спиртов в бензоле в 3–4 раза меньше чем, например, в циклогексане [375]. Следовательно, в ароматических разбавителях присутствует большее количество мономеров спирта и поэтому эти смеси проявляют более высокую экстракционную способность по отношению к железу(III).

Как видно из рис. 79, независимо от строения и вида разбавителя, на кривых зависимости извлечения Fe(III) от концентрации ВЖС наблюдается максимум экстракции при содержании ~80 об.% спирта. Сходные данные были получены в работе [376] при экстракции железа(III) из более концентрированных растворов (91.53 г/л Fe) растворами ОКЛ2 в сульфированном керосине. Снижение эффективности экстракции Fe(III) с ростом концентрации ВЖС в экстрагенте, очевидно, связано с усилением конкурирующего процесса соэкстракции минеральной кислоты из достаточно кислых растворов (4.5–6 моль/л HCl) [4, 28].

При экстракции железа(III) из концентрированных растворов $FeCl_3$, не содержащих дополнительно HCl, с ростом концентрации ОКЛ1 происходит линейное увеличение содержания Fe(III) в органической фазе (рис. 80). Соответственно,

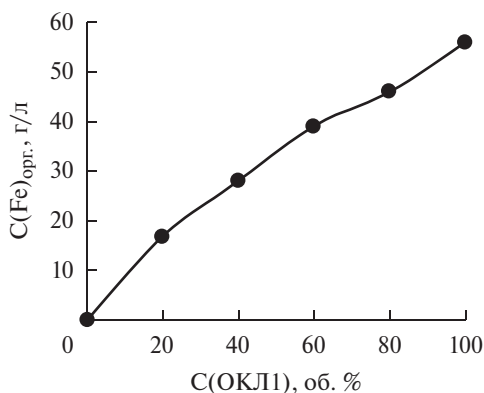


Рис. 80. Влияние концентрации ОКИ1 в органической фазе на экстракцию железа(III) из концентрированных растворов FeCl_3 в отсутствии HCl [370]. $\text{C}(\text{Fe})_{\text{исх}} = 223 \text{ г/л}$ (4 моль/л), $\text{O:B} = 1:1$, $\tau = 5 \text{ мин}$

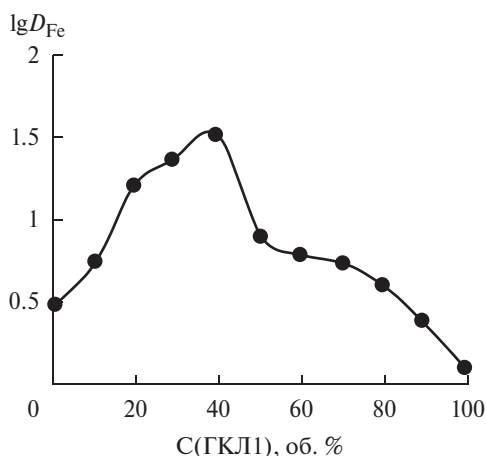


Рис. 81. Влияние концентрации ГКЛ1 в смеси с ИПЭ на экстракцию железа(III) из 5 моль/л HCl (из данных [36]). $\text{C}(\text{Fe})_{\text{исх}} = 0.15 \text{ моль/л}$, $\text{C}(\text{HCl}) = 5 \text{ моль/л}$, $\text{O:B} = 1:1$, $\tau = 15 \text{ мин}$, $T = 20^\circ\text{C}$

для извлечения железа(III) из слабокислых концентрированных растворов FeCl_3 целесообразно использовать неразбавленные ВЖС.

Синергетическая экстракция железа(III)

При использовании в качестве разбавителя ВЖС полярных нейтральных кислородсодержащих растворителей обнаружен эффект синергизма при экстракции железа(III): с простыми эфирами (ДЭЭ [36]), кетонами (МИБК, ОКН2, нонанон-2, ННН2, деканон-2, ДКН2, ундеканон-2, УДКН2 [353, 355, 374, 377, 378]), фосфорорганическими экстрагентами (ТБФ [379–381]).

В частности, установлен синергетический эффект при экстракции железа(III) смесями ГКЛ1 с ИПЭ (рис. 81), максимальная экстракция наблюдается при концентрации ВЖС ~40 об.% [36].

Таблица 51. Влияние концентрации кетонов C8–C10 в смеси со спиртами ВЖС C0810 на коэффициент синергизма (K_s) при экстракции железа(III) (из данных [353]). $C(\text{HCl}) \sim 6.0$ моль/л, $C(\text{Fe})_{\text{исх}} = 0.15$ моль/л; $\text{O:B} = 1:1$, $\tau = 5$ мин

Состав экстракционной смеси, об. %							
ОКН2 + ОКЛ1				УДКН2 + ВЖС C0810			
ОКН2	ОКЛ1	D_{Fe}	K_s	$C(\text{УДКЛ2})$	ВЖС C0810	D_{Fe}	K_s
0	100	1.3	–	0	100	3.0	–
20	80	51.6	0.56	20	80	11.1	0.78
40	40	79	0.86	40	40	34.3	1.66
50	50	99	1.08	50	50	62.1	2.42
60	40	112.6	1.23	60	40	62.1	4.40
80	20	199	2.18	80	20	40.3	4.40
100	0	89.9	–	100	0	11.1	–

Нами получены аналогичные зависимости для смесей ряда ВЖС C8–C10 с алифатическими кетонами C8–C10 [353, 355, 374, 377, 378]. Как видно из рис. 82, синергетический эффект максимален для смесей 20 об. % ОКЛ1 с ОКН2 и 40–60 об. % технической смеси ВЖС $\text{C}_8 + \text{C}_{10}$ с УДКН2. Тем не менее для смеси ДКЛ1 с ОКН2 данный эффект не наблюдался.

Как видно из табл. 51, коэффициенты синергизма при использовании таких смесей для экстракции железа(III) из 6 моль/л HCl максимально достигали ~ 2.2 и 4.4 соответственно.

В табл. 52 представлены сравнительные данные по экстракции железа(III) более высокомолекулярными ВЖС C10–C12 различного строения и их смесями

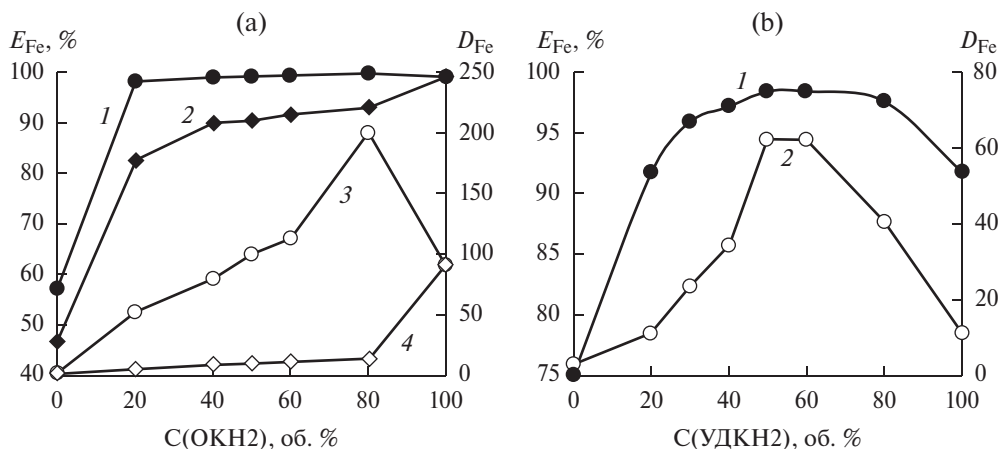


Рис. 82. Влияние содержания кетонов C8–C11 в смеси с ВЖС C0810 на экстракцию железа(III) из солянокислых растворов (из данных [353,374]): ●, ◆ – степень извлечения железа(III), E_{Fe} ; ○, ◇ – коэффициенты распределения железа(III), D_{Fe} ; (а) 1, ●, 3, ○ – ОКЛ1+ОКН2; 2, ◆, 4, ◇ – ДКЛ1+ОКН2; (б) ВЖС C0810+УДКН2; $C(\text{Fe})_{\text{исх}} \sim 10$ г/л, $C(\text{HCl}) \sim 6$ моль/л, $\text{O:B} = 1:1$, $\tau = 5$ мин

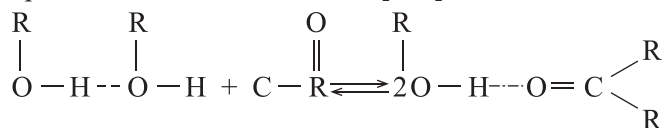
с высшими кетонами С9–С10 (ННН2 и ДКН2), из которых очевидно возрастание экстракционной способности с ростом длины углеводородных радикалов как неразбавленных ВЖС, так и синергетических смесей на их основе [355].

Появление синергетического эффекта может быть связано с возрастанием энтальпии при добавлении кетона к спирту, очевидно, достигающей максимума при объемном соотношении компонентов смеси ~1:1 [353, 369, 374].

Таблица 52. Экстракция железа изомерами ВЖС С10 и смесями ВЖС С12 с алифатическими кетонами С9–С10 (из данных [355]). $C(Fe)_{исх} = 9.33$ г/л, $C(HCl) = 6$ моль/л, О:В = 1:1, $\tau = 5$ мин, $T = 20^\circ C$

Экстрагент	Степень извлечения железа(III), %
ДКЛ5	62.4
ДКЛ4	63.1
ДКЛ3	70.1
ДДЛ3+ДКН2 (50/50 об.%)	96.5
ДДЛ3+ДКН2 (20/80 об.%)	95.5
ДДЛ3+ННН2 (20/80 об.%)	99.5

Вероятно, в смеси происходит разрушение водородных связей в ВЖС с образованием межмолекулярной связи между гидроксильной группой спирта и карбонильной группой кетона, что способствует разрушению самоассоциированного спиртового комплекса по схеме [369]:



Таким образом, добавление кетона к ВЖС приводит к ослаблению связи в самоассоциированных молекулах спирта с последующим образованием более экстракционно-активных мономеров ВЖС. За счет этого увеличивается экстракционная способность смеси кетон-спирт и проявляется синергетический эффект. При увеличении соотношения компонентов смеси >1 концентрация спирта и его мономеров снижается.

В [380] показан синергетический эффект при экстракции железа(III) смесями 35 об.% ОКЛ2 с 25 об.% ТБФ в сульфированном керосине ($K_s \sim 1.66$). Как видно из табл. 53, при экстракции железа(III) из технологического раствора выщелачивания угольной золы, содержащего, г/л: 102.6 Fe, 12.81 Al и 3.66 моль/л HCl, синергетическим экстрагентом значительно повышается селективность его извлечения в присутствии алюминия. Кроме того, отмечалось, что ВЖС, как универсальный фазовый модификатор в составе синергетического экстрагента, улучшает процесс расслаивания и предотвращает образование третьей фазы в процессе экстракции, характерное при использовании ТБФ. Емкость по железу(III) синергетической смеси в условиях эксперимента достигала 49.27 г/л

[380]. В то же время, как для смеси 20 об.% ОКЛ2+50 об. % ТБФ при экстракции из более разбавленных растворов железа(III) (26 г/л Fe, 4 моль/л HCl), емкость составила только 33.3 г/л железа [379].

Таблица 53. Экстракция железа(III) синергетической смесью ОКЛ2+ТБФ в сульфированном керосине и ее компонентами из раствора выщелачивания угольной золы [380].

$C(\text{HCl}) = 3.7$ моль/л, $C(\text{Fe}) = 102.6$ г/л, $C(\text{Al}) = 12.8$ г/л. О:В = 2:1, $\tau = 5$ мин, $T = 25^\circ\text{C}$

Состав экстрагента, об.%	Коэффициенты распределения железа(III), D_{Fe}	Коэффициент разделения Fe/Al , $\beta_{\text{Fe/Al}}$
35 ОКЛ2	0.30	14.08
25 ТБФ	0.29	41.21
35 ОКЛ2+25 ТБФ	0.98	$7.5 \cdot 10^3$

При более высоком содержании ВЖС в экстрагенте получены более высокие значения емкости. В частности, емкость по железу(III) 80 об.% ОКЛ2 в сульфированном керосине при экстракции из 4.5 моль/л HCl составила 54.25 г/л Fe(III) [376].

Помимо прочего, значительное содержание ВЖС в смеси (≥ 40 об.%), например, с фосфорсодержащими экстрагентами [381], как и с алифатическими аминами [338, 369, 382], не только улучшает расслаивание фаз, но и облегчает реэкстракцию железа(III) из экстракта.

Экстракция железа(III) растворами ВЖС отличается исключительно быстрой кинетикой [376, 383]; например, в [376] показано, что при экстракции 80 об.% ОКЛ2 в сульфированном керосине равновесие устанавливается менее, чем за минуту (≥ 30 сек.). Расслаивание фаз также происходит быстро, в пределах 1–2 мин. Кроме того, с ростом температуры с 10°C до 50°C наблюдается увеличение степени извлечения железа(III) с 65 до 82.5%, что свидетельствует об эндотермическом процессе экстракции [376, 383].

При рассмотрении механизма экстракции железа(III) ВЖС большинство исследователей сходятся к мнению, что процесс протекает по гидратно-сольватному механизму, железо(III) извлекается в виде сольватированной металлокомплексной кислоты HFeCl_4 , гидратированной в катионной части. Однако ряд авторов придерживается оксониевого механизма экстракции, предполагающего экстракцию безводного FeCl_4^- из достаточно концентрированных по кислоте и/или металлу [352, 354, 372]. В частности, в работах [352, 354] установлено, что железо(III) (а также Ga(III) и Tl(III)) из хлоридных растворов экстрагируются ВЖС в виде высших хлоридных форм MeCl_4^- в составе ионного ассоциата с гидратированным во внутренней сфере и сольватированными во внешней катионом гидроксония. При высоких концентрациях HCl (8 моль/л) наиболее вероятно образование моносольвата, что согласуется с теорией оксониевого механизма. В то же время для TlCl_4^- , способного экстрагироваться в менее кислых условиях, авторы предполагают гидратно-сольватный механизм экстракции ВЖС [354].

При экстракции из слабокислых концентрированных растворов FeCl_3 на основе физико-химического анализа экстрактов установлено, что железо(III) в органической фазе находится в форме FeCl_4^- , электронные спектры поглощения (ЭСП) имеют три полосы поглощения при 27500, 31400 и 41500 cm^{-1} ,

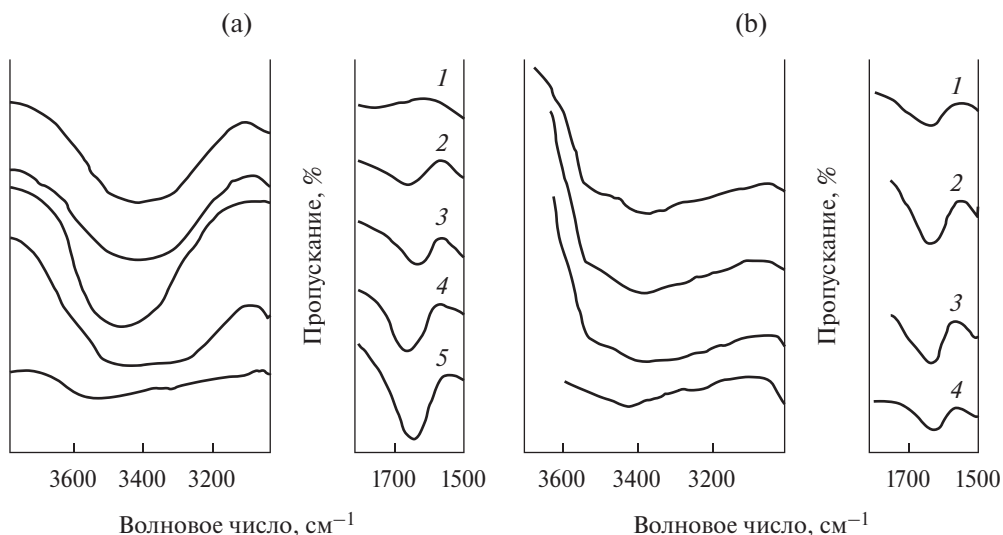


Рис. 83. ИК-спектры ВЖС C5–C10 и экстрактов на его основе, полученные из слабокислых концентрированных растворов FeCl_3 [31]: (а) экстракты на основе ВЖС C5 (АС): 1 – исходный АС; 2 – АС, содержащий 0.5 моль/л HCl ; 3–4 – экстракты АС, содержащие Fe(III) , в моль/л: 3 – 0.004; 4 – 0.71; 5 – 1.69; (б) экстракты на основе ВЖС C6–C10, содержащие Fe(III) в моль/л: 1 – 1.38 в ГПЛ1; 2 – 1.54 в ОКЛ1; 3 – 2.46 в ДКЛ1; 4 – $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ крист в вазелиновом масле

характерные для тетраэдрически координированного тетрахлорферрат-иона [31]. Состав экстрагируемого комплекса также подтвержден данными химического анализа насыщенного экстракта ОКЛ1, соотношение компонентов в котором составило $[\text{Fe}]:[\text{Cl}]:[\text{РОН}] = 1:4.2:0.75$. Полученное методом сдвига равновесия сольватное число, равное единице, соответствует присоединению к экстрагируемому комплексу одной молекулы спирта.

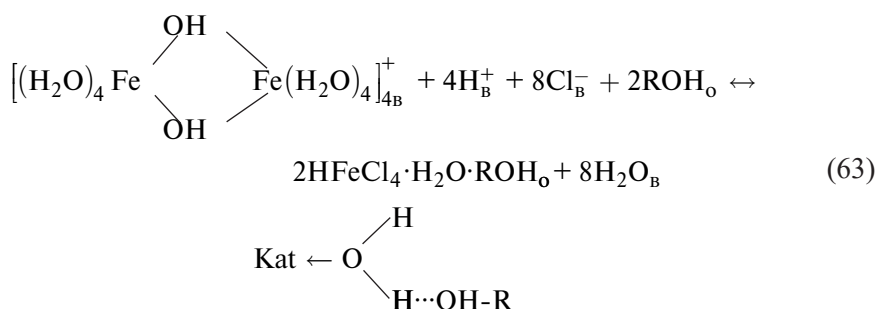
В ИК-спектрах насыщенных экстрактов на основе ВЖС C5–C10 зафиксирована полоса поглощения сильно связанной воды ($\nu = 3200 \text{ см}^{-1}$), аналогичная полосе в спектре кристаллического $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в вазелиновом масле, интенсивность которой увеличивается с ростом концентрации металла в органической фазе (рис. 83, а) [31].

Отмечено, что о переходе воды в экстракты свидетельствует также рост объема органической фазы после экстракции (на 5.5–6.0 и 25–30% после контакта с растворами 2.15 и 5.5 моль/л FeCl_3 соответственно). Кроме того, появляется полоса, характерная для деформационных колебаний иона гидроксония ($\sim 1700 \text{ см}^{-1}$), и отсутствуют изменения в области колебаний группы $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ ($1075\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$), которые могли бы свидетельствовать об установлении связи $\text{Me} \cdots \text{O}-\text{H}$. Заметная экстракция железа(III) в фазу спирта происходит при концентрациях FeCl_3 , когда в водной фазе железо(III) образует полиядерные оксо(гидроксо)комплексы, где атом железа координирован шестью атомами кислорода, принадлежащим оксо-, гидроксо-группам и молекулам воды. Ионы хлора находятся во второй координационной сфере.

На основе полученных данных предложена «кластерная» модель экстракции железа(III) из концентрированных растворов FeCl_3 [339]. По-видимому, в органическую фазу переходят полимерные комплексы железа(III) за счет образования

водородной связи между координационными поляризованными молекулами воды с атомами кислорода гидроксогрупп растворителя [31]. В органической фазе происходит деполимеризация за счет образования прочных водородных связей между молекулами спирта и связанной воды с образованием анионов FeCl_4^- и превращением октаэдрической структуры комплекса в энергетически более выгодную тетраэдрическую структуру.

Предлагаемая модель экстракции железа из концентрированных растворов FeCl_3 ВЖС соответствует гидратно-сольватному механизму и представляет собой вариант экстракции металлов из концентрированных растворов солей по схеме [31]:



Механизм такого типа осуществляется в системах с высокой концентрацией катиона металла, связывающего молекулы воды, а общее количество свободных молекул воды достаточно мало для того, чтобы образовались гидраты с гидратным числом больше единицы. В качестве катиона выступает полиядерный гидроксо(оксо)комплекс Fe(III). Реализация механизма обусловлена тем,

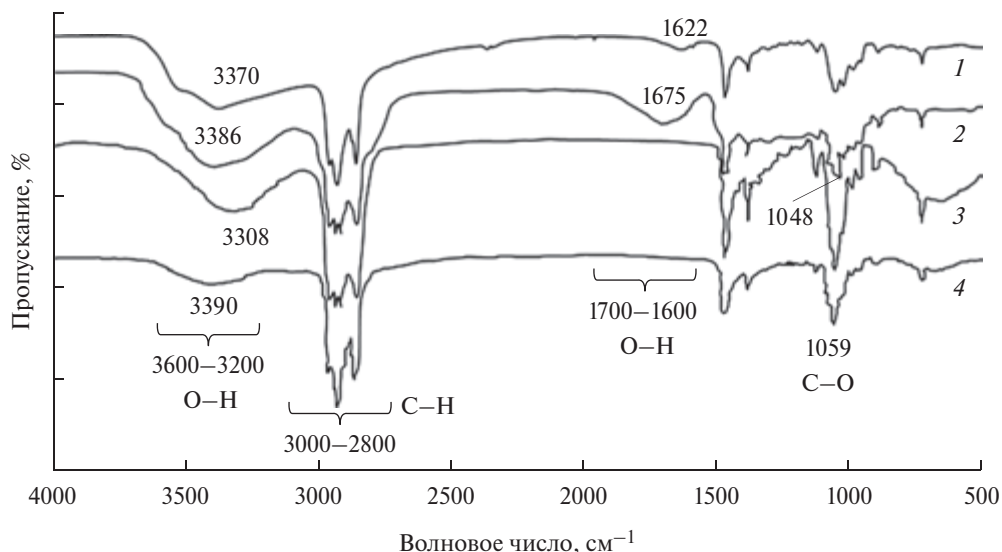


Рис. 84. ИК-спектры ОКЛП и экстрактов на его основе, полученных из концентрированных по кислоте хлоридных растворов железа(III) [353]: 1 – экстракт, насыщенный железом(III); 2 – экстрагент, насыщенный HCl; 3 – экстрагент, промытый водой; 4 – исходный экстрагент; $C(\text{Fe})_{\text{исх}} = 15.5 \text{ г/л}$; $C(\text{HCl}) = 7.8 \text{ моль/л}$

что в высококонцентрированных растворах катион железа сильно поляризует молекулы воды; ВЖС образует с ним прочные водородные связи. Повышение экстрагируемости этой структуры объясняется тем, что переход из водной фазы в органическую облегчен для крупных ионных форм, которыми являются гидролизированные полимерные комплексы железа(III) [31, 384].

На рис. 84 представлены ИК-спектры ОКЛ1, а также экстрактов HCl и железа(III) на его основе, полученных при экстракции Fe(III) из кислого хлоридного раствора [353].

Как видно из рисунка, на спектрах ОКЛ1, промытого водой, наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний О-Н в области 3300–3400 см^{-1} , что связано с физическим растворением воды в спирте. В спектрах экстрактов ОКЛ1, насыщенных HCl и Fe(III) появляется полоса поглощения в области 1600–1700 см^{-1} , связанная с появлением ассоциированных молекул воды [385, 386]. Вероятно, это связано с увеличением соэкстракции воды в органическую фазу за счет гидратации экстрагируемых кислот – HCl и HFeCl_4 [387, 388]. Частота валентного колебания С-О смещена от 1059 см^{-1} в чистом ОКЛ1 до 1048 см^{-1} в октанольном экстракте железа(III). Это изменение может быть связано со стерическим эффектом, вызванным присоединением молекулы HFeCl_4 к атому кислорода, ограничивающим колебание С-О. Таким образом, вышеупомянутые изменения указывают на связывание железа(III) с ОКЛ1 через гидроксильную группу спирта.

Аналогичные результаты получены авторами [376] при анализе ИК-спектров 80 об.% ОКЛ2 в сульфированном керосине и экстрактов на его основе, насыщенных HCl и железом(III); отмечено, что сдвиг полосы при 3421 см^{-1} до 3349 и 3336 см^{-1} соответственно свидетельствует об участии ОН-группы спирта в образовании сольватного комплекса.

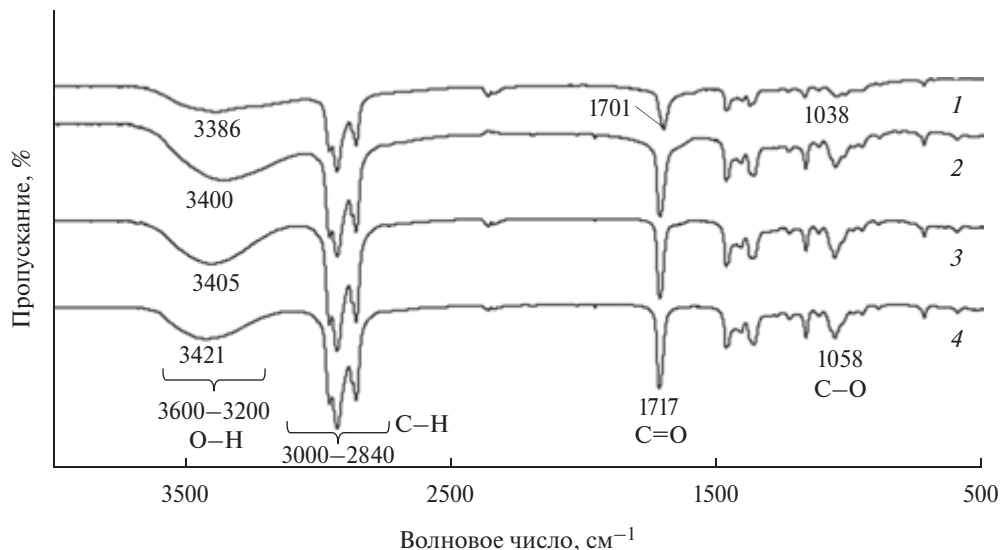


Рис. 85. ИК-спектры смеси 50 об.% ОКЛ1 в ОКН2 и экстрактов на ее основе, полученных из концентрированных по кислоте хлоридных растворов железа(III) [353]: 1 – экстракт, насыщенный железом(III); 2 – экстрагент, насыщенный HCl; 3 – экстрагент, промытый водой; 4 – исходный экстрагент; $\text{C(Fe)}_{\text{исх}} = 15.5 \text{ г/л}$; $\text{C(HCl)} = 7.8 \text{ моль/л}$

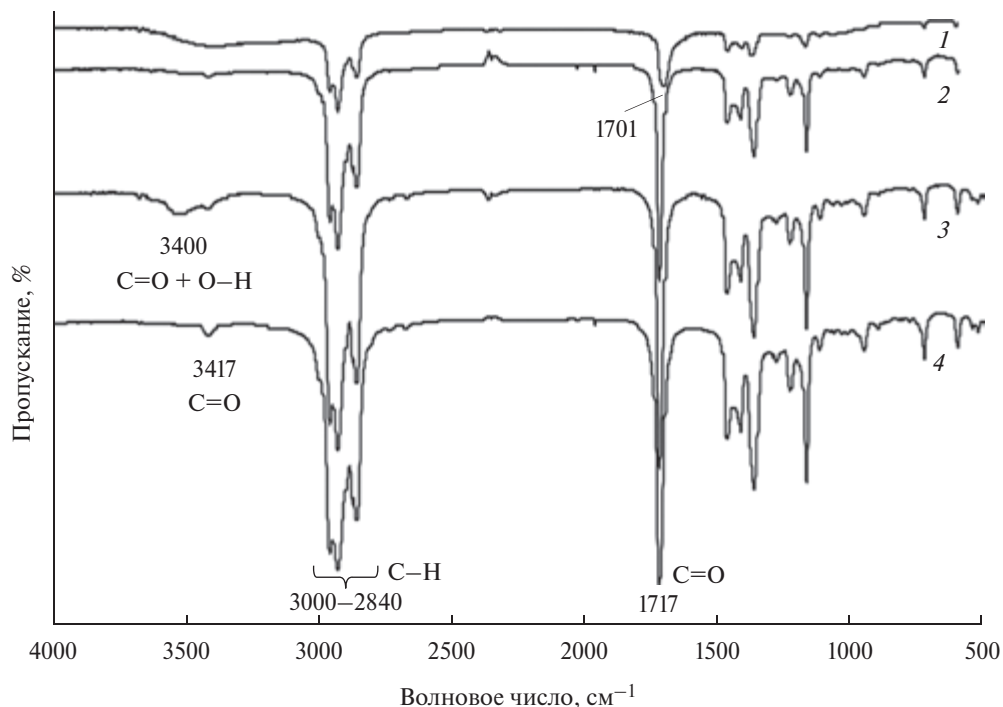


Рис. 86. ИК-спектры ОКН2 и экстрактов на его основе [353]: 1 – экстракт, насыщенный железом(III); 2 – экстрагент, насыщенный HCl; 3 – экстрагент, промытый водой; 4 – исходный экстрагент; $C(Fe)_{исх} = 15.5$ г/л; $C(HCl) = 7.8$ моль/л

В ИК-спектрах синергетической смеси 50 об.% ОКЛ1 с кетоном ОКН2 полоса при 3331 см^{-1} , обусловленная колебанием О-Н спирта, сливается с полосой при 3417 см^{-1} (обусловленной колебанием C=O кетона, см. также рис. 86) в одну неоднородно уширенную полосу с центром при 3421 см^{-1} (рис. 85). Известно, что образование крупных кластеров в спирте сопровождается уменьшением волнового числа полосы в диапазоне $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ [389]. Смещение положения максимума поглощения ассоциированной ОН-группы в сторону более высоких частот и приближение полосы О-Н к 3421 см^{-1} , вероятно, связано с нарушением структуры ассоциированного спирта и образованием водородной связи типа $H-O\cdots O=C$ между молекулами спирта и кетона. Также этот факт указывает на то, что фаза ОКЛ1, вероятно, присутствует в системе смешанных растворителей в виде мономеров и димеров [390].

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 железосодержащего ОКЛ1 и ОКН2 (рис. 86). 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 [387, 388].

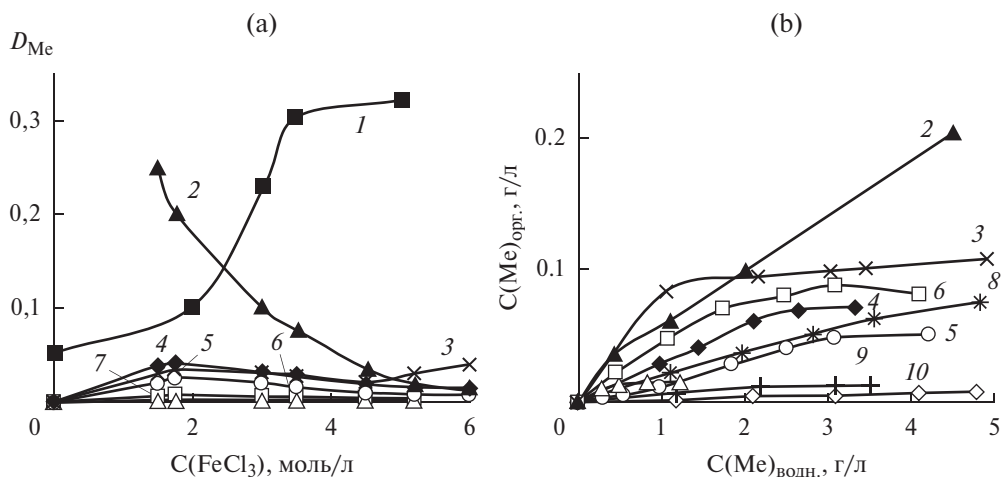


Рис. 87. Влияние концентрации $FeCl_3$ на экстракцию железа(III) и некоторых примесей ОКЛ1 при совместном извлечении из слабокислых хлоридных растворов (а) и изотермы экстракции примесей из их индивидуальных растворов (б) на фоне высокой концентрации $FeCl_3$ (~700 г/л) [32]: 1, ■ – Fe(III); 2, ▲ – Zn; 3, × – Ca; 4, ◆ – Mg; 5, ○ – Mn; 6, □ – Cr; 7, Δ – Si; 8, * – Ni; 9, + – Na, K; 10, ◇ – Cu. Состав исходного раствора, в г/л: (а) 1.475 Cr; 1.313 Mn; 1.113 Al; 0.853 Ca; 0.838 Zn; 0.763 Si; 0.638 Na; 0.621 Mg; 0.479 Cu; 0.103 K; 0.018 Pb; $C(HCl) = 0.3$ моль/л; (б) $C(FeCl_3) = 4.5$ моль/л, $C(Me) = 0.1$ –5.0 г/л; O:B = 1:1, $\tau = 5$ мин

Для сравнения приведен ИК-спектр экстрактов на основе неразбавленного ОКН2 (рис. 86). Наиболее интенсивные спектральные полосы ОКН2 при 3417 и 1717 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям $C=O$ группы. Пик поглощения при 1717 cm^{-1} сместился до 1701 cm^{-1} для насыщенного железом кетона, что может быть объяснено стерическим эффектом. В отличие от ОКЛ1, в спектре ОКН2 после контакта с HCl отсутствуют колебания OH -групп в диапазоне 3200–3400 cm^{-1} , что связано с тем, что кетоны практически не экстрагируют соляную кислоту [353]. Однако подобные колебания присутствуют в экстракте, насыщенном железом, что свидетельствует о переходе железа в органическую фазу в виде акватированной хлоржелезистой кислоты.

Таким образом, по-видимому, экстракция железа из концентрированных по кислоте растворов кислородсодержащими экстрагентами, в том числе ВЖС, протекает по гидратно-сольватному механизму.

ВЖС отличаются достаточно высокой селективностью экстракции железа(III) из хлоридных растворов. В [31] изучалась соэкстракция ОКЛ1 некоторых примесей, сопутствующих железу(III) в технологических растворах, концентрированных по $FeCl_3$ (рис. 87).

Установлено, что при высоких концентрациях железа(III) часть рассмотренных примесей практически не извлекается в ОКЛ1 (Al, Pb, Cr, Si, Na, K, Cu); степень извлечения Mn, Ni, Mg, Ca хотя и возрастает в некоторой степени с увеличением их концентраций в растворе, но не превышает 1–2%. Наиболее значительный переход в органическую фазу наблюдался для цинка, содержание которого составляло более 0.2 г/л при концентрации в исходном растворе ~5 г/л ($D_{Zn} > 0.006$). Тем не менее, как видно из рис. 87, с ростом концентрации железа(III) коэффициенты распределения цинка снижаются.

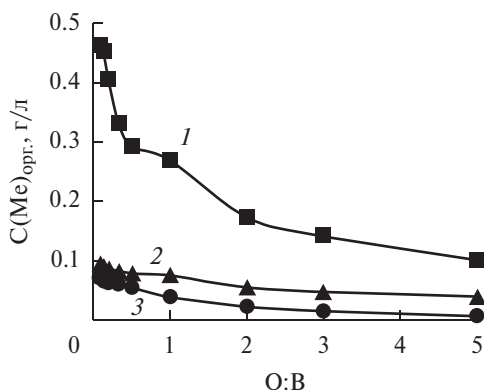


Рис. 88. Влияние отношения фаз (О:В) на соэкстракцию примесей при экстракции железа(III) смесью 70 об.% ВЖС С0810 в УДКН2 из раствора солянокислотного выщелачивания боксита [353,369]: 1, ■ – Al; 2, ▲ – Cr; 3, ● – Ca. Состав исходного раствора, г/л: 7.47 Fe; 1.7 Al; 0.35 Ca; 0.35 Cr; $C(\text{HCl}) = 6$ моль/л, $\tau = 5$ мин

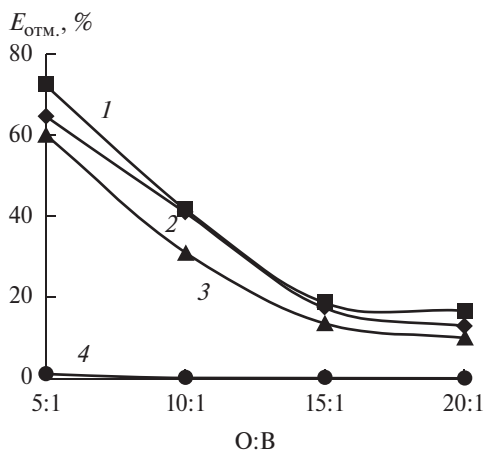


Рис. 89. Промывка экстракта железа(III) 70 об.% ВЖС С0810 в УДКН2 от примесей 7 моль/л НСl при различном соотношении органической и водной фаз [353]: 1, ■ – Ca; 2, ◆ – Al; 3, ▲ – Cr; 4, ● – Fe

Таблица 54. Коэффициенты разделения железа(III) от примесей ($\beta_{\text{Fe/Me}}$) при экстракции ОКЛ1 из слабокислого концентрированного раствора FeCl_3 [31]. Состав исходного раствора, в г/л: 251.5 Fe; 7.15 Mn; 0.88 Zn; 0.51 Cu; 1.10 K; 3.75 Ca; 4.55 Mg; 2.05 Cr; 0.81 Ni; 0.25 Pb; 3.25 Na; 1.55 K; $C(\text{HCl}) \sim 0.3$ моль/л

Экстрагент	Zn	Ca	Cr	Mg	Ni	Mn	Na	K	Si, Al, Pb, Cu
АС	5.33	14.01	5.74	13.23	5.22	12.37	16.31	17.44	$>10^2$
ГКЛ1	7.59	12.02	6.78	14.22	5.71	12.89	15.79	19.37	$>10^2$
ГПЛ1	7.93	13.31	7.15	13.95	6.08	12.57	16.31	19.71	$>10^2$
2ЭГ	13.27	15.13	8.25	16.50	5.52	16.78	14.75	18.84	$>10^2$
ОКЛ1	8.52	15.93	8.99	14.47	5.76	12.91	17.28	19.62	$>10^2$
ДКЛ1	11.35	20.71	9.01	18.13	9.85	9.85	23.58	25.03	$>10^2$

Как видно из табл. 54, с ростом длины и разветвлением углеводородной цепи ВЖС селективность экстракции железа(III) возрастает по отношению к большинству изученных элементов. Показано также, что степень соэкстракции примесей может быть значительно понижена при промывке экстракта очищенными концентрированными растворами FeCl_3 , например, упаренным реэкстрактом. При этом процесс удаления примесей основан на эффекте вытеснения слабо соэкстрагирующихся микрокомпонентов более экстрагируемым макрокомпонентом Fe(III) [339].

В работе [369] изучена соэкстракция алюминия, хрома и кальция при извлечении ~ 0.1 моль/л железа(III) из 6 моль/л HCl синергетической смесью 70 об.% ВЖС С0810 в УДКН2 (рис. 88).

Как видно из рисунка, концентрацию примесей в экстракте можно уменьшить увеличением соотношения фаз, однако при этом снизится и концентрация железа(III), в том числе в реэкстракте.

Для получения очищенного от примесей экстракта железа(III) изучена возможность промывки органической фазы при разном соотношении О:В (рис. 89). 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 Sr . 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.

В работе [380] показана достаточно высокая селективность экстракции железа(III) синергетической смесью ОКЛ2 с ТБФ в сульфированном керосине (рис. 90). В результате укрупненных испытаний установлено, что при многоступенчатой экстракции (5 ступеней) экстрагентом, содержащим 35 об.% ОКЛ2 и 25 об.% ТБФ, в противоточном режиме в условиях экспе-

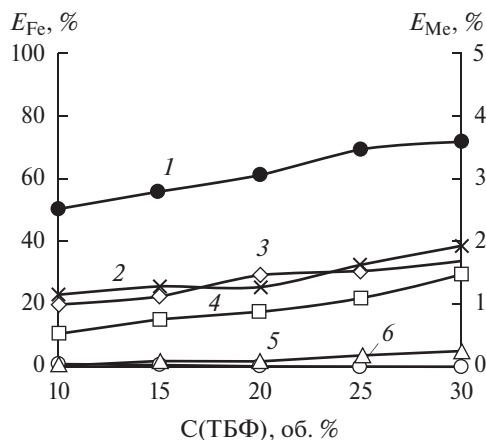


Рис. 90. Влияние концентрации ТБФ в экстракционной смеси 35 об. % ОКЛ2 с ТБФ в сульфированном керосине на экстракцию железа(III) и примесей из кислого хлоридного раствора выщелачивания угольной золы [380]: 1, ● – Fe(III) ; 2, × – Hg ; 3, ◇ – Pb ; 4, □ – Zn ; 5, △ – Cu ; 6, ○ – Al . Состав исходного раствора, в г/л: 102.61 Fe , 12.81 Al , 0.146 Zn , 0.03 Pb , 0.04 Cu , 0.034 Hg ; $\text{C(HCl)} = 3.66$ моль/л; О:В = 2:1, $\tau = 5$ мин, $T = 25^\circ\text{C}$

римента (3.66 моль/л HCl; O:B = 2:1, $\tau = 5$ мин, $T = 25$ °C) достигается извлечение 99.86% Fe с отделением от сопутствующих примесей с высокими коэффициентами разделения ($\beta_{Fe/Al} \sim \infty$; $\beta_{Fe/Zn} = 1.7 \cdot 10^4$; $\beta_{Fe/Pb} = 1.8 \cdot 10^4$; $\beta_{Fe/Cu} = 2.1 \cdot 10^4$; $\beta_{Fe/Hg} = 6.7 \cdot 10^3$); при этом практически полная реэкстракция железа (99.9%) происходит за 6 ступеней при использовании 0.1 моль/л HCl в качестве реэкстрагента.

Реэкстракция железа из ВЖС, в том числе, из синергетических смесей, в большинстве случаев возможна с помощью воды или слабодокислых растворов (0.1–0.2 моль/л HCl) [32, 353, 369, 376]. Для получения концентрированных растворов FeCl₃ предпочтительно проводить реэкстракцию при высоких O:B на нескольких экстракционных ступенях.

Экстракция железа(III) гидрофобными эвтектическими смесями

В последнее время изучалась возможность экстракции железа(III) новым классом экстрагентов – гидрофобными глубокими эвтектическими растворителями (hydrophobic deep eutectic solvents, HDES), на основе одноатомных ВЖС (ОКЛ1, ДДС), в том числе непредельных (линалоол, ЛНЛ, гераниол, ГРЛ), в смеси с органическими соединениям сложного строения класса спиртов, кетонов и карбоновых кислот – относительно низкотоксичных веществ, часто, природного происхождения, что соответствует современным стандартам «зеленой химии» [391–394]. Особенностью таких HDES является установленное донорно-акцепторное взаимодействие между их компонентами, где ВЖС могут выступать в качестве как донора, так и акцептора водорода [394].

В работах [393, 394] изучена экстракция железа(III) рядом гидрофобных эвтектических смесей на основе ОКЛ1 и ДДС со спиртами и кетонами терпенового ряда – L-ментолом (МТЛ), тимолом (ТМЛ) и камфорой (КМФ), ароматическим гидроксикетоном 2'-гидроксипропиофеноном (НРРН) и октановой кислотой (ОК) с мольным соотношением компонентов 7:3. В работе [392] приведены результаты по экстракции железа(III) HDES на основе непредельных спиртов ЛНЛ или ГРЛ с КМФ при соотношении компонентов 1:1. (Состав использованных эвтектических смесей не всегда соответствовал образованию глубоких эвтектик, поэтому далее использована аббревиатура HES – hydrophobic eutectic solvents.) [394].

Образование HES подтверждено с помощью инфракрасной Фурье-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ¹H. На полученных ИК-спектрах всех HES проявляется смещение пиков валентных колебаний -ОН-групп ВЖС и смещение пиков колебаний функциональных групп второго компонента в HES. Полученные результаты свидетельствуют об образовании водородных связей между компонентами в HES [392, 393]. Кроме того, полученные данные подтверждают, что изученные HES демонстрируют эвтектическую фазовую диаграмму [394]. Следует отметить, что ВЖС-содержащие HES демонстрируют широкую область концентраций спиртов, при которых они находятся в виде жидкости, что позволяет регулировать состав экстрагента в зависимости от требуемых экстракционных свойств.

Показано, что в условиях эксперимента изученные HES являются низковязкими жидкостями с физико-химическими свойствами, соответствующими требованиям к промышленным экстрагентам. В частности, динамическая вязкость и плотность

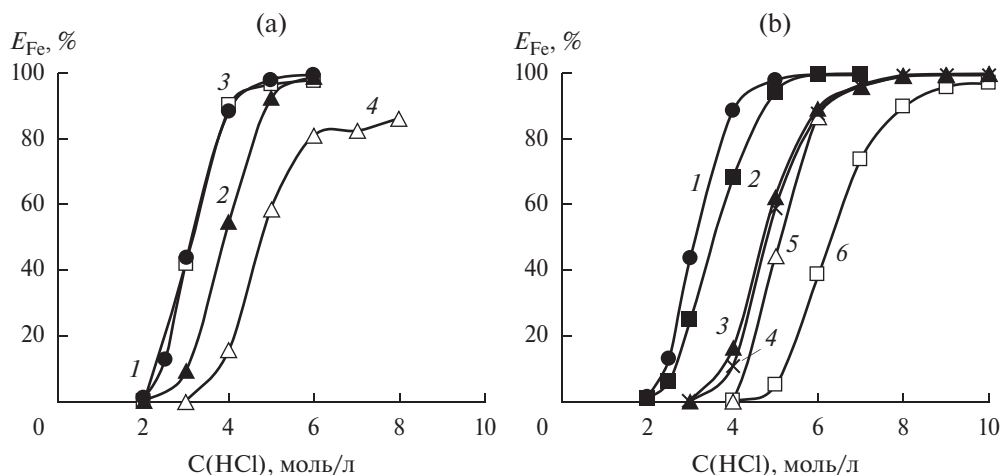


Рис. 91. Влияние концентрации HCl в водной фазе и состава ВЭС (7:3) на основе ВЖС различного строения на экстракцию железа(III) (из данных [392, 394]): (а) влияние вида ВЖС: 1, ● – ОКЛ1/КМФ; 2, ▲ – ДДС/КМФ; 3, □ – ГРЛ/КМФ; 4, △ – ЛНЛ/КМФ; (б) влияние природы растворителя: 1, ● – ОКЛ1/КМФ; 2, ■ – ОКЛ1/НРРН; 3, ▲ – ОКЛ1/МТЛ; 4, × – ОКЛ1/толуол; 5, △ – ОКЛ1/ОК; 6, □ – ОКЛ1/ТМЛ. $C(Fe)_{исх} = 0.01$ моль/л; О:В = 1:1; $\tau = 5$ мин, $T = 25^\circ C$

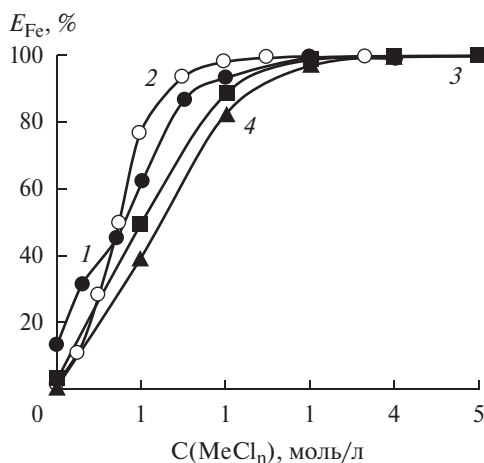


Рис. 92. Влияние концентрации высаливателя ($LiCl$, $CaCl_2$) в водной фазе на экстракцию железа(III) ВЖС-содержащими ВЭС различного состава (из данных [392–394]): 1, ● – ОКЛ1/КМФ (7:3), $LiCl$, 2.5 моль/л HCl ; 2, ○ – ОКЛ1/КМФ (7:3), $CaCl_2$, 2.5 моль/л HCl ; 3, ■ – ГРЛ/КМФ (1:1), $LiCl$, 2.0 моль/л HCl ; 4, ▲ – ЛНЛ/КМФ (1:1), $LiCl$, 3.0 моль/л HCl . $C(Fe)_{исх} = 0.01$ моль/л; О:В = 1:1; $\tau = 5$ мин, $T = 25^\circ C$

НЕС на основе ОКЛ1 с КМФ, ТМЛ, ОК, МТЛ при $25^\circ C$ не превышает 11.34 мПа и 0.89 г/см³; НЕС ЛНЛ/ГРЛ с КМФ 5.42 и 6.33 мПа·с и 0.9045, 0.9159 г/см³ соответственно, что позволяет использовать подобные смеси на промышленном экстракционном оборудовании. Установлено, что с ростом температуры до $60^\circ C$ несколько снижается плотность (до $\sim 0.84\text{--}0.88$ г/см³) и в большей степени – вязкость (до $\sim 2\text{--}3$ мПа·с) НЕС, что улучшает их гидродинамические свойства [392, 393].

Полученные HES были опробованы для извлечения Fe(III) из 5–6 моль/л HCl. Установлено, что экстракция железа(III) HES отличается быстрой кинетикой, термодинамическое равновесие во системах на основе ВЖС устанавливается в пределах 1–2 минут [392–394].

Влияние концентрации HCl на экстракцию Fe(III) HES различного состава показано на рис. 91. Как видно из рисунка, экстракция железа(III) всеми изученными смесями закономерно возрастает с увеличением концентрации HCl, способствующей образованию хорошо экстрагируемой формы FeCl_4^- . В присутствии высаливателей (LiCl , CaCl_2) эффективная экстракция возможна из менее кислых растворов; как видно из рис. 92, в присутствии 2–3 моль/л CaCl_2 или LiCl железо(III) извлекается КМФ-содержащими HES практически количественно из растворов, содержащих 2–3 моль/л HCl.

В зависимости от состава HES по увеличению экстракционной способности можно расположить в ряд [394]:

$$\text{ОКЛ1(ДДС)/МТЛ} < \text{ОКЛ1(ДДС)/ОК} < \text{ОКЛ1(ДДС)/толуол} < \text{ОКЛ1(ДДС)/МТЛ} < \text{ОКЛ1/НРРН} < \text{ДДС/НРРН} < \text{ОКЛ1(ДДС)/КМФ}.$$

Наилучшие результаты были получены при экстракции железа(III) смесями ВЖС с кетонами (КМФ, НРРН); степень извлечения при экстракции HES с МТЛ, относящимся к группе терпеновых спиртов, сопоставима с традиционным экстрагентом (растворами ВЖС той же концентрации в толуоле); остальные изученные HES извлекали железо(III) в аналогичных условиях несколько хуже [394].

Таким образом, очевидно, что при экстракции Fe(III) смесями ВЖС с кетонами сложного строения также проявляется синергетический эффект, обусловленный перераспределением водородных связей между ее компонентами. В табл. 55 представлены данные по экстракции железа(III) синергетическими HES на основе ЛНЛ и ГРЛ с бициклическим кетоном терпенового ряда – КМФ, а также их компонентами эквивалентной концентрации в толуоле [392].

Таблица 55. Экстракция железа(III) синергетическими смесями ЛНЛ/ГРЛ+КМФ и ее компонентами в толуоле из раствора выщелачивания [392]. $C(\text{Fe})_{\text{исх}} = 0.01$ моль/л, $C(\text{HCl}) = 6$ моль/л, О:В = 1:1, $\tau = 45$ мин, $T = 25^\circ\text{C}$; концентрация ВЖС в экстрагенте 3 моль/л; *разбавитель – толуол

Экстрагент	Коэффициенты распределения, D_{Fe}	Коэффициент синергизма, K_s
КМФ*	1.0	–
ЛНЛ*	0.06	–
ГРЛ*	1.65	–
ЛНЛ+ КМФ	18.07	17.05
ГРЛ+ КМФ	52.33	19.75

Как видно из таблицы, коэффициент синергизма при экстракции железа(III) HES может достигать ~20.

Данные по влиянию концентрации ВЖС на экстракционные свойства изученных HES представлены на рис. 93.

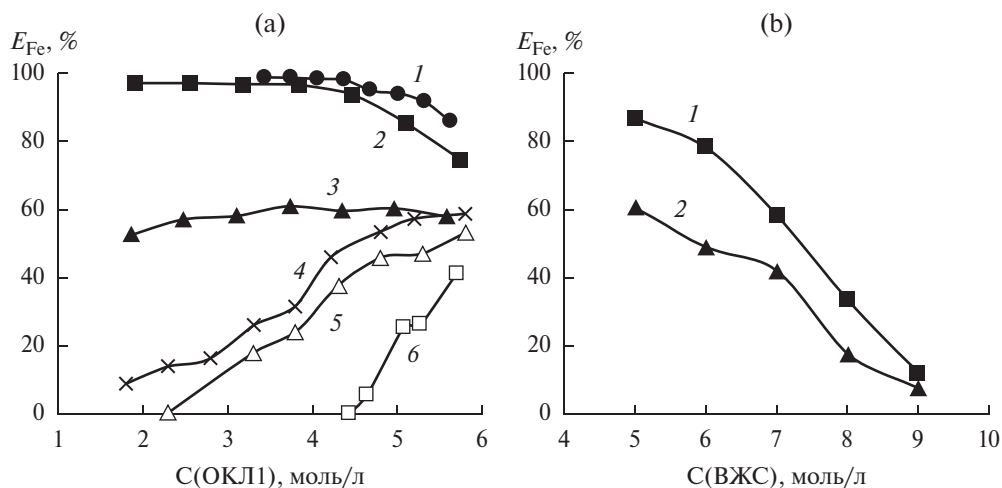


Рис. 93. Влияние концентрации ВЖС в HES на основе ОКЛ1 (7:3, а) и неперелых спиртов (1:1, б) на экстракцию железа(III) из кислых хлоридных растворов (из данных [392,394]):

(а) $C(HCl) = 2.5 \text{ моль/л}$; $C(LiCl) = 2.5 \text{ моль/л}$; 1, ● – ОКЛ1/КМФ; 2, ■ – ОКЛ1/НРРН; 3, ▲ – ОКЛ1/МТЛ; 4, × – ОКЛ1/толуол; 5, Δ – ОКЛ1/ОК; 6, □ – ОКЛ1/ТМЛ;
 (б) 1, ■ – ГРЛ/КМФ, $C(HCl) = 3.0 \text{ моль/л}$; 2, ▲ – ЛНЛ/КМФ, $C(HCl) = 5.0 \text{ моль/л}$.
 $C(Fe)_{исх} = 0.01 \text{ моль/л}$; О:В = 1:1; $\tau = 5 \text{ мин}$, $T = 25^\circ \text{C}$

Как видно из рисунка, с ростом концентрации ВЖС в синергетических HES наблюдается снижение экстракционной способности при содержании спиртов более 3.5 моль/л [394]. При этом HES, не обладающие синергетическими свойствами, ведут себя подобно традиционному экстрагенту – ВЖС в инертном разбавителе, с ростом концентрации спирта экстракционная способность возрастает.

Методом молекулярного моделирования установлено [394], что в кетон-содержащих HES (с КМФ, НРРН) ВЖС выступают в качестве доноров водорода, в то время как в остальных изученных системах (с МТЛ, ТМЛ, ОК) – в качестве его акцептора. Таким образом, очевидно, что донорно-акцепторное взаимодействие такого типа между спиртом и кетоном обуславливает синергетический эффект при экстракции металлокомплексов подобными экстракционными смесями. Тем не менее отмечено, что рассчитанные значения энергий супрамолекулярного взаимодействия не всегда коррелируют с увеличением экстракционных свойств из-за невозможности учета вклада заместителей сложного строения в межмолекулярное взаимодействие.

В ИК-спектрах HES установлены сдвиги характерных полос поглощения карбонильной группы $C=O$ кетонов (КМФ, НРРН) с 1739 см^{-1} до 1741 см^{-1} , что свидетельствует об ее участии в образовании HES. Кроме того, образование HES подтверждает сдвиг ОН-группы ВЖС ~ 3385 и 3317 см^{-1} , вызванный смещением электронной плотности в сторону связи между водородом гидроксильной группы спирта и кислородом в молекуле кетона относительно исходных полос ОН (~ 3466 и 3419 см^{-1}) [392].

Для проверки возможности применения HES в качестве технологического экстрагента были получены данные по водной реэкстракции железа(III), а также изучена устойчивость HES при многократном повторе цикла «экстракция-реэкстракция» [392, 393].

Установлено, что процесс реэкстракции Fe(III) дистиллированной водой из HES на основе ОКЛ1 и ГРЛ/ЛНЛ+КМФ отличается достаточно быстрой кинетикой (1–2 мин) и высокой эффективностью ($\geq 99\%$) за одну ступень при О:В = 1:1 [392, 393].

Экстракционные свойства ОКЛ1-содержащих HES (за исключением ОКЛ1/ОК) при использовании в обороте для экстракции Fe(III) из кислого хлоридного раствора, содержащего 2 моль/л HCl и 1–2.3 моль/л CaCl₂, незначительно снижаются в первые 2–4 цикла, затем остаются постоянными (проведено 7 циклов). Такое снижение, вероятно, связано с абсорбцией воды экстрагентом, и практически не влияет на эффективность процесса. Согласно полученным данным [393], растворимость воды в изученных HES составляет ~3 об.%. В ИК-спектрах оборотных экстрагентов также не зафиксировано значительных изменений, за исключением появления пиков, которые можно отнести к растворенной H₂O (~3350 и 1651.07 см⁻¹).

Таким образом, установлено, что HES достаточно устойчивы и не теряют своих физико-химических свойств при длительном использовании в обороте.

В табл. 56 представлены результаты изучения времени расслаивания фаз для изученных HES.

Таблица 56. Время расслаивания HES на основе ОКЛ1 [393]

Состав HES (7:3)	Время расслаивания фаз, сек.
ОКЛ1/КМФ	60
ОКЛ1/НРРН	80
ОКЛ1/МТЛ	70
ОКЛ1/ОК	360
ОКЛ1/ТМЛ	310

Как видно из таблицы, минимальное время расслаивания установлено при использовании смеси ОКЛ1/КМФ, которая также показала лучшую экстракционную способность при экстракции железа(III), и была использована для укрупненных испытаний.

Лабораторная экстракционная установка состояла из двух смесительно-отстойных экстракторов SOLVEX 8.04, организованных для реализации метода поддерживаемой жидкостной мембраны (Supported liquid membrane, SLM). Объем каждой экстракционной ячейки составлял 50 мл, максимальная производительность 1 л/час. Исходный раствор содержал 0.01 г/л Fe, 0.75 моль/л CaCl₂ и 2 моль/л HCl; для реэкстракции использовали дистиллированную воду. Установка принципиально отличается от обычных экстракционных систем тем, что экстрагент вводится в систему только один раз перед запуском, а затем непрерывно циркулирует между двумя ячейками – экстракционной и реэкстракционной; рабочие водные растворы поступают в экстракторы с помощью перистальтических насосов, регулирующих скорости потоков. Насыщенный железом(III) после экстракции и отмытый после реэкстракции экстрагент перетекает между ячейками под действием гравитации и вакуума, создаваемого работающей мешалкой.

При оптимизация скорости подачи реагентов и вращения мешалок для установления стабильного гидродинамического режима определены оптимальные параметры процесса: скорость перемешивания 750–900 об./мин, отношение фаз О:В = (1.5–2.0):1; в таких условиях эффективность установки достигала 99%.

В результате испытаний с помощью 50 мл HES было обработано 825 мл исходного раствора. Установлено, что экстрагент HES не теряет своих свойств более 33 циклов «экстракции-реэкстракции». Общая потеря экстрагента не превысила 1 об.%. Скорость потоков в изученных пределах мало влияет на эффективность экстракции и реэкстракции HES, что свидетельствует об отсутствии влияния кинетических факторов и позволяет повысить производительность системы без потери эффективности. Показана возможность концентрирования железа(III) в реэкстракте путем изменения скоростей потоков без значительного снижения степени его извлечения.

Таким образом, гидрофобные эвтектические растворители на основе ВЖС являются эффективными экстрагентами, перспективными для дальнейшего изучения возможности их использования в химических и технологических процессах.

Перспективные экстракционные технологии железа(III)

Несмотря на обширные научные разработки, процессы с применением экстракции железа(III) ВЖС в промышленной практике пока не нашли применения. Тем не менее разработан и запатентован ряд технологий с использованием для этих целей экстрагентов на основе ВЖС, а также проведены испытания на технологическом сырье в укрупненных масштабах.

Одним из первых был запатентован экстракционный способ очистки от железа растворов солянокислотного выщелачивания фосфатных руд, получаемых в технологии производства H_3PO_4 [395–398], с помощью экстрагентов на основе ВЖС, а также кетонов или эфиров, содержащих от 5 до 18 атомов углерода в цепи [373]. По данному способу экстракцию железа(III) из фосфатно-хлоридных растворов, содержащих, в г/л: 2.5 Fe(III), 40–80 HCl и 100 H_3PO_4 , на высоком хлоридном фоне CaCl_2 и MgCl_2 , рекомендовано проводить в условиях избытка водной фазы (в 5–10 раз). В качестве экстрагентов рекомендованы ИАС, ОКЛ1 и ГКЛ1, а также 60–70 об.% ИАС в бензоле. Отмечено, что последняя смесь лучше экстрагирует железо(III) и хуже фосфорную кислоту. После экстракции рафинат направляют на получение очищенной H_3PO_4 , а экстракт – на промывку от P_2O_5 и водную реэкстракцию железа. Для промывки экстракта от фосфора используют оборотный раствор, представляющий собой часть железосодержащего реэкстракта; промывной раствор далее объединяют с исходным и возвращают на стадию экстракции. Использование железосодержащих растворов для удаления фосфора из экстракта снижает реэкстракцию железа из экстракта в процессе промывки. После экстракционной железоочистки может быть получена фосфорная кислота более высокого качества по разработанной и усовершенствованной теми же авторами технологии с применением экстракционных смесей, содержащих ВЖС [373, 395–398].

Авторами [381] запатентована экстракционная технология извлечения железа(III) с применением смеси, содержащей 40–55 об.% ВЖС C8–C16, например ИДС, с фосфорорганическими экстрагентами, включая ТБФ. Заявлена эффективная экстракция железа из растворов, содержащих ~10 г/л Fe(III), ≥ 0.5 моль/л

HCl и >3 моль/л Cl^- , селективная на фоне Zn, Cu, Mn, Co и Ni; Mo(VI) и V(V) соэкстрагируются с железом(III). Преимуществами экстрагентов такого состава отмечены легкость расслаивания фаз и возможность реэкстракции Fe(III) малым количеством воды или слабокислым раствором HCl (pH 0.8–7.0) с получением концентрированных реэкстрактов железа(III).

Процесс экстракционного получения ультрачистого железа с помощью ВЖС разработан и запатентован авторами работ [31, 339, 350, 351]. В частности, в [350] описана многостадийная схема получения высокочистого хлорида железа(III), включающая упаривание исходного технологического раствора FeCl_3 , содержащего примеси Ca, Na, Mg, V, Cr, Ni до содержания ~50% по хлориду железа(III). Это необходимо для получения продукционных растворов, содержащих 30–35% FeCl_3 , из которых методом пирогидролиза могут быть получены порошки особо чистого оксида железа.

Очищенные растворы железа(III) получают экстракцией железа ВЖС. В качестве экстрагента могут быть использованы спирты нормального строения, содержащие 6–10 атомов углерода в цепи, предпочтительно ОКЛ1. Экстрагент селективно извлекает FeCl_3 , оставляя примеси в рафинате. Для достижения глубокого извлечения железа(III) из раствора проводят последовательно несколько стадий упаривания-экстракции-реэкстракции на отдельных выпарных и экстракционных установках. Финальную реэкстракцию проводят чистой водой, промежуточные – смесью воды с конденсатом, полученным на соответствующих выпарных установках.

В зависимости от состава сырья и требований к продукту, проводят 2–3 стадии упаривания-экстракции-реэкстракции. Каждый экстракционный каскад должен включать не менее 15 ступеней: 9 для экстракции, 6 для реэкстракции. При высоком содержании примесей может быть введена промежуточная операция промывки экстракта водой, количество ступеней промывки (≥ 1) зависит от содержания примесей в исходном растворе. Продукционным раствором является реэкстракт первого экстракционного каскада, рафинат последнего каскада является сбросным. Промежуточные рафинаты возвращают на предыдущую стадию упаривания.

В случае, если исходный раствор содержит железо(II), предварительно проводят жидкофазное хлорирование в колонне и скруббере, куда подается Cl_2 , для перевода всего железа в форму FeCl_3 .

В патенте [351] предложены альтернативные варианты реализации описанной выше технологии, уточнен список предпочтительных экстрагентов – ОКЛ1, ОКЛ2, 2ЭГ, ДКЛ1 и их смеси. Исходный раствор может содержать 200–534 г/л FeCl_3 и 30–75 г/л HCl, и как минимум одну примесь из ряда: Al, Ca, Cu, Cr, Mg, Mn, Na, Ni, P, Si, Zn при общем содержании хлоридов примесных металлов 1.6–40.0 г/л. Раствор предварительно упаривают до содержания в нем хлоридов железа и примесных элементов ниже уровня начала кристаллизации солей в упаренных охлажденных растворах (650–805 г/л); упаренный раствор охлаждают до 18–45 °С и проводят экстракцию железа(III) последовательно в 2 стадии: на первом экстракционном каскаде используют 5–6 ступеней для экстракции при соотношении фаз О:В = (2.9–3.7):1 с получением в рафинате 286–330 г/л хлоридов железа и примесей, реэкстракцию ведут на 4–5 ступенях конденсатом от упаривания исходного раствора, содержащего 31.5–82.5 г/л HCl с получением

в реэкстракте 320–400 г/л FeCl_3 ; 15–60% рафината первой стадии объединяют с исходным раствором, подаваемым на первичное упаривание.

Полученный реэкстракт направляют на вторичное упаривание до содержания в нем хлоридов железа и примесных элементов 650–792 г/л, упаренный раствор охлаждают до 18–45 °С; экстракцию на втором каскаде осуществляют на 5–6 ступенях при соотношении органической и водной фаз $\text{O:B} = (2.8\text{--}3.7):1$ до содержания в рафинате хлоридов железа и примесных элементов 279–330 г/л, а реэкстракцию осуществляют на 4–5 ступенях конденсатом от вторичного упаривания с получением в реэкстракте продукционного раствора FeCl_3 , содержащего 354–402 г/л хлоридов; часть (70–75%) полученного рафината возвращают на стадию вторичного упаривания, объединяя с подаваемым туда раствором. С остатком рафината выводят накопившиеся примеси.

Согласно описанному изобретению [351], при реализации процесса по предложенной схеме извлечение железа(III) достигает 96–98% с получением очищенных продукционных растворов, содержащих 300 г/л FeCl_3 , пригодных для получения особо чистых порошков оксида железа методом пирогидролиза. Следует отметить, что данный метод позволяет регенерировать HCl и возвратить ее на стадию выщелачивания сырья.

В работах [31, 339, 399] приведены результаты испытаний данной технологии с получением особо чистого железа из магнетитовых концентратов заполярных месторождений (Оленегорский магнетитовый концентрат, Россия; концентрат Superlyng Андорийского месторождения, Норвегия).

При вскрытии, например, Оленегорского концентрата, получали хлоридный раствор состава, в г/л: 385 FeCl_3 , 0.133 Mn, 0.023 Ni, Ca 0.035, Al 0.133, Pb 0.005, Zn 0.065, Mg 0.130, Si 0.035, Cr 0.013, K 0.008, Na 0.0125, HCl 25. Из присутствующих в растворе выщелачивания примесей в заметной степени способен извлекаться только Zn ($D_{\text{Zn}} \sim 0.06\text{--}0.08$). Однако, за счет относительно низкого суммарного содержания примесей (>0.5 г/л) возможно достижение высоких коэффициентов разделения $\beta_{\text{Fe/Me}}$ (см. табл. 54) и получение высокочистых реэкстрактов [339]. Для удаления соэкстрагировавшихся примесей была оптимизирована операция промывки. Лучшие результаты были получены при промывке экстракта при $\text{O:B} = 10:1$ очищенным раствором FeCl_3 (чистым реэкстрактом). В этом случае содержание примесей уменьшилось в: 2.2 раза для Mg, 2 раза для Si, 12.8 раз для Ca, 1.8 раз для Cr, 7.2 раза для Mn, 5.2 раз для Zn.

На основании графического анализа изотерм экстракции ОКЛ1 и реэкстракции раствором 20 г/л HCl установлено, что для эффективного извлечения железа(III) требуется 4 ступени экстракции при $\text{O:B} = 4:1$ и 2 ступени реэкстракции при $\text{O:B} = 3:1$ [31]. В результате укрупненных лабораторных испытаний на каскаде экстракторов смесительно-отстойного типа (рис. 69) на пяти ступенях которого вели экстракцию железа(III) ОКЛ1 и на пяти – реэкстракцию, была достигнута степень очистки реэкстракта от примесей ~92–99% даже без дополнительной промывки экстракта.

Состав упаренного раствора выщелачивания Оленегорского концентрата, подаваемого на каскад, в г/л: 790 FeCl_3 , Mg 0.266, 0.266 Mn, Ca 0.070, Zn 0.13, Si 0.070, 0.045 Ni, Cr 0.025, Al 0.265, Pb 0.01, HCl 25. ($d \sim 1.5$ г/л). Температура процесса составляла 25–30 °С. Скорость подачи водной фазы – 200 мл/ч, скорость подачи органической фазы – 600 мл/ч, режим реэкстрак-

ции: соответственно 200 и 600 мл/ч. В рафинате был получен очищенный раствор 400–450 г/л FeCl_3 , который может быть без дополнительного концентрирования переработан на установке пирогидролита с получением порошков высокочистого оксидов железа, соответствующих основным требованиям по качеству к оксидам железа высокочистым для аккумуляторной промышленности и ферритам для телевидения. В табл. 57 представлены результаты экстракционной переработки растворов от выщелачивания концентрата Superlyng 32% HCl [31].

Таблица 57. Экстракции железа(III) ОКЛ1 из раствора выщелачивания концентрата Superlyng, месторождение Андория в 32%-ной HCl [31]. Экстракция при О:В = 1:3, реэкстракция при О:В = 1:1, $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$

Элемент \ Тип раствора	Исходный	Рафинат	Реэкстракт
	172.2	103.4	69.46
Zn	0.013	0.011	0.003
Mn	0.02	0.017	$<3 \cdot 10^{-4}$
Ni	0.01	0.007	0.003
Cu	0.002	0.0015	$<5 \cdot 10^{-4}$
Pb	0.006	0.003	0.003
Al	0.78	0.076	$<5 \cdot 10^{-4}$
Mg	0.024	0.023	$<2 \cdot 10^{-4}$
Cr	0.016	0.016	$<10^{-4}$
Ca	0.062	0.06	0.004
Si	0.06	0.057	0.003

В работе [383] описана экстракционная технология извлечения железа ВЖС с одновременным окислением железа(II) и отделением его от титана при переработке растворов солянокислотного выщелачивания ильменитовых концентратов Panzhuhua (Китай), содержащих ~20 г/л Fe, 60 г/л Ti и 7.64–9.35 моль/л HCl . Согласно схеме, на первой стадии проводят одновременное окисление Fe(II) до Fe(III) и экстракцию Fe(III) ОКЛ2. Окисление проводят путем барботирования кислорода в процессе перемешивания фаз; размер пузырьков определяется диаметром отверстий газораспределителя (3–4 мкм); экстракционное выведение Fe(III) в органическую фазу из зоны реакции интенсифицирует процесс окисления Fe(II) , и оно происходит значительно быстрее, чем без одновременной экстракции. При использовании высокоэффективного барботажного оборудования максимальная степень окисления (70.2%) и экстракция железа (69.1%) достигается при 35°C , О:В = 1:3 и 8.21 моль/л HCl за 30 мин. Повышение температуры и концентрации HCl интенсифицируют процесс. При кислотности раствора 9.35 моль/л HCl за указанное время достигается практически полное окисление Fe(II) (99.6%) при подаче кислорода со скоростью 1 л/мин.; степень извлечения железа(III) возрастала до 86.1%. Увеличение

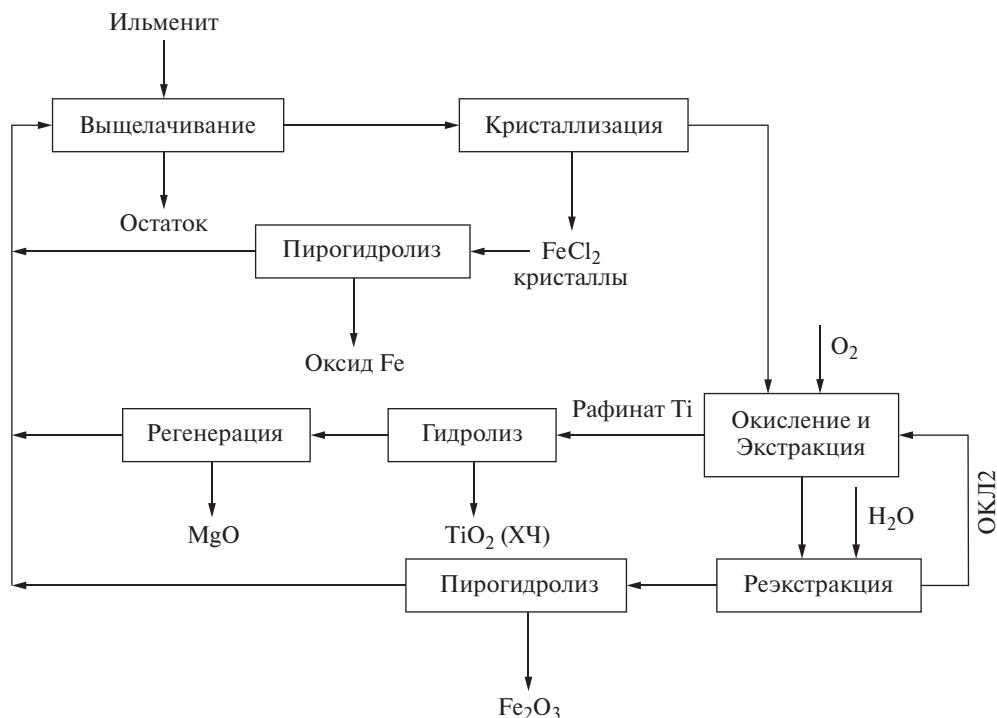


Рис. 94. Принципиальная технологическая схема гидрометаллургической переработки ильменитового концентрата с одновременным окислением и отделением железа от титана экстракцией ОКЛ2 [383]

О:В несколько затрудняет процесс окисления из-за проблем диффузии пузырьков газа O_2 к водной фазе в системе «вода в масле», образующейся при избытке органической фазы. Оптимальным соотношением фаз выбрано О:В = 1:3. Следует отметить, что при всех условиях эксперимента соэкстракции Ti(IV) не наблюдалось [383].

Для полного выделения железа и отделения его от титана предложено проводить несколько ступеней экстракции. Поскольку на первой стадии достигается практически полное окисление Fe(II) (99.6%), на последующих экстракционных ступенях барботаж не нужен. За 2 ступени противоточной экстракции удалось извлечь из раствора $\geq 99.6\%$ железа с полным отделением его от титана. Предлагаемая технологическая схема выделения железа может быть использована для модернизации процесса Altair по переработке ильменитового концентрата (рис. 94). Авторы отмечают, что имеются перспективы интенсификации процесса окисления при подборе подходящего катализатора [383].

Из растворов выщелачивания ильменита эффективно разделить железо(III) и титан возможно экстракцией ДКЛ1; при концентрации металлов в исходном растворе 27.1 г/л и 21.2 г/л соответственно извлечение Fe(III) достигает 97.3%, а Ti(IV) – 57.3%; последний отмывают из органической фазы 6 моль/л HCl, а железо(III) остается в экстракте [400].

В работе [401] для селективного выделения железа(III) из раствора солянокислого выщелачивания лопаритового концентрата, содержащего также титан,

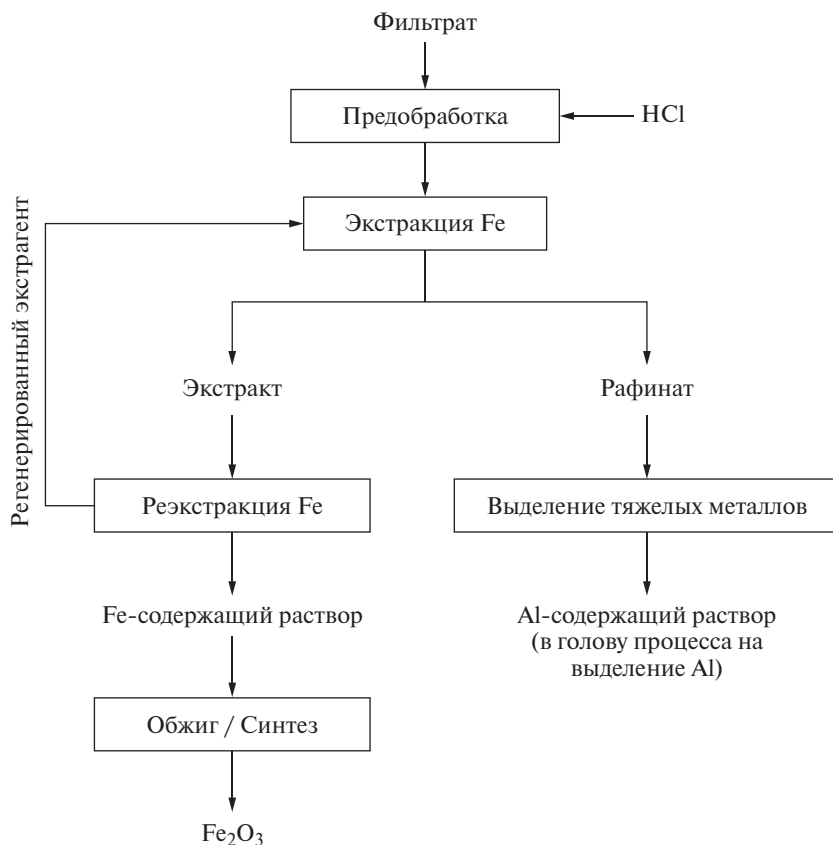


Рис. 95. Принципиальная схема экстракционной железоочистки ОКЛ2 сбросных растворов гидromеталлургической переработки угольной золы [376, 380]

ниобий, тантал и редкоземельные металлы, опробована экстракция ОКЛ1. Сообщается, что в этом случае концентрация железа в рафинате снижается в 800 раз по сравнению с исходным раствором.

В работе [376] предложен процесс железоочистки рафинатов после выделения алюминия и галлия из растворов выщелачивания угольной золы экстракцией 80 об.% ОКЛ2 в сульфированном керосине. Технология, разработанная Shenhua Zhungeer Energy and Resources Comprehensive Development Co., Ltd (Китай), включает солянокислотное выщелачивание золы с последующей сорбцией Ga, выделением Ca и кристаллизацией $AlCl_3$. В процессе сорбции галлия на ионите из раствора извлекается практически полностью Fe, Ga и некоторые тяжелые металлы при минимальном соизвлечении Al [376, 380]. После десорбции из раствора выделяют галлий; рафинат от выделения галлия содержит, в г/л: 91.53 Fe(II), 2.57 Al, 2.43 Ca, 0.91 Mn(II), 0.01 Zn, 0.01 Pb, 0.02 Cu(II), 0.268 Cl⁻; 1.5–2.5 моль/л HCl [376]. Утилизация данных растворов в настоящее время представляет проблему на производстве.

Для экстракции железа из этих растворов разработана и испытана в укрупненном лабораторном масштабе схема, представленная на рис. 95.

Установлено [376], что при многоступенчатой экстракции (5 ступеней) 80 об.% ОКЛ2 в сульфированном керосине в противоточном режиме из раствора, содержащего 4.5 моль/л HCl, при О:В = 2:1, T = 25 °C за 5 мин контакта фаз достигается извлечение более 99% Fe(III) с отделением от сопутствующих примесей; 6 ступеней реэкстракции в противоточном режиме достаточно для количественного извлечения железа (>99.9%) при использовании 0.1 моль/л HCl в качестве реэкстрагента с получением реэкстракта, содержащего 90.1 г/л Fe(III).

По другому варианту [380] для выделения железа(III) из растворов гидрохлоридной переработки угольной золы была предложена синергетическая смесь 35 об.% ОКЛ2 с 25 об.% ТБФ в сульфированном керосине. В результате пятиступенчатой экстракции в противоточном режиме из раствора, содержащего, в г/л: 102.61 Fe, 12.81 Al, 0.15 Zn, 0.03 Pb, 0.04 Cu, 0.002 Hg; 3.66 моль/л HCl, при О:В = 2:1, T = 25 °C за 5 мин контакта фаз достигается извлечение более 99.86% Fe(III) с отделением от сопутствующих примесей; 6 ступеней реэкстракции 0.1 моль/л HCl в противоточном режиме при О:В = 2.6:1 достаточно для количественного извлечения железа (>99.9%) из экстракта с получением в реэкстракте 91.52 г/л железа(III).

Результаты анализа реэкстрактов на примеси представлены в табл. 58.

Как видно из таблицы, в результате экстракционной железоочистки могут быть получены достаточно чистые концентрированные растворы FeCl₃. При этом селективность экстракции чистым ОКЛ несколько выше, чем синергетической смесью с ТБФ.

Таблица 58. Состав реэкстрактов от экстракционной железоочистки растворов гидрометаллургической переработки угольной золы [376, 380]

Элемент, об.% мг/л	Экстрагент	
	80 ОКЛ1	35 ОКЛ2+25 ТБФ
Fe	90410	91520
Al	0.46	7.2
Zn	5.24	1.05
Pb	0.08	2.48
Ni	0.31	–
Co	4.70	–
Mn	4.23	1.40
Na	–	11.3
K	1.2	17.0
Cu	0.02	–
Cr	0.80	–
Ca	3.77	11.0

В настоящее время разработан ряд экстракционных технологий очистки от железа хлоридных технологических растворов сложного солевого состава [355, 377]. В частности, способ очистки хлоридных растворов, образующихся в медно-

никелевом производстве, от железа(III) защищен патентом РФ [377]. Согласно способу, извлечение железа(III) проводят из раствора с концентрацией хлоридов ≥ 200 г/л Cl^- экстракционной смесью ВЖС, содержащих 8–12 атомов углерода в цепи, с алифатическими кетонами с числом атомов углерода 8–12; объемное соотношение компонентов смеси $[\text{ВЖС}]:[\text{кетон}] = 1:0.2\text{--}4.0$. Способ позволяет повысить степень очистки хлоридного раствора от железа до 99.9% и является более экологичным благодаря использованию нетоксичных компонентов экстракционных смесей.

Данная технология нами опробована для извлечения железа(III) из растворов, насыщенных хлоридами никеля и кобальта. По одному из вариантов для получения чистых солей из металлических отходов Ni и Co по способу [402] железоочистка может проводиться при повышенных температурах для предотвращения кристаллизации солевой матрицы. Нами получены данные по влиянию состава экстрагента на экстракцию железа(III) синергетическими смесями и их компонентами из высококонцентрированных солевых растворов при повышенной температуре (50 °C, рис. 96) [355].

Как видно из рисунка, с ростом концентрации хлорида синергетический эффект заметно снижается, поэтому для экстракции Fe(III) на высоком хлоридном фоне целесообразно использовать однокомпонентный экстрагент.

Кроме того, поскольку при нагревании растворимость ВЖС в водной фазе повышается, в условиях повышенной температуры предпочтительно использовать более высокомолекулярные экстрагенты с низкой растворимостью и более высокой температурой вспышки. Опробование синергетических экстрагентов на основе высокомолекулярных ВЖС C10–C12 и кетонов C10 показало возможность эффективного выделения железа(III) экстракционной смесью 20 об.% ДДКЛЗ в ДКН2 из высококонцентрированных растворов CoCl_2 (~180 г/л кобальта, 9.1 г/л Fe, 6 моль/л HCl), которые могут быть получены при гидрохлоридном вскрытии металлических Co отходов в присутствии FeCl_3 по способу [402]. Показано, что за две ступени экстракции при O:B = 1:1 в рафинате остается менее 0.001 г/л Fe (III); при этом в органическую фазу переходит всего 0.047 г/л кобальта (II). Таким образом, установлена возможность эффективного отделения железа(III) от макроконцен-

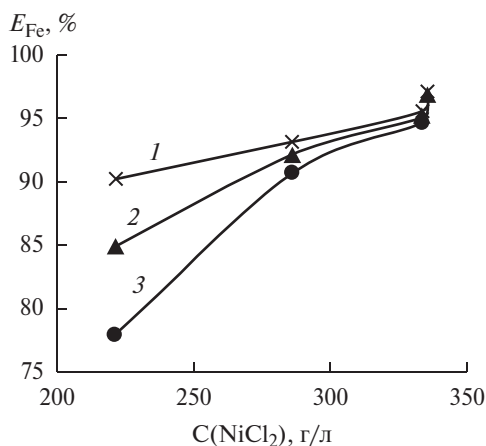


Рис. 96. Влияние состава экстрагента и концентрации NiCl_2 на экстракцию железа(III) из высококонцентрированных хлоридных растворов при повышенной температуре [355]: 1, × – смесь 50 об.% ОКЛ1 с 50 об.% ОКН2; 2, ▲ – ОКН2; 3, ● – ОКЛ1. $C(\text{Fe}) = 11.2$ г/л, $C(\text{HCl}) = 0.1$ моль/л; O:B = 1:1, $\tau = 5$ мин, $T = 50$ °C

траций кобальта(II) при использовании синергетической смеси ВЖС с кетоном с получением достаточно чистых растворов металлов [355].

В работах [369, 403] рассмотрена возможность использования ВЖС и их смесей с кетонами для извлечения железа(III) в гидрометаллургической солянокислотной технологии переработки низкосортного высококремнистого Североонежского боксита, содержащего, в масс. %: 49 Al_2O_3 ; 24.18 SiO_2 ; 5.56 Fe_2O_3 ; 2.94 TiO_2 ; 0.88 CaO ; 0.86 Cr_2O_3 [369].

Результаты экстракции железа(III) из раствора выщелачивания боксита ~6–7 моль/л HCl , содержащего, г/л: 8.9 Fe, 1.75 Al, 0.85 Ca, 0.08 Mg, неразбавленным ОКЛ1 и раствором 80 об.% ОКЛ1 в инертном алифатическом разбавителе Isopar L представлены в табл. 59.

Таблица 59. Сравнение экстракционной способности ОКЛ1 и его смеси с разбавителем Isopar L по отношению к железу(III) [353]. $\text{C}(\text{HCl})_{\text{водн}}$ 6 моль/л, $\text{O:B} = 1:1$, $\tau = 5$ мин, $T = 25^\circ\text{C}$

Экстрагент	Состав экстрагента	D_{Fe}	Коэффициент разделения элементов		
			$\beta_{\text{Fe/Al}}$	$\beta_{\text{Fe/Ca}}$	$\beta_{\text{Fe/Mg}}$
100% ОКЛ1	Чистый	0.84	58.07	15.06	1.85
	Насыщенный HCl	2.28	157.17	–	–
80 об.% ОКЛ1 в Isopar L	Чистый	1.07	73.87	24.93	2.36
	Насыщенный HCl	2.88	199.09	–	–

Как видно из таблицы, рационально использовать для извлечения железа(III) разбавленный ОКЛ1 из-за его более высокой экстракционной способности и селективности по отношению к основным примесям.

Путем графической обработки изотермы экстракции железа(III) 80 об.% ОКЛ1 в Isopar L установлено, что для эффективного извлечения Fe(III) необходимо 6 ступеней экстракции при $\text{O:B} = 1:1$, что связано со снижением концентрации HCl за счет ее соэкстракции с Fe(III), что ведет к уменьшению степени извлечения железа(III) на последующих ступенях. Предварительное насыщение экстрагента HCl позволяет несколько увеличить степень извлечения и селективность данного экстрагента (табл. 59).

Для извлечения железа(III) из растворов выщелачивания боксита также были опробованы синергетические смеси ВЖС С8–С10 с кетонами С8–С11 (табл. 60).

Таблица 60. Экстракция железа(III) из раствора выщелачивания боксита синергетическими смесями ВЖС С8–С10 с высокомолекулярными кетонами С8–С11 и их компонентами [369]. $\text{C}(\text{Fe})_{\text{исх}} = 9.7$ г/л, $\text{C}(\text{HCl}) = 6$ моль/л, $\text{O:B} = 1:3$, $\tau = 5$ мин, $T = 25^\circ\text{C}$

Экстрагент	Коэффициенты распределения железа(III), D_{Fe}	Степень извлечения железа(III), %
ОКН2	23.22	95.88
ННН2	3.70	78.76
УДКН2	0.93	48.35
ОКЛ1+ОКН2 (50/50 об.%)	95.94	98.97
ВЖС С0810+УДКН2 (70/20 об.%)	3.78	79.07

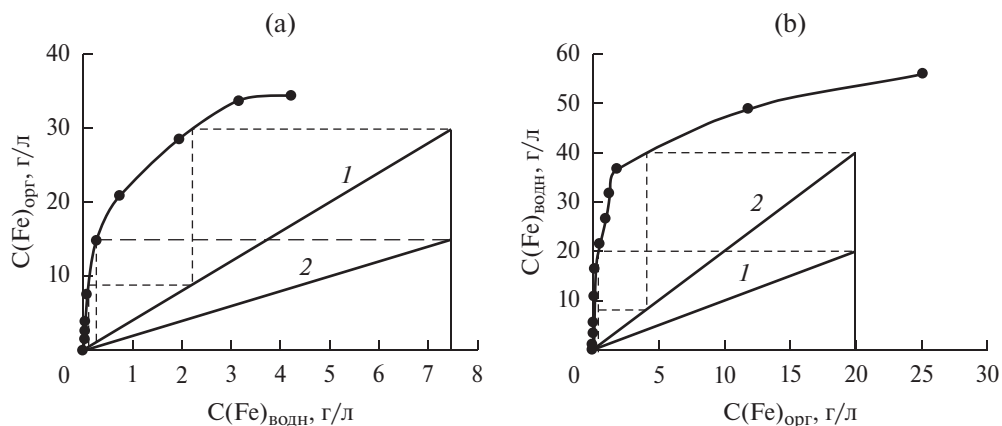


Рис. 97. Диаграммы МакКейба – Тилле (изотермы) экстракции (а) и реэкстракции (б) железа(III) экстракционной смесью, содержащей 70 об.% ВЖС 0810 и 30 об.% УДКН2, из раствора выщелачивания боксита [369]: рабочие линии, экстракция при О:В: 1 – 1:2, 2 – 1:4; реэкстракция при О:В: 1 – 1:1; 2 – 2:1. Состав исходного раствора, в г/л: 7.47 Fe, 1.7 Al, 0.35 Ca, 0.35 Cr; 6 моль/л HCl; реэкстрагент – 0.2 моль/л HCl

Как видно из таблицы, при использовании смеси 70 об.% ВЖС С0810 с УДКН2 наблюдается заметный синергетический эффект при экстракции Fe(III) из раствора выщелачивания, сравнимый с экстрагентами, содержащими менее высокомолекулярные компоненты. Поскольку в технологической практике использование ОКН2 не желательно из-за его относительно низкой температуры вспышки (51.67 °C), в укрупненных лабораторных испытаниях использовали экстракционную смесь, состоящую из более высокомолекулярных компонентов – 70 об.% технической смеси ВЖС С0810 (51.9% ОКЛ1 и 47.5% ДКЛ1) и 30 об.% УДКН2. Помимо прочего, такой состав снижает потери экстрагента за счет меньшей растворимости в водной фазе; технические ВЖС С0810 – коммерчески доступный и относительно недорогой реагент; УДКН2 также производится в промышленных масштабах для нужд косметической промышленности.

Графический анализ изотерм экстракции и реэкстракции железа(III) при использовании смеси 70 об.% ВЖС С0810 с УДКН2 показал (рис. 97), что количественное извлечение железа(III) возможно при О:В = 1:2 за 2 ступени и при О:В = 1:4 за 3 ступени. Из изотермы реэкстракции видно, что при концентрации железа(III) в органической фазе 20 г/л возможно его извлечение за одну ступень реэкстракции при О:В = 1:1 до остаточной концентрации 0.42 г/л. За две ступени реэкстракции при О:В = 2:1 происходит его удаление до концентрации 0.12 г/л, что дает возможность получения более концентрированного по железу реэкстракта.

Как было показано выше (рис. 89), соэкстракция основных примесей (Al, Ca, Cr) из раствора выщелачивания синергетической смесью не велика. Повысить чистоту получаемого реэкстракта FeCl₃ возможно путем промывки железосодержащего экстракта 7 моль/л HCl. Было установлено, что для эффективной отмывки примесей достаточно двух ступеней промывки при соотношении О:В = 5:1 [353, 369].

На основании полученных данных проведены испытания по экстракции железа(III) 70 об.% ВЖС С0810 с УДКН2 в непрерывном противоточном режиме на каскаде экстракторов конструкции и производства ИХТРЭМС (см. рис. 69). Лабораторный экстракционный каскад непрерывного действия состоял из 9 камер: 3 камеры экстракции, 2 камеры промывки и 4 камеры реэкстракции. Промывной раствор присоединялся к стадии экстракции. Соотношение органической и водной фаз на экстракции поддерживалось на уровне $O:B = 1:2.5$, на промывке $O:B = 5:1$, на реэкстракции $O:B = 5:1$. В качестве исходного раствора выступал солянокислый раствор выщелачивания боксита состава, г/л: 10.17 Fe, 2.36 Al, 0.43 Ca, 0.24 Cr 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 рис. 98. Составы рабочих растворов, полученных на экстракционном каскаде в процессе непрерывной работы, приведены в табл. 61.

Таблица 61. Состав растворов экстракционного каскада на испытаниях экстракции железа(III) синергетической смесью 70 об.% ВЖС С0810 с УДКН2 из раствора выщелачивания боксита [353]

Раствор	Концентрация металлов, С(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 табл. 61 данных видно, что экстракционным способом удастся снизить содержание железа(III) в исходном хлоридном растворе до 0.84 г/л, что соответствует извлечению 91.7%. Степень извлечения железа(III) можно повысить за счет снижения соотношения $O:B$ на стадии экстракции, однако это приведет к снижению его концентрации в органической фазе, а следовательно и в реэкстракте. К тому же нет необходимости количественного уда-

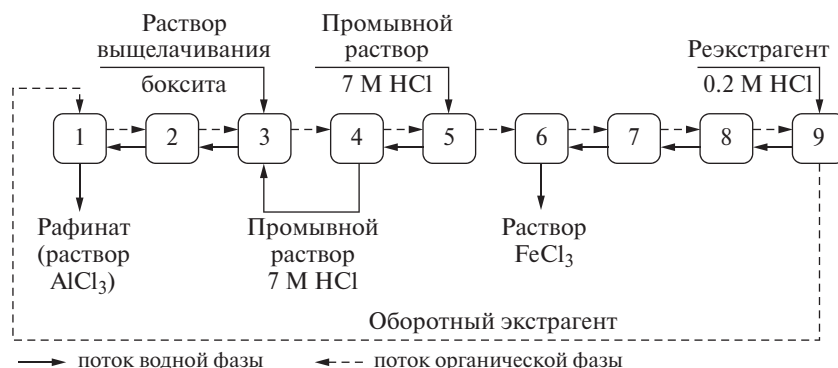


Рис. 98. Схема каскада экстракторов для извлечения железа(III) из солянокислого раствора выщелачивания боксита [353]

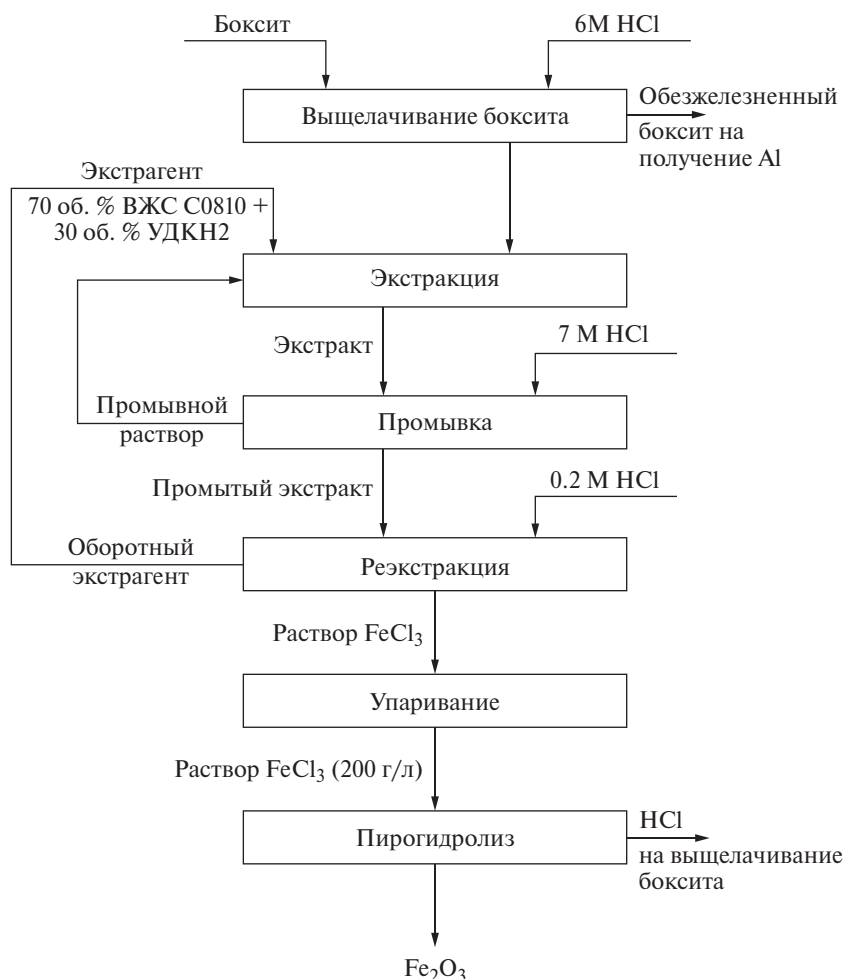


Рис. 99. Принципиальная схема экстракционного извлечения железа(III) из хлоридного раствора выщелачивания боксита [353]

ления Fe(III) из водной фазы, так как 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 пирогидроллиз 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. 99) [369].

Синергетический экстрагент того же состава опробован в укрупненном лабораторном масштабе для железоочистки хлоридных никелевых промрастворов АО «Кольская ГМК».

В частности, в последние годы на комбинате «Североникель» АО «Кольская ГМК» был организован перевод схемы производства катодного никеля на электроэкстракцию, при которой в качестве источника никеля применяется никелевый порошок трубчатых печей (НПТП); НПТП получают посредством

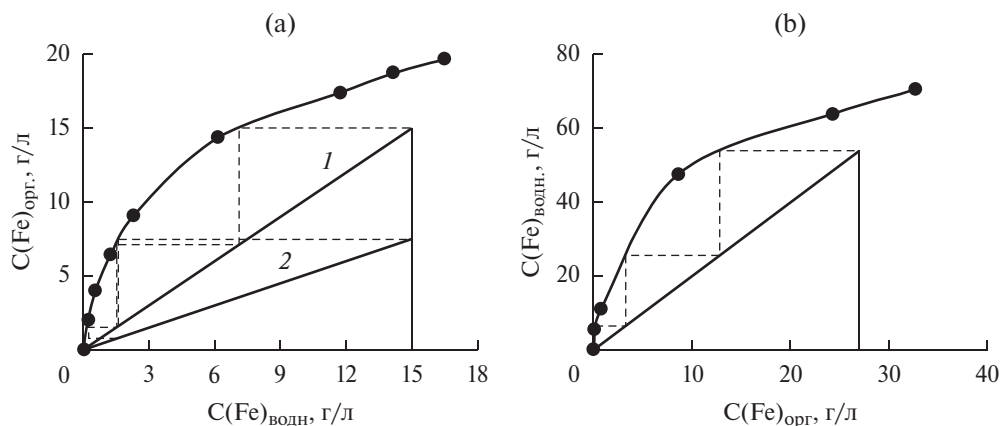


Рис. 100. Диаграммы МакКейба – Тилле (изотермы) экстракции (а) и реэкстракции (б) железа(III) экстракционной смесью, содержащей 70 об.% ВЖС 0810 и 30 об.% УДКН2 из раствора выщелачивания боксита [369]. Состав исходного раствора, в г/л: 15.0 Fe, 190.0 Ni; 0.5 моль/л HCl. Реэкстрагент – 0.2 моль/л HCl; рабочие линии, экстракция при О:В: 1 – 1:1, 2 – 2:1; реэкстракция при О:В: 2:1; $C(\text{Fe})_{\text{орг}} = 27.0$ г/л [353]

окислительного обжига никелевого флотоконцентрата в печах кипящего слоя и восстановительного обжига в трубчатых вращающихся печах [404]. Согласно схеме хлорной технологии, разработанной для комбината, более 2000 т НПТП ежемесячно поступает на гидрохлоридное растворение [405]. При переходе на гидрохлоридную технологию переработки НПТП в АО «Кольская ГМК» стали получать концентрированные хлоридные растворы, гидролитическая железоочистка которых затруднена [406]. Поэтому была разработана и опробована экстракционная технология железоочистки.

Графический анализ изотермы экстракции железа(III) смесью 70 об.% ВЖС С0810 с УДКН2 из раствора гидрохлоридного выщелачивания НПТП, содержащего 15 г/л Fe(III), 190 г/л Ni и 0.5 моль/л HCl, показал, что практически количественное извлечение железа(III) возможно при О:В = 1:1 за 4 ступени и при О:В = 2:1 за 2 ступени (рис. 100).

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 FeCl₃ с концентрацией Fe(III) 80 г/л при различном соотношении О:В (табл. 62). При использовании соляной кислоты в качестве промывного раствора степень отмывки от никеля составляет не менее 99% при любом соотношении фаз 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%.

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 (рис. 100), что возможно достичь количественного

удаления железа из органической фазы, содержащей 27 г/л Fe(III), за 4 ступени при соотношении О:В = 2:1.

Таблица 62. Промывка железосодержащего экстракта 70 об.% ВЖС 0810 и 30 об.% УДКН2 от никеля [369]. Содержание металлов в экстракте, в г/л: 11.95 Fe(III), 6.75 Ni

Промывной раствор	С _{режстр.} моль/л	О: В	Извлечение в промыв- ной раствор, %		С(Ме) _{орг} г/л	
			Fe	Ni	Fe	Ni
HCl	7.0	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	8.0	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
FeCl ₃	1.5 (80 г/л Fe)	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

На основании полученных данных проведены укрупненные лабораторные испытания на каскаде лабораторных экстракторов (см. рис. 69). Каскад включал 3 ступени экстракции, 3 промывки и 3 реэкстракции (рис. 101) со скоростью подачи реагентов, мл/мин: исходный раствор – 8, экстрагент – 10, промывной раствор – 1, реэкстрагент – 1.3. Для промывки экстрагента от цветных металлов использовали раствор хлорного железа с концентрацией 80 г/л 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, так как при дальнейшей переработке никелевого рафината избыток HCl необходимо нейтрализовать. В качестве реэкстрагента применялась под-

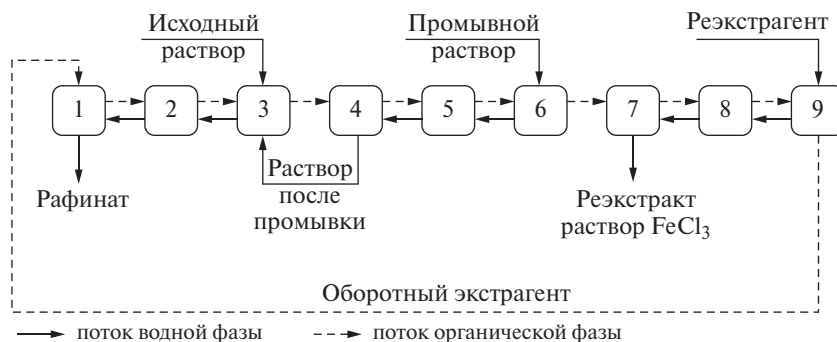


Рис. 101. Схема каскада экстракторов для извлечения железа(III) из раствора выщелачивания НППП солянокислым экстрактом на основе смеси 70% ВЖС С0810 и 30% УДКН2 [353]

кисленая вода с концентрацией HCl 0.2 моль/л. Состав исходного раствора, г/л: 189.0 Ni, 15.45 Fe, 3.02 Co, 0.14 Cu.

В табл. 63 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 (~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 промывной раствор произошло увеличение его концентрации в исходном растворе, что может быть одним из факторов, способствовавших снижению степени извлечения железа в органическую фазу [374].

Таблица 63. Распределение железа(III) и никеля по ступеням каскада на испытаниях экстракции железа(III) синергетической смесью 70 об.% ВЖС C0810 с УДКН2 из раствора выщелачивания НППП [353]

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

В ходе испытаний получен реэкстракт в виде раствора хлорного железа состава, г/л: 69.6 Fe, <0.001 Ni, <0.001 Co, 0.006 Cu. Таким образом, синергетическая

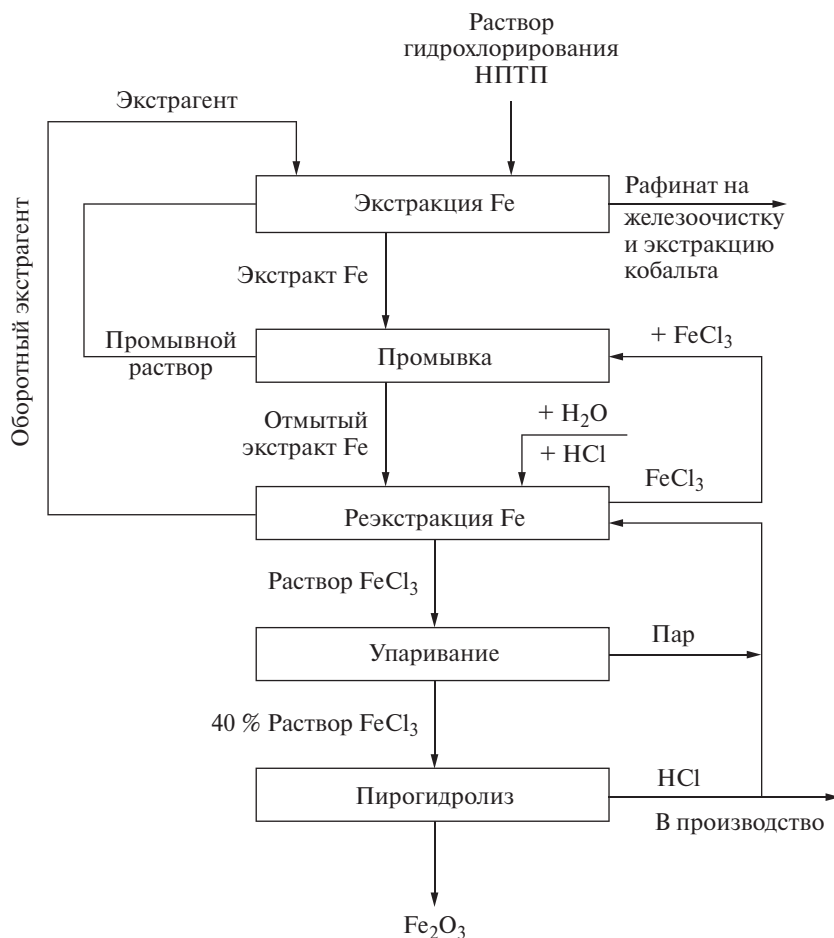


Рис. 102. Технологическая схема экстракции Fe(III) смесью 70 об.% ВЖС C0810 с 30 об.% УДКН2 из раствора гидрохлорирования НПТП [353]

смесь 70 об.% ВЖС C0810 с УДКН2 показала свою эффективность и селективность как экстрагент для извлечения железа(III) из хлоридного никелевого раствора [374, 377, 407].

На основании полученных результатов разработана принципиальная схема очистки от Fe(III) хлоридных никелевых растворов выщелачивания НПТП с получением оксида железа и регенерацией HCl (рис. 102) [353].

Помимо процессов выделения и очистки от железа(III), ВЖС, точнее, кислые экстракты на их основе, могут быть использованы в качестве выщелачивающего агента для выделения железа в сольвометаллургических процессах [408]. В частности, переработка титаномагнетитового сырья ОКЛ1, насыщенным соляной кислотой, позволяет разделить титан, ванадий и железо за одну операцию – титан и кремний остаются в твердой фазе, ванадий и железо(II) переходит в рафинат, а железо(III) – в октанольный экстракт (рис. 103). Предложенный способ по сравнению с солянокислотной переработкой титаномагнетита, позволяет интенсифицировать его разложение и повышает селективность процесса [409].

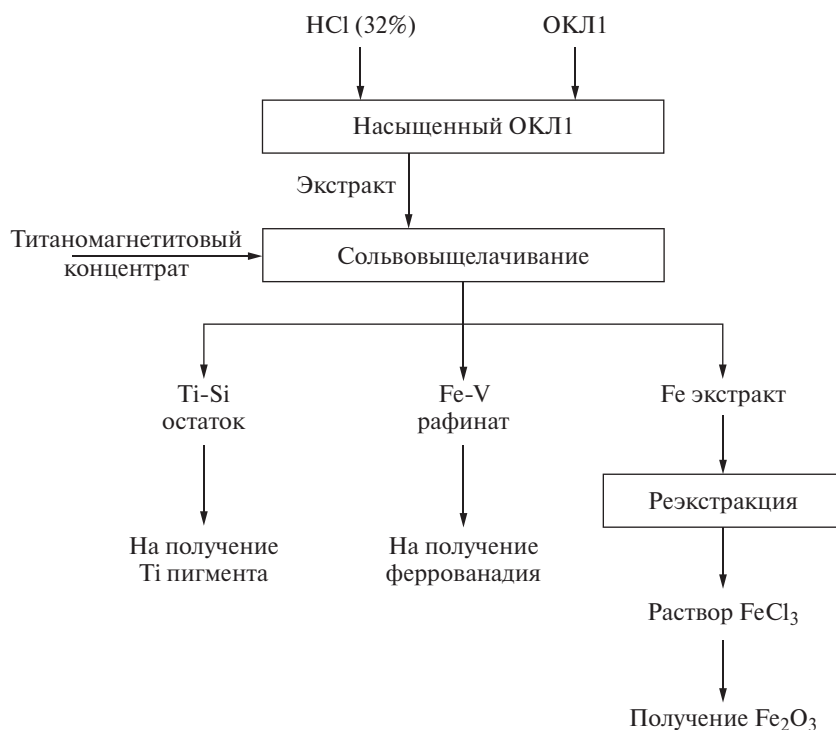


Рис. 103. Принципиальная технологическая схема переработки титаномагнетитового концентрата ОКЛ1, насыщенным HCl

Более эффективное выщелачивающее действие неводного растворителя при переработке феррита цинка, являющегося побочным продуктом при производстве цветных металлов, по сравнению с водными растворами соляной кислоты показано в работе [410]. В качестве неводного растворителя использовали изопропиловый спирт (ИПС), содержащий соляную кислоту. В результате термодинамических расчетов установлено, что предлагаемый сольвометаллургический способ потребляет на 15% меньше энергии, чем традиционный гидрометаллургический метод. Более эффективное выщелачивающее действие ИПС авторы объясняют более низкой диэлектрической проницаемостью спирта, что увеличивает сродство хлорид-анионов к катионам цинка и железа при выщелачивании. Для ферроникеля, получаемого при восстановительной плавке окисленных никелевых руд, показано, что разложение спиртовым экстрактом, на основе ВЖС С0810, содержащем 1.5 моль/л HCl, обеспечивает практически полное разложение ферроникеля с селективным выделением железа в органическую фазу и концентрированием никеля в водной. За одну ступень выщелачивания при Т:Ж = 1:30, 50 °С и продолжительности процесса 1.5–2 часа в неводный растворитель извлекается 98% железа, в водном рафинате остается 96% никеля, степень сокращения остатка при этом составляет 97%. Отличительной особенностью растворения ферроникеля в среде неводного растворителя является то, что в процессе растворения железа одновременно происходит окисление Fe(II) в экстрагируемую формы Fe(III) и экстракция ее в органическую фазу [411, 412].

Преимущества неводного выщелачивания по сравнению с гидрометаллургическим процессом выявлены также при переработке железосодержащих отходов производства цветных металлов на примере кубового остатка дожигания производства карбонильного никеля, представленного смесью оксида железа(III) и феррита никеля. Установлено, что замена среды протекания реакции разложения с водной на неводную приводит к снижению температуры и продолжительности процесса выщелачивания. Так, при сольвовыщелачивании остатков дожигания экстрагентом на основе ВЖС С0810, насыщенным HCl, возможно перевести железо в жидкую фазу на 97% (табл. 64). Следует отметить, что аналогичная степень извлечения железа может быть достигнута при вскрытии остатков дожигания только концентрированными растворами HCl (7.7 моль/л) при повышенной температуре (70 °C) [378].

Таблица 64. Влияние концентрации HCl в органической фазе на распределение железа при сольвовыщелачивании кубового остатка дожигания производства карбонильного никеля ВЖС С0810. Т:Ж = 1:30, τ = 2 ч, T = 50 °C

C(HCl) _{орг} , моль/л	Распределение железа по фазам, г/л		Степень извлечения железа, %
	Органическая фаза	Водная фаза	
2.0	13.96	9.77	82.5
3.1	15.35	3.77	97.0

Предложенные способы по сравнению с традиционной солянокислотной переработкой изученных продуктов, позволяет существенно сократить энергозатраты за счет снижения температуры и продолжительности процесса при одновременном повышении его селективности. Замкнутый цикл сольвопереработки сырья с использованием менее опасных химикатов позволяет избежать выбросов токсичных или горючих газов, сократить расход кислот и щелочей и ограничить образование сточных вод [413].

Глава 7

Экстракция протактиния одноатомными ВЖС и смесями на их основе

Протактиний является одним из наиболее редких и трудно извлекаемых элементов, встречающихся в природе. Распространенность в природе его естественного изотопа ^{231}Pa с периодом полураспада $t_{1/2} = 32530 \pm 250$ лет составляет порядка $0.87 \cdot 10^{-6}$ ppm [414]. С технологической точки зрения больший интерес представляет искусственный, относительно короткоживущий ($t_{1/2} = 26.95 \pm 0.06$ дней) изотоп ^{233}Pa , являющийся продуктом распада ^{234}Th и источником получения делящегося ^{233}U в ториевом цикле [414]. Для выделения и очистки последнего от продуктов распада при переработке отработанного ядерного топлива одним из наиболее удобных является метод жидкостной экстракции, в частности, его реализация в виде экстракционной хроматографии, предоставляющей широкие возможности для дистанционного управления процессом, что необходимо при работе с радиоактивными материалами. На основе изучения экстракции ^{233}Pa , получен большой объем данных по химии протактиния [414–416].

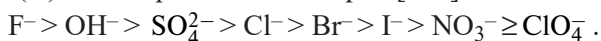
Ионное состояние протактиния в растворах

В водных растворах установлено существование Pa(IV) и Pa(V) , преобладающей формой является последняя. Обе формы в водных растворах не образуют простых катионов и сильно склонны к гидролизу, образованию полимерных форм и адсорбции на любых доступных поверхностях [414].

При относительно высоких концентрациях ^{233}Pa ($\sim 10^{-4}$ моль/л) в присутствии кислот, не являющихся сильными комплексообразователями, растворы неустойчивы во времени из-за его гидролиза с образованием различных оксо- и гидроксо-форм; при достаточно высокой концентрации минеральных кислот гидролиз может быть обратим. Но при низкой кислотности происходит необратимая конденсация в неэкстрагируемые полиядерные соединения (так называемое «старение растворов»), что приводит к невоспроизводимости результатов экстракции протактиния. Более устойчивые результаты получены при извлечении ^{233}Pa из растворов H_2SO_4 и HCl . Тем не менее достаточно кислых растворах HCl наблюдалась конденсация при длительном стоянии [415]. Установлено, что гидролизу не препятствуют концентрации кислот менее, в моль/л: 1.0 HCl , 0.5 HNO_3 , 0.01 H_2SO_4 и 0.01 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Осаждение гидратированных оксидов зависит от условий и времени выдержки растворов, и преимущественно происходит при $\text{pH} \sim 5-6$ [414].

Органические растворы ^{233}Pa (спиртовые экстракты) более устойчивы, чем водные (минимум в течение суток) [137].

Стабильные комплексы с протактинием образуют F^- , оксалат- или роданид-ионы. Анионы минеральных кислот по комплексообразующей способности по отношению к Pa(V) можно расположить в ряд [414]:



Хотя азотная кислота является относительно слабым комплексообразователем, при концентрациях $\text{Pa(V)} \leq 10^{-5}$ моль/л и >1 моль/л HNO_3 растворы являются достаточно стабильными. В таких растворах образуются мономерные гидроксо-нитратные комплексы типа $[\text{Pa(OH)}_n(\text{NO}_3)_m]^{5-n-m}$, где $n \geq 2$ и $m \leq 4$; переход от катионных к анионным формам происходит при 4–5 моль/л HNO_3 [414].

Солянокислые растворы с относительно высокими концентрациями Pa(V) ($\geq 10^{-3}$ моль/л) не устойчивы во времени, хотя полное осаждение гидроксидов может занимать несколько недель. Индикаторные количества протактиния ($\sim 10^{-5}$ – 10^{-4} моль/л) образуют мономерные хлорокомплексы с общей формулой $\text{Pa(OH)}_n\text{Cl}_m^{5-n-m}$; при кислотности менее 3 моль/л HCl преобладают катионные формы типа PaOONHCl^+ . При более высоких концентрациях HCl могут образовываться одно- и более зарядные анионные гидроксо- и оксокомплексы; на основе анализа распределения электронной плотности установлено наиболее вероятное образование $[\text{PaOCl}_5]^{2-}$ и галогенидных комплексов с координационным числом выше 6 – PaCl_6^- [414, 416, 417]. По некоторым данным, хлоридные комплексы протактиния устойчивы при концентрациях $\text{HCl} > 10$ моль/л [418].

В растворах H_2SO_4 , как и HF , протактиний образует преимущественно стабильные катионные комплексы. Растворы протактиния в серной и плавиковой кислотах устойчивы даже при его граммовых содержаниях в диапазоне кислотности: 1.0–2.5 моль/л H_2SO_4 (растворимость до 90 г/л ^{231}Pa); 0.05–20 моль/л HF (3.9 и ≥ 200 г/л ^{231}Pa соответственно) [414].

Экстракция протактиния из растворов минеральных кислот

Согласно ионному состоянию, протактиний способен хорошо извлекаться ВЖС из достаточно концентрированных растворов HCl и HNO_3 [136, 137, 419]. Кинетика экстракции быстрая, по некоторым данным не превышает 1 минуты (для ОКЛ1) [420].

В 1950-х гг. для этих целей были предложены вторичные спирты C_7 – C_9 с углеводородным радикалами разветвленного строения – ДИПКЛ и ДИБКЛ; отмечено, что экстракционная способность снижается с ростом длины цепи незначительно (при экстракции из HNO_3) и возрастает при переходе от азотно- к солянокислым средам [136].

В [137, 416] изучалась экстракция индикаторных количеств (10^{-10} – 10^{-4} моль/л) Pa(V) ДИПКЛ и ДИБКЛ из растворов галогенводородных кислот. Установлено, что экстракция ^{233}Pa ДИПКЛ из хлоридных растворов протекает легче, чем из бромидных; с ростом кислотности $[\text{H}^+]$ и концентрации лигандов $[\text{Cl}^-]$ и $[\text{Br}^-]$ коэффициенты распределения заметно возрастают (рис. 104, 105). В [415] отмечено, что повышение концентрации высаливателя эффективно увеличивает экстракцию протактиния только из достаточно кислых растворов (>1 моль/л); извлечение ^{233}Pa ВЖС более эффективно из солянокислых растворов, чем из азотнокислых и растворов HBr .

Экстракция ДИБКЛ из свежеприготовленных солянокислых растворов (3–7 моль/л HCl) не зависит от концентрации протактиния(V) в пределах 10^{-15} – 10^{-4} моль/л, возрастает с ростом кислотности водной фазы и наиболее эффективна при концентрациях $\text{HCl} > 5$ моль/л, где значения коэффициентов распределения металла достигают 10^2 – 10^4 (рис. 106) [415, 416].

Аналогичные данные получены в работе [421], где отмечена сходная с ДИБКЛ экстракционная способность 2ЭГ и ОКЛ1, выделены участки сла-

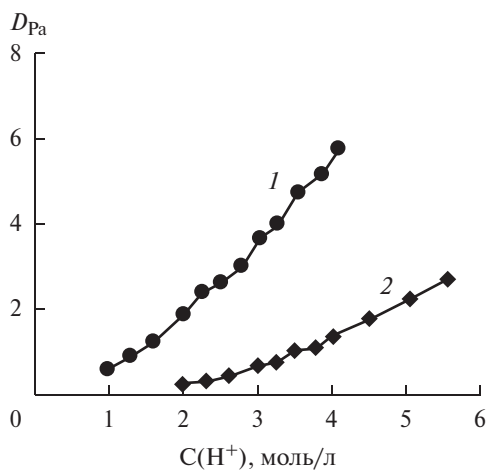


Рис. 104. Влияние концентрации H^+ на экстракцию ^{233}Pa ДИПКЛ из растворов HCl и HBr при постоянном ионном фоне (из данных [137]): 1, ● – 4 моль/л $[Cl^-]$ (HCl+NaCl), 2, ◆ – 6 моль/л $[Br^-]$ (HBr + NaBr). O:B = 1:1, τ = 10 мин, T = 14–18 °C

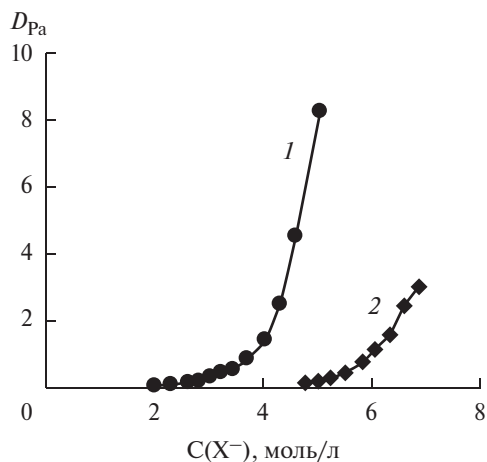


Рис. 105. Влияние концентрации $[Cl^-]$ и $[Br^-]$ на экстракцию протактиния(V) ДИПКЛ при постоянных концентрациях $[H^+]$ (из данных [137]): 1, ● – 2.0 моль/л HCl; 2, ◆ – 4.5 моль/л HBr. O:B = 1:1, τ = 10 мин, T = 14–18 °C

бой экстракции протактиния ($D_{Pa} < 1$ при < 4 моль/л HCl), возрастающей (4–6 моль/л HCl) и количественного извлечения (> 6 моль/л HCl, $a_{HCl} > 25.8$), что объясняется увеличением содержания хорошо экстрагируемой формы $PaCl_6^-$. Подобные результаты получены и при экстракции протактиния(V) из азотнокислых растворов этими ВЖС [421, 422], коэффициенты распределения также возрастают с увеличением кислотности водной фазы (рис. 107). Максимальная экстракция протактиния(V) наблюдалась при концентрациях $HNO_3 > 6$ моль/л ($a_{HNO_3} > 9.6$).

Из рис. 106 и 107 видно, что строение углеводородного радикала ВЖС незначительно влияет на экстракцию; в целом, спирты разветвленного строения

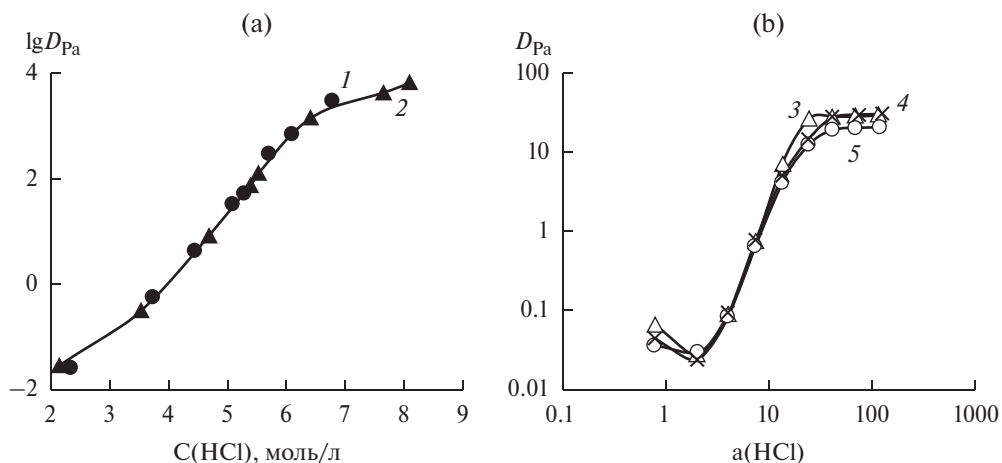


Рис. 106. Влияние концентрации (а) /активности (б) HCl на коэффициенты распределения ^{233}Pa при экстракции ДИБКЛ из солянокислых растворов [415,416]: (а) – 100 об.% ДИБКЛ при $C(\text{Pa})$, в моль/л: 1, ● – 10^{-4} – 10^{-10} ; 2, ▲ – 10^{-10} – 10^{-15} ; (б) – 2.5 моль/л ДИБКЛ, ОКЛ1 или 2ЭГ в додекане: 3, Δ – ДИБКЛ, 4, × – 2ЭГ, 5, ○ – ОКЛ1; O:B = 1:1, τ = 1 ч. [421]

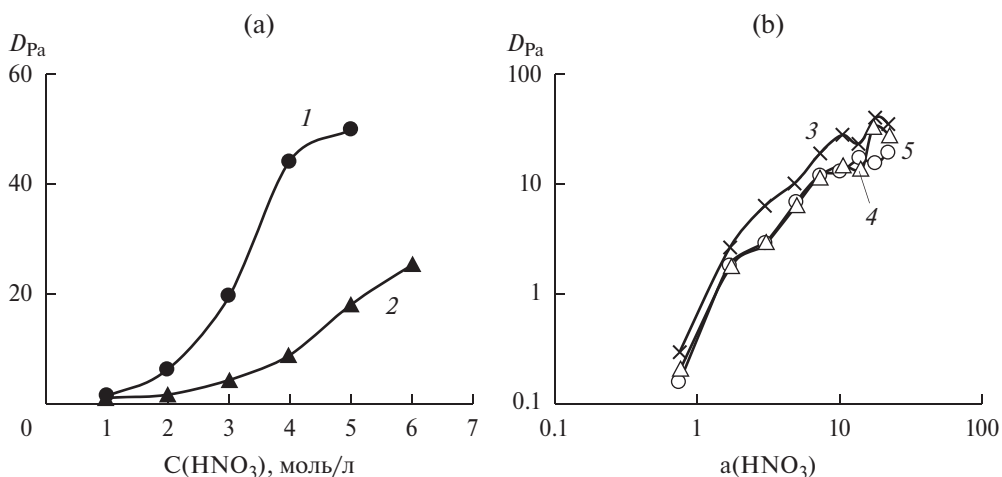


Рис. 107. Влияние концентрации (а) и активности (б) HNO_3 на экстракцию ^{233}Pa растворами ВЖС в н-додекане [421, 422]: (а) – ДИБКЛ: 1, ● – 100 об.%; 2, ▲ – 40 об.%; O:B = 1:1, T = 25 °C; (б) – 2.5 моль/л ДИБКЛ, ОКЛ1 или 2ЭГ в додекане: 3, × – 2ЭГ, 4, Δ – ДИБКЛ, 5, ○ – ОКЛ1; O:B = 1:1, τ = 1 ч

проявляют несколько более высокую экстракционную способность по отношению к протактинию(V), чем линейного.

При анализе влияния ряда факторов на процесс экстракции ^{233}Pa ДИБКЛ методом полнофакторного планирования эксперимента было установлено, что эффективность извлечения из солянокислых растворов определяется кислотностью водной фазы, в то время как для азотнокислых сред наиболее значима концентрация ДИБКЛ в органической фазе [423].

На рис. 108 представлены данные по влиянию концентрации 2ЭГ в органической фазе на коэффициенты распределения протактиния(V) при экстракции

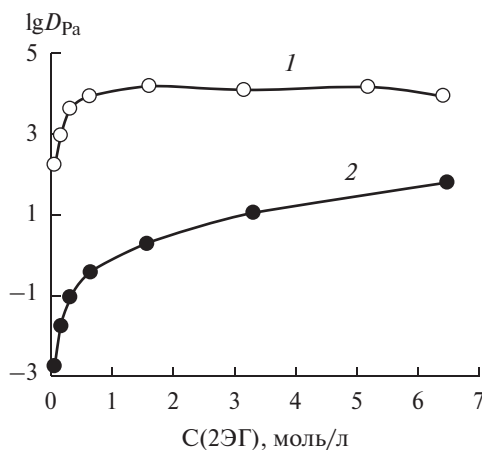


Рис. 108. Влияние концентрации 2ЭГ в петролейном эфире на экстракцию протактиния(V) из солянокислых растворов (из данных [22]): 1, $\circ$ – 11.7 моль/л HCl; 2, $\bullet$ – 5.0 моль/л HCl. O:B = 1:1, τ = 10 мин

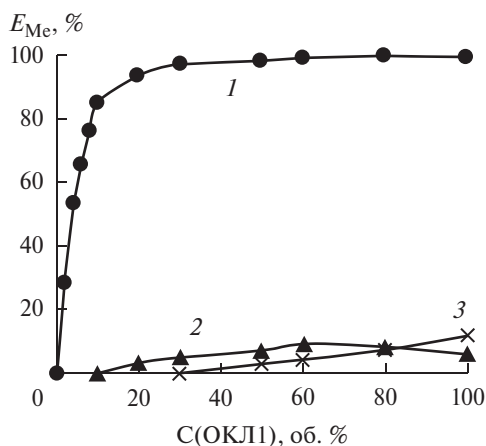


Рис. 109. Влияние концентрации ОКЛ1 в додекане на степень извлечения Pa, Nb и Ru из 7 моль/л HNO_3 [420]: 1, $\bullet$ – Pa; 2, $\blacktriangle$ – Nb; 3, $\times$ – Ru. O:B = 1:1, τ = 20 мин, T = 21 °C

из HCl различной концентрации (5 и 11.7 моль/л HCl) [22].

Как видно из рисунка, коэффициенты распределения Pa из концентрированных растворов HCl достигают значений 10^3 – 10^4 при экстракции даже разбавленным 2ЭГ (10–20 об%).

В азотнокислых средах ход кривых зависимости экстракции от концентрации ВЖС (ОКЛ1) при экстракции из 7 моль/л HNO_3 сохраняется (рис. 109) [420].

Из рисунка очевидно, что для экстракции протактиния(V) предпочтительно использовать разбавленный ОКЛ1, который, помимо прочего, отличается большей селективностью к примесям.

Из билогарифмической зависимости коэффициентов распределения от концентрации ВЖС определен состав экстрагируемых комплексов Pa(V) [415,

416, 420–422]. Установлено, что при экстракции из растворов HNO_3 протактиний переходит в органическую фазу в виде гидратированного аниона $[\text{Pa}(\text{OH})_n(\text{NO}_3)_m]^-$ ($m+n = 6$, $n \geq 1$), сольватированного 1–2 протонированными молекулами спирта (ДИБКЛ, ОКЛ1). Из солянокислых растворов Pa в органическую фазу извлекается в зависимости от концентрации HCl в виде анионов $\text{PaO}_2\text{Cl}_2^-$ (< 3 моль/л HCl), PaOCl_4^- (3–6 моль/л HCl) или PaCl_6^- (> 7 моль/л), сольватированных двумя молекулами ДИБКЛ [415]. При индикаторных концентрациях Pa ($\sim 10^{-5}$ моль/л) не обнаружены процессы его ассоциации или диссоциации в фазе экстрагента [416].

Из сернокислых растворов протактиний(V) ВЖС экстрагируется слабо, по данным [136] не более $\sim 30\%$ из 7–8 моль/л H_2SO_4 (табл. 65); в [137] установлено, что в зависимости от кислотности, экстракция ^{233}Pa ДИПКЛ проходит через максимум, но коэффициенты распределения не превышают единицу в широкой области концентраций H_2SO_4 . Как видно из данных табл. 65, добавка 1.2–2.4 моль/л HCl к сернокислым растворам заметно повышает степень извлечения протактиния(V).

Таблица 65. Влияние концентрации HCl на экстракцию ^{233}Pa ДИБКЛ из сернокислых растворов [136]. О:В = 1:1, $\tau = 15$ мин

$\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4)$	2.0		3.1	4.0	5.0	7.0		8.0	8.8
$\text{C}(\text{HCl})$	–	2.4	–	2.4	–	–	1.2	2.4	–
$E_{\text{Pa}}, \%$	0	30.4	0	91.0	2.8	28.2	67.3	94.5	27.7

В работе [424] отмечена достаточно высокая устойчивость сульфатных растворов протактиния к гидролизу, особенно при высоких концентрациях сульфатов, что позволяет использовать их для хранения радиоактивных меток в аналитической химии. Кроме того, из-за устойчивости сульфатных комплексов ^{233}Pa сернокислые растворы сульфата натрия или аммония рекомендованы для его реэкстракции из фазы ДИБКЛ.

Фторидные комплексы PaF_7^{2-} практически не извлекаются органическими экстрагентами [415, 421]. Например, добавка более 10^{-3} моль/л HF в хлоридные растворы резко подавляет экстракцию ^{233}Pa ДИПКЛ, но в то же время улучшает экстракцию ниобия и тантала, которые хорошо извлекаются ВЖС в виде фторидных комплексов (см. гл. 3), что позволяет отделить протактиний от матрицы носителя [137]. Фторидные растворы, наряду с оксалатными, могут быть использованы для реэкстракции протактиния из органической фазы [419, 421].

Отделение протактиния от сопутствующих примесей

Одной из основных проблем, решаемых экстракционным способом в случае протактиния, является его отделение от матрицы сложного состава – продуктов радиоактивного распада, носителей и др.: Th, U, Nb, Ta, Ti, Mn, Zr, Ce, La, Ca, Al и др. [137, 414, 425]. При этом содержание примесей в растворах, как правило, более, чем на порядок выше, чем целевого компонента, что может влиять на экстракционное равновесие.

В работах [136, 137] изучена возможность отделения протактиния от ниобиевого носителя экстракцией ДИБКЛ из солянокислых растворов. Было уста-

новлено, что миллиграммовые количества ниобия в 6 моль/л HCl в присутствии 0.03 моль/л щавелевой кислоты практически полностью подавляют экстракцию индикаторных количеств ^{233}Pa из-за образования неэкстрагируемых Nb-Pa-оксалатных комплексов [136] или, возможно, мало экстрагируемых полимерных форм [137]; введение 3–4 моль/л H_2SO_4 в такие растворы увеличивает степень извлечения протаكتиния до >90%. Отмечено, что в отсутствие щавелевой кислоты ниобий, как и цирконий, не подавляет экстракцию Pa, однако из 6 моль/л соэкстрагируется ~15% ниобия. Поскольку в присутствии F^- протактиний, в отличие от ниобия, не экстрагируется, для разделения элементов авторами [136] предложена селективная экстракция фторидных комплексов Nb ДИБКЛ.

Экстракция ВЖС, наряду с другими экстрагентами (хлорекс, ТБФ), рассматривалась для отделения природного изотопа ^{231}Pa от макроконцентраций Mn^{2+} (носителя) при гидрохлоридной переработке осадков MnO_2 , полученных соосаждением из жидких отходов уранового производства [425]. Как видно из табл. 66, степени извлечения как протактиния, так и носителя возрастают при увеличением концентрации HCl; с увеличением длины углеводородной цепи ВЖС наблюдается некоторое снижение степени извлечения Pa, но заметно снижается соэкстракция носителя, поэтому более высокомолекулярный спирт является более перспективным селективным экстрагентом протактиния.

Таблица 66. Влияние концентрации HCl на экстракцию ^{233}Pa в присутствии Mn(II) [425]. $\text{C}(\text{Mn}^{2+}) = 1$ моль/л, $\text{C}(\text{Pa})$ – индикаторное; O:B=1:1

Экстрагент	Элемент	Степень извлечения элементов при концентрации HCl, моль/л						
		1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0
БС	^{233}Pa	14.6	18.0	22.7	34.4	56.0	–	–
	Mn	3.1	4.0	5.3	7.6	9.4	–	–
ГПЛ1	^{233}Pa	14.7	–	21.3	–	31.0	69.7	94.5
	Mn	0.1	–	0.2	–	0.3	0.6	0.8

Макроколичества тория (до 200 г/л) несколько улучшают экстракцию ^{233}Pa 40%-ным раствором ДИБКЛ в н-додекане из растворов, содержащих до 3 моль/л HNO_3 , но при дальнейшем увеличении кислотности заметно подавляют ее [422]. Отмечена высокая селективность экстракции протактиния растворами ДИБКЛ в присутствии макроконцентраций тория из образцов высокоактивных отходов ОЯТ в присутствии продуктов распада (^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{106}Ru , ^{60}Co и т.д., 4 моль/л HNO_3), коэффициенты распределения которых не превышали 10^{-4} . Коэффициенты разделения ^{233}Pa с ^{233}U и ^{232}Th составили, соответственно ~100 и 10^5 [422].

Аналогичные данные получены при экстракции ОКЛ1 [426]. На рисунке 110 представлены данные по влиянию примесного состава и кислотности на экстракцию 50% ОКЛ1 в додекане из раствора вскрытия облученной ториевой мишени, содержащего индикаторные количества ^{230}Pa , ^{233}Pa , ^{95}Nb , ^{126}Sb и ^{103}Ru .

Как видно из рис. 110, макропримесь тория несколько улучшает экстракцию Pa из HNO_3 , особенно в слабокислой области. Кроме того, соэкстракция примесей ниже из азотнокислых растворов, поэтому они рекомендованы для селективной экстракции протактиния. Для эффективного вскрытия облученно-

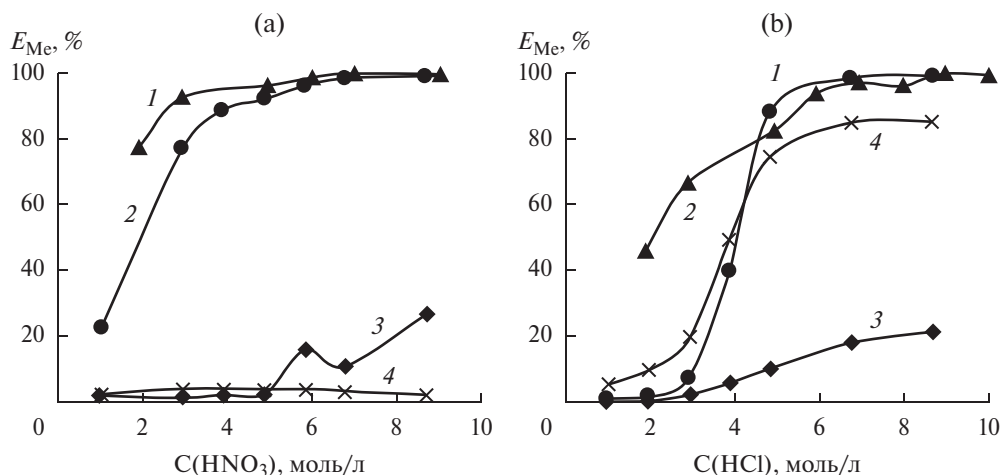


Рис. 110. Влияние концентрации минеральных кислот и макропримеси тория (0.4 моль/л Th) на экстракцию Pa и сопутствующих примесей 50 об.% ОКЛ1 в додекане [420, 427]: (а) – HNO_3 ; (б) – HCl ; 1, $\blacktriangle$ – Pa + Th; 2, $\bullet$ – Pa; 3, $\blacklozenge$ – Nb; 4, $\times$ – Ru. O:B = 1:1, τ = 20 мин, T = 21 °C

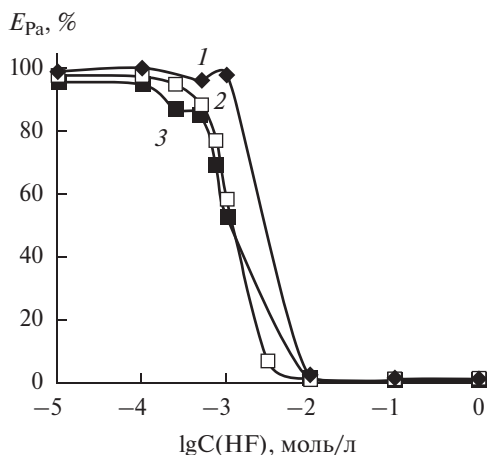


Рис. 111. Влияние концентрации HF в водной фазе на экстракцию Pa 50% ОКЛ1 в додекане из 7 моль/л HCl (1) или HNO_3 (3) и реэкстракцию 7 моль/л HNO_3 (2) [420]. 1, $\blacklozenge$ – экстракция из 7 моль/л HCl; 2, $\square$ – реэкстракция 7 моль/л HNO_3 ; 3, $\blacksquare$ – экстракция из 7 моль/л HNO_3 . O:B = 1:1, τ = 20 мин, T = 21 °C

го тория серной или азотной кислотой обычно добавляют F^- для растворения пассивирующей оксидной пленки на поверхности металла [420]. В присутствии фторид-ионов эффективность экстракции может снижаться за счет образования неэкстрагируемых комплексов PaF_7^{2-} .

На рис. 111 показано влияние концентрации HF на экстракцию протактиния из соляно- и азотнокислых растворов, а также на степень реэкстракции 7 моль/л HNO_3 из органической фазы. Как видно из рисунка, содержание фторид-иона в исходном растворе до 10^{-4} – 10^{-3} моль/л практически не сни-

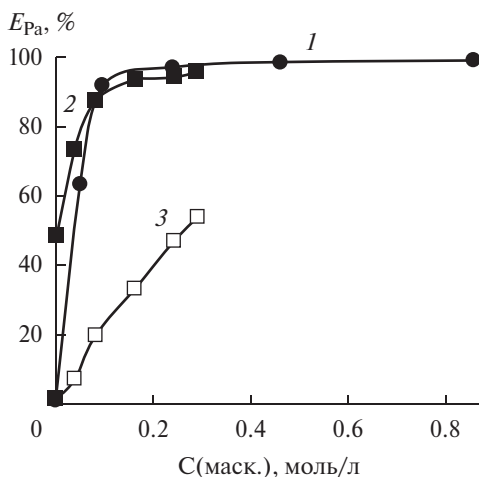


Рис. 112. Влияние концентрации маскирующих агентов на экстракцию Ра 50% ОКЛ1 в додекане из 7 моль/л HNO_3 при различном содержании F^- -ионов:
 1, ● – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 0.01 моль/л HF; 2, ■ – H_3BO_3 , 0.001 моль/л HF;
 3, □ – H_3BO_3 , 0.01 моль/л HF [420]. O:B = 1:1, τ = 20 мин, T = 21 °C

жает экстракцию протаكتиния ОКЛ1. Превышение данных концентраций HF подавляет экстракцию, что может быть также использовано для извлечения протактиния из экстракта на стадии реэкстракции. Хлоридные комплексы Ра более устойчивы, поэтому влияние F^- более выражено при экстракции из азотнокислых растворов [420]. Аналогичные данные получены для ДИПКЛ при экстракции из 5.8 моль/л HCl [137].

Нивелировать влияние фторид-ионов на экстракцию Ра ОКЛ1 возможно введением маскирующих агентов. Чаще всего для этого используют соли алюминия и борную кислоту. Они образуют более прочные фторидные комплексы, конкурирующие за ионы F^- и разрушающие фторидные комплексы протактиния. На рис. 112 представлены данные по влиянию концентрации $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и H_3BO_3 на экстракцию протактиния 50% ОКЛ1 из 7 моль/л HNO_3 с различной концентрацией F^- -ионов [420].

Растворимость борной кислоты в изученных условиях ограничена 0.3 моль/л. Из рисунка очевидно, что соли Al^{3+} более эффективны для разрушения фторидных комплексов протактиния.

Реэкстракция протактиния из фазы ВЖС, как отмечено выше, возможна концентрированными растворами минеральных кислот, содержащих ≥ 0.01 моль/л F^- . Кроме того, для этого может быть использована щавелевая кислота, но дальнейшая переработка таких реэкстрактов затруднена. Реэкстракция разбавленными растворами минеральных кислот осложняется гидролизом и протактиния [420].

Перспективные технологии выделения протактиния с использованием ВЖС

Достаточно высокая эффективность и селективность экстракции протактиния(V) ВЖС из кислых нитратных и хлоридных растворов, в том числе в присутствии продуктов деления, позволила использовать ВЖС для его выделения и концентрирования из различных источников в аналитических целях, а также для получения природного протактиния.

В частности, экстракцию ДИПКЛ применяли в технологии выделения естественного изотопа ^{231}Pa при переработке жидких отходов уранового производства. До 25–50% ^{231}Pa из исходного сырья концентрировались в рафинате после эфирной экстракции урана, представляющего собой концентрированный нитратный раствор, содержащий все кислоторастворимые компоненты урановой руды, за исключением урана. Первичное концентрирование протаكتиния из таких растворов проводили экстракцией ТБФ с последующей реэкстракцией 0.5 моль/л HF; в результате Th и PЗЭ выпадали в осадок в виде фторидов, реэкстракт содержал 3–4.5 моль/л HNO_3 , ~0.2 моль/л F^- , 0.2 мг/л Pa, 1–10 г/л других примесей (в основном Ca, Fe, PЗЭ). Поскольку в присутствии фторид-ионов ^{231}Pa не экстрагируется, для их связывания, а также корректировки кислотности вводили соли Al^{3+} (NaAlO_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) до соотношения $[\text{F}^-]:[\text{Al}^{3+}] = 1:3$ и кислотности 0.5–0.8 моль/л, после чего экстрагировали ^{231}Pa ДИПКЛ с последующей реэкстракцией минимальным объемом 10% H_2O_2 . Поскольку при низкой кислотности в присутствии перекиси водорода протактиний образует нерастворимое соединение, в результате был получен многократно сконцентрированный продукт, содержащий 4% ^{231}Pa , уран и кальций в качестве основных примесей. Далее продукт подвергали многократному концентрированию и очистке, главным образом экстракцией (U – диэтиловым эфиром, Pa – диизопропиловым кетоном), с получением в конечном итоге 35 мг радиохимически и спектроскопически чистого образца ^{231}Pa [414, 419].

В конце 1950-х гг. ДИБКЛ был опробован для выделения протактиния из нитратных растворов переработки облученного тория в Thorex-процессе (экстракция U и Th ТБФ) [428]. Показано, что предварительное удаление ^{233}Pa из облученного топлива позволяет не только получить изотопно-чистый ^{233}U , являющийся продуктом его распада, но и снизить на 95% радиоактивность, а также объемы растворов в процессе излучения Th и U в основном цикле.

Установлено, что ДИБКЛ способен сохранять экстракционные свойства при радиационном облучении и повышенных температурах (25–50 °C); с ростом концентрации высаливателя коэффициенты распределения Pa при экстракции из 2 моль/л HNO_3 возрастают на порядок (D_{Pa} вырос с 3.7 до 31.0 при введении 1.6 моль/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), при этом соэкстракция U, Th возрастает в меньшей степени, что повышает селективность процесса. В условиях противоточной экстракции из исходного раствора, содержащего, в моль/л: 4.0 HNO_3 , 0.6 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 1.0 Th, 0.5 г/л U и продукты распада, за 4 ступени экстракции и 5 ступеней промывки от примесей раствором 2.0 моль/л HNO_3 + 0.6 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ при соотношении объемов фаз на операциях 1:0.4:0.75 в органическую фазу было извлечено 99.5% Pa. Реэкстракцию проводили 1 моль/л HNO_3 , содержащим 0.05 моль/л F^- . В результате были достигнуты коэффициенты разделения протактиния с сопутствующими металлами: Th – $5 \cdot 10^4$, Ru – $5 \cdot 10^3$, U – 600; наиболее проблемными примесями оказались Zr и Nb, коэффициенты разделения с которыми составили ~250.

Экстракция ^{233}Pa ДИБКЛ нашла применение в аналитической практике для получения радиоактивных меток из облученного тория или растворов долго живущего изотопа ^{237}Np ($t_{1/2} = 2.2 \cdot 10^6$ лет), в результате радиоактивного распада которого постоянно образуется протактиний [424].

Для приготовления индикаторных растворов облученный торий (металлический или в виде оксида/карбоната) выдерживают не менее 2 часов для

распада короткоживущих продуктов, далее растворяют в смеси сульфата аммония и концентрированной H_2SO_4 ; в случае металлического Th добавляют концентрированную HCl и H_2O_2 , и выпаривают до плавления пиросульфата. Плав растворяют в концентрированной H_2SO_4 , обрабатывают гидразин сульфатом, добавляют концентрированную HCl и проводят экстракцию ^{233}Pa 50% раствором ДИБКЛ в ксилоле, насыщенным HCl , при $\text{O}:\text{B} = 1:1$, $\tau = 1$ мин. Экстракт дважды промывают равными объемами 6 моль/л HCl , затем проводят реэкстракцию ^{233}Pa 10% H_2SO_4 , содержащей 60 г/л Na_2SO_4 , при $\text{O}:\text{B} = 1:1$, $\tau = 1\text{--}2$ мин. При высоком содержании продуктов деления добавляют щавелевую кислоту в исходный и промывные растворы. Реэкстракт упаривают до паров серной кислоты, добавляют несколько капель (смесь $1:1 \text{ HNO}_3 + \text{HClO}_4$) окислителя для удаления следов органики, остаток растворяют в 20% H_2SO_4 и используют для приготовления рабочих растворов. Экстрагент может быть использован в обороте [424].

Аналогичным образом ^{233}Pa может быть выделен экстракцией из материнского раствора ^{237}Np , который, после очистки от Pu и других примесей, может длительно храниться в виде кислого сульфатно-хлоридного раствора и служить постоянным источником ^{233}Pa для аналитических целей. В качестве экстрагента опробованы ДИБКЛ из сульфатно-хлоридного раствора [424], ОКЛ2 из 6 моль/л HCl [426]. Рафинаты после извлечения ^{233}Pa объединяют с исходным раствором и возвращают на хранение. Промывные воды также собирают, по мере накопления упаривают и объединяют с исходным раствором.

В последнее время внимание исследователей привлек протактиний-230 как перспективный медицинский изотоп для таргетированной альфа-терапии некоторых онкологических заболеваний [420, 427, 429, 430]. ^{230}Pa возможно получить, облучая природный торий протонами средних энергий по ядерной реакции $^{232}\text{Th}(p,3n)^{230}\text{Pa}$. При этом наряду с ^{230}Pa образуются различные продукты ядерных реакций деления и скалывания, что требует дополнительной очистки [429].

Авторами [420, 427] для селективного выделения ^{230}Pa из облученной ториевой мишени предложена экстракция 50% ОКЛ1 в додекане. Поскольку экстракция протактиния в присутствии продуктов распада – ^{95}Nb , ^{126}Sb и ^{103}Ru , в этом случае более селективна из азотнокислых сред (см. рис. 108), для вскрытия мишени используют 7–8 моль/л HNO_3 с добавлением HF. Далее в раствор вводят маскирующий агент (предпочтительно соли Al^{3+}) в количестве, необходимом для связывания F^- -иона, и извлекают ^{230}Pa экстракцией 50 об.% ОКЛ1 в додекане. Из полученного экстракта протактиний реэкстрагируют небольшим объемом HNO_3 с добавлением 0.01 моль/л HF. Стабилизированный в виде фторидного комплекса ^{230}Pa выдерживают для накопления медицинского изотопа ^{230}U , который далее выделяют методом экстракционной хроматографии на смоле TEVA. Предложенная методика позволяет выделить и сконцентрировать ^{230}Pa из облученной ториевой мишени с выходом не менее 97%.

Упомянутый выше метод экстракционной хроматографии нашел применение и для выделения протактиния, в том числе при помощи сорбентов, импрегнированных ВЖС, главным образом ОКЛ [418, 421, 430–432].

Впервые данный подход предложен авторами [432] для отделения ^{233}Pa от ^{237}Np , для чего была использована хроматографическая макропористая акрил-

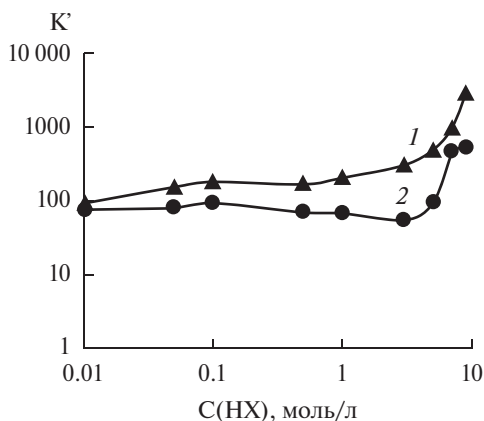


Рис. 113. Влияние концентрации минеральных кислот на коэффициенты распределения при сорбции ^{233}Pa на октанольном сорбенте: 1, $\blacktriangle$ – HCl ; 2, $\bullet$ – HNO_3 [430]

эфирная смола Amberchrom CG71, содержащая 40 мас. % ОКЛ1, полученная методом пропитки 10 мас. % раствором ОКЛ1 в метаноле с отгонкой под вакуумом.

Показано, что разделение радионуклидов может быть достигнуто пропусканьем 5 мл исходного раствора, содержащего изотопы в 9 моль/л HCl , через колонку, заполненную импрегнированной смолой, дальнейшей отмывкой ^{237}Np 30 мл концентрированной HCl (9 моль/л) и последующей десорбцией ^{233}Pa 30 мл разбавленной кислоты (1 моль/л HCl). Отмечено, что в результате достигается эффективное разделение элементов с получением радиохимически чистых фракций ^{233}Pa от ^{237}Np при значительно меньших по сравнению с жидкостной экстракцией объемах потоков, времени операций и отсутствии радиоактивных органических отходов. Метод не требует введения дополнительных анионов в систему, и позволяет получить фракции радионуклидов в удобной для дальнейших работы и хранения форме.

В работе [430] аналогичный октанольный сорбент (octanol resin, OR) сравнивали с рядом хроматографических смол, содержащих экстрагенты различных классов – DGA (N, N, N', N'-тетроктилдигликольамид), TRU (октилфенил-N, N-диизобутил карбомоилфосфин оксид+ТБФ), TEVA (ЧАО), UTEVA (диамил, амилфосфонат). Несмотря на то, что октанольный сорбент оказался самым слабым в отношении извлечения Pa, сорбционная способность возрастала в ряду:

$$\text{OR} < \text{UTEVA} < \text{TEVA} < \text{DGA} < \text{TRU},$$

коэффициенты распределения при извлечении из концентрированных растворов минеральных кислот достигали $\sim 10^3$ (рис. 113).

Поскольку ОКЛ1 является наиболее селективным из изученных ВЖС экстрагентом протактиния(V), а также способен эффективно извлекать его на фоне макроколичеств тория, октанольный сорбент весьма перспективен для выделения изотопов протактиния из облученного тория.

В [418] изучалась возможность использования импрегнированного ОКЛ1 сорбента ТК-400 для отделения ^{231}Pa от его дочерних нуклидов и других актинидов с целью разработки метода получения радиометрических стандартов ССRI(II). Получены данные по влиянию кислотности водной фазы на сорбцию ^{233}Pa в присутствии сопутствующих примесей – ^{232}Th , ^{238}U , ^{237}Np , иттрия (ана-

лога актиния), бария (аналога радия) и железа, из солянокислых растворов. Результаты представлены в табл. 67.

Как видно из таблицы, наиболее эффективное извлечение протаكتиния на смоле ТК-400 и отделение от примесей происходит при концентрации HCl 10 моль/л.

Таблица 67. Коэффициенты распределения ^{233}Pa и сопутствующих элементов при сорбции на импрегнированном ОКЛ1 сорбенте ТК-400 [418]

Элементы	Коэффициенты распределения ^{233}Pa при концентрации HCl , в моль/л					
	2	4	6	8	9	10
Pa	1.3	<1	2.2	9.5	79	90
Ba (Ra)	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Y (Ac)	1.2	2.2	1.7	1.8	2.4	1.4
Th	2.4	1.6	1.2	1.0	1.8	<1
U	1.5	1.5	1.5	3.5	4.5	4.2
Np	<1	<1	<1	<1	<1	<1

Заключительное опробование методики проводили с небольшой аликвотой из образца ^{231}Pa , находящегося на хранении в Национальной физической лаборатории (NPL) Великобритании. Раствор упаривали досуха, растворяли в 10 моль/л HCl , после чего пропускали через сорбент ТК-400. В результате получали содержащую ^{227}Ac фракцию в рафинате, и очищенный раствор ^{231}Pa в 6 моль/л HCl , полученный при десорбции из насыщенного сорбента. Радиометрический анализ показал, что было достигнуто извлечение 86% ^{231}Pa и 93% ^{227}Ac в соответствующие фракции. В результате установлена возможность получить ^{231}Pa высокой чистоты, пригодный для абсолютной стандартизации, методом экстракционной хроматографии на смоле ТК-400 [418].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей монографии приведено подробное описание экстракции ряда комплексных металлокислот с использованием ВЖС, а также смесей на их основе (преимущественно, с нейтральными экстрагентами). История использования ВЖС отсчитывается с начала применения жидкостной экстракции для извлечения металлов в аналитических целях, накопленные по теме данные в основном представлены в Справочнике по экстракции нейтральными экстрагентами [11], опубликованном еще в 1999 году. С этого времени обзорных публикаций об использовании ВЖС для извлечения из различных растворов не проводилось, хотя спирты и находили применение для экстракции ряда металлов из технологических растворов, а также был защищен целый ряд диссертационных работ по экстракции хлорокомплексов железа, фторокомплексов тантала и ниобия, а также комплексов рения. Кроме того, было опубликовано много работ по экстракции комплексов золота и ванадия.

Следует отметить, что в 2023 году нами была опубликована монография, посвященная использованию ВЖС и смесей на их основе для экстракции минеральных кислот [4], в которой лишь кратко упоминается о соэкстракции некоторых элементов, и подробно описаны свойства ВЖС и их основные производители. Анализ же литературы, вышедшей в XXI веке, показывает, что появилось очень много публикаций по использованию ВЖС для эффективного извлечения ряда элементов в виде ряда их комплексов, и поэтому настоящая работа посвящена обобщению данного вопроса.

В монографии представлено описание экстракции комплексных соединений в порядке расположения групп в Периодической системе Д. И. Менделеева. Экстракция части элементов из-за очень низкой эффективности их извлечения ВЖС только кратко упоминается, в основном во введении к данной работе, экстракция других металлов описана более подробно и включает десятки источников, которые содержат не только сведения об экстракции, но и подробное описание состояния элементов в растворах в зависимости от состава и его pH, а также концентрации металла.

В отдельную главу, помещенную в конец монографии, вынесено описание экстракции протактиния ВЖС, по которому имеется достаточно много данных, и который является очень редким и дефицитным металлом.

При извлечении золота особое внимание уделено экстракции часто встречающихся на практике хлорокомплексов Au(III) и цианидных комплексов.

Из групп ПС наибольшее количество публикаций по экстракции спиртами относится к элементам V группы – ванадию, ниобию и танталу. Эти элементы способны образовывать разнообразные комплексы, способные экстрагироваться ВЖС. Влияние природы и концентрации лиганда в растворах приводит к образованию различных комплексных металлокислот, которые могут иметь высокие коэффициенты распределения при экстракции ВЖС, что позволяет проводить их селективное отделение от сопутствующих элементов. В частности, октиловый спирт нашел широкое распространение для извлечения тантала в виде фторид-

ных комплексов, причем изменение состава экстрагента на основе ВЖС может приводить к синергетическому эффекту при извлечении тантала, а добавка к ВЖС высокомолекулярных кетонов, наоборот вызывает антисинергетный эффект при экстракции металлокомплексов ниобия. Показано также, что строение ВЖС может играть существенное влияние на коэффициенты распределения металлокомплексов при их экстракции.

Для большого числа элементов установлено, что однозарядные комплексы лучше экстрагируются вторичными ВЖС, а многозарядные – первичными. Ярким примером этой зависимости является закономерность на примере рения: однозарядный анион ReO_4^- лучше экстрагируется вторичным ОКЛ2, тогда как двухзарядный комплекс ReCl_6^{2-} более эффективно извлекается ОКЛ1. Показано, что использование ВЖС для экстракции рения позволяет проводить его эффективное извлечение при переработке технологических серноокислых растворов, в том числе растворов МПУ, растворов выщелачивания металлургической пыли и переработки отходов жаропрочных ренийсодержащих сплавов.

Большой массив публикаций посвящен вопросу экстракционного извлечения хлорокомплексов железа(III) с использованием экстрагентов на основе ВЖС. Железо присутствует почти во всех растворах металлургических производств, и поэтому существует задача его выделения из растворов, которую обычно решают методом гидролитического осаждения, что порождает образование громадных объемов отвальных железистых кеков. Альтернативным методом удаления железа является его жидкостная экстракция, причем в работе показано, что использование для этих целей коммерчески доступных ВЖС позволяет проводить эффективное отделение железа от других металлов с получением сырья для получения чистых оксидов железа. В частности, приведены примеры по извлечению железа из хлоридных растворов от выщелачивания никелевого сырья, растворов, от солянокислотной переработки железных концентратов и алюмосодержащего сырья. В монографии также показано, что использование для извлечения хлорокомплексов железа(III) смесей с добавками высокомолекулярных кетонов позволяет повысить их экстракционную способность, описан механизм этого явления и приведены примеры практического использования смесей.

Показана возможность использования ВЖС в качестве селективного выщелачивающего агента для ряда элементов в сольвометаллургических процессах, что позволяет проводить процесс выщелачивания в более мягких условиях и решает проблему плохой фильтруемости пульп за счет перехода в раствор кремниевой кислоты в традиционных процессах выщелачивания.

Таким образом, в настоящей монографии собраны и систематизированы имеющиеся на сегодняшний день данные по экстракции различных металлокомплексов ВЖС и смесями на их основе. Анализ данных позволяет наметить направления усилий для дополнительных исследований, а также оценить перспективы использования ВЖС в технологических процессах и их внедрения на практике.

Список литературы

1. *Kislik V.* Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches. Elsevier, 2012. 555 p.
2. *Yudaev P. A., Chistyakov E. M.* Ionic liquids as components of systems for metal extraction // *Chem. Eng.* 2022. Vol. 6, № 6. P. 1–21.
3. *Волчкова Е. В., Буслаева Т. М., Мицкихина Е. А., Громов С. П.* Экстракция благородных металлов макроциклическими соединениями. М.: Изд-во МИТХТ, 2013. 114 с.
4. *Касиков А. Г., Дворникова А. М., Щелокова Е. А., Тюремнов А. В.* Жидкостная экстракция минеральных кислот алифатическими спиртами и смесями на их основе. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2023. 145 с.
5. *Николотова З. И., Карташова Н. А.* Справочник по экстракции. Экстракция нейтральными органическими соединениями. М.: Атомиздат, 1976. Т. 1. 600 с.
6. *Gabra G. G., Torma A. E.* Lithium chloride extraction by n-butanol // *Hydrometallurgy*. 1978. Vol. 3, № 1. P. 23–33.
7. *Biermann W. J., Mc Corkell R.* Liquid-liquid extraction of beryllium: I. A study of factors affecting extraction // *Can. J. Chem.* 1962. Vol. 40, № 7. P. 1368–1373.
8. *Biermann W. J., Mc Corkell R.* Liquid-liquid extraction of beryllium II studies of beryllium-thiocyanate extraction // *Canadian Journal of Chemistry*. 1963. Vol. 41. P. 112–116.
9. *Irving H., Rossotti F. J. C.* The extraction of the indium halides into organic solvents // *J. Chem. Soc. The Royal Society of Chemistry*. 1955. № 0. P. 1946–1966.
10. *Федосеев И. В.* Гидрокарбонильные процессы в технологии платиновых металлов. М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2011. 128 с.
11. *Николотова З. И.* Экстракция нейтральными органическими соединениями. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1999. 544 с.
12. *Nicol M. J., Fleming C. A., Paul R. L.* The Chemistry of the Extraction of Gold // *The extractive metallurgy of gold in South Africa. Volume 2* / G. G. Stanley. Johannesburg: SAIMM, 1987. 1132. P. 831–905.
13. *Marsden J. O., House C. I.* The chemistry of gold extraction. USA, Colorado: “Society for mining, metallurgy and exploration Inc. (SME)”, 2006. 620 p.
14. *Звягинцев О. Е., Захаров-Нарциссов О. И.* Изучение распределения золото(І)цианистой кислоты между водными растворами и некоторыми спиртами и кетонами // *ЖНХ*. 1960. Т. 5, № 1. С. 124–130.
15. *Звягинцев О. Е., Захаров-Нарциссов О. И., Очкин А. В.* Сольватация и полимеризация золотоцианистоводородной кислоты в водных растворах // *ЖНХ*. 1960. Т. 5, № 1. С. 131–138.
16. *Бусев А. И., Иванов В. М.* Аналитическая химия золота. М.: Наука, 1973. 262 с.
17. *Золотов Ю. А., Йофа Б. З., Чучалин Л. К.* Экстракция галогенидных комплексов металлов. М.: Наука, 1973. 379 с.
18. *Звягинцев О. Е.* Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы. Изд. 3-е, переработанное и дополненное. М.: ГНТИ Литературы по черной и цветной металлургии, 1945. 244 с.
19. *Лопатин Г. С., Плаксин И. Н.* Экстракция золота, платины и палладия изоамиловым спиртом // *Изв. вузов. Цв. металлургия*. 1961. № 4. С. 87–90.
20. *Петрова А. М., Николаев А. Е., Касиков А. Г.* Экстракция золота(III) из солянокислых растворов высокомолекулярными алифатическими спиртами // *ЖПХ*. 2014. Т. 87, № 2. С. 254–260.

21. *Patil S. P., Shinde V. M.* Analytical Separation of Gold(III) by Extraction with 4-Methyl-2-pentanol from Hydrochloric Acid Media // *Separation Science*. 1975. Vol. 10, № 3. P. 323–329.
22. *Orlandini K. A., Wahlgren M. A., Barclay J.* Solvent Extraction Studies with a Hydrochloric Acid-2-Ethylhexanol System // *Anal. Chem. American Chemical Society*. 1965. Vol. 37, № 9. P. 1148–1151.
23. *Kyriakakis G.* Chapter 47 – Extraction of Gold from Platinum Group Metal Ores // in book by *Adams M.* Gold Ore Processing: Project Development and Operations. Elsevier, 2016. 1050 p.
24. Pat. № WO/2009/105832 A1 PC T C22B 3/20, C22B 3/26, C22B 3/44, C25C 1/00, C22B 7/00, C22B 11/00 Selective gold extraction from copper anode slime with an alcohol: PC T/AU/2009/000242: appl. 27.02.2009: publ. 03.09.2009 / Karin Soldenhoff. – URL: <https://patents.google.com/patent/WO2009105832A1/en> (date of the appl. 09.12.2024).
25. Pat. № 2011/0083531A1 US IPC C22B 11/00, C22B 3/10 Selective gold extraction from copper anode slime with an alcohol: 12/920205: appl. 27.02.2009: publ. 14.04.2011 / Karin Soldenhoff. – URL: <https://patents.google.com/patent/US20110083531A1/en> (date of the appl. 09.12.2024).
26. *Sadeghi N., Alamdari E.* Purification of gold from chloride leach liquor of copper anode slime by octanol-kerosene organic extractant // *J. Advanced Mat. in Eng. (JAME)*. 2015. Vol. 34. P. 71–78.
27. *Касиков А. Г., Петрова А. М.* Экстракция рения(VII) алифатическими спиртами из кислых растворов // *ЖПХ*. 2009. Т. 82, № 2. С. 203–209.
28. *Касиков А. Г., Петрова А. М.* Экстракция серной и соляной кислот высокомолекулярными алифатическими спиртами различного строения // *ЖПХ*. 2008. Т. 81, № 12. С. 1966–1970.
29. *Таганов Б. Б., Сячинова Н. В., Славогородская Н. В.* Методы выделения и определения (экстракция и хроматография). Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2004. 104 с.
30. *Резниченко В. А., Палант А. А., Соловьев В. И.* Комплексное использование сырья в технологии тугоплавких металлов. М.: Наука, 1988. 240 с.
31. *Копкова Е. К.* Гидрохлоридная экстракционная технология высокочистого оксида железа из магнетитов: Автореферат дис. ... канд. техн. наук. Апатиты, 2003. 27 с.
32. *Касиков А. Г., Николаев А. Е., Дворникова А. М.* Исследование экстракции золота (III) и сопутствующих элементов из солянокислых растворов алифатическими спиртами // Сб. тр. III Междунар. конф. по химии и хим. технологии, 16–20 сент. 2013 г., г. Ереван, Армения. С. 239–242.
33. *Николаев А. Е., Петрова А. М., Касиков А. Г.* Исследование реэкстракции Au(III) из алифатических спиртов // Сб. тр. VIII межрегион. науч.-техн. конф. мол-х уч-х, специалистов и студентов вузов «Научно-практические проблемы в области химии и хим. технологий», 16–18 апреля 2014 г., г. Апатиты. С. 60–63.
34. Пат. № 2150522 РФ МПК C22B 11/00, C22B 3/38 Способ получения высокочистого золота из черного металла: № 98122108/02, заявл. 09.12.1998: опубли. 10.06.2000, Бюл. № 16 / И. В. Миронов, Л. Д. Цвелодуб, Т. А. Чанышева. – URL: <https://www.freepatent.ru/patents/2150522> (дата доступа: 09.12.2024).
35. Пат. № 2542181 РФ МПК C22B 11/00, C22B 3/26 Способ извлечения золота из солянокислого раствора: № 20136891/02, заявл. 06.08.2013: опубли. 20.02.2015, Бюл. № 5 / А. Г. Касиков, А. Е. Николаев, А. М. Петрова. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2542181C1> (дата доступа: 11.12.2024).
36. *Maljković Du., Maljković Da.* Extraction of gold(III) from hydrochloric acid by diisopropyl ether-n-alcohol mixture // *Conf. Papers of Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'88*, July 18–24, 1988, Moscow, Russia. Vol. 3. 1988. P. 206–209.
37. *Maljković Du., Maljković Da., Paulin A.* Extraction of gold(III) with diisopropyl ether (IPE) – iso-pentyl alcohol (iPA) mixture // *Sol. Extr. Ion Exch.* 1992. Vol. 10, № 3. P. 477–489.

38. Pat. № 20130104701 A1 US C22B 3/00, C25C 1/20 Method for recovering gold by solvent extraction: 13/702232: appl. 07.06.2011: publ. 02.05.2013 / Erkki Paatero, Mika Haapalainen. – URL: <https://patents.google.com/patent/US20130104701A1/en> (date of the appl. 09.12.2024).
39. Pat. № 2979307 A1 CA PCT C22B 3/40, C22B 3/44, C22B 11/00 Selective gold extraction from copper anode slime with an alcohol: FI 2016/0500161: appl. 17.03.2016: publ. 22.09.2016 / Mika Haapalainen. – URL: <https://patents.google.com/patent/CA2979307A1/en> (date of the appl. 09.12.2024).
40. Нестеров Ю. В. Иониты и ионообмен. Сорбционная технология при добыче урана и других металлов методом подземного выщелачивания. М.: ОА О «Атомредметзолото», 2007. 480 с.
41. Post K., Robins R. Thermodynamic diagrams for the vanadium-water system at 298·15K // *Electrochimica Acta*. 1976. Vol. 21. P. 401–405.
42. Zhou X., Wey C., Li M. et al. Thermodynamics of vanadium–sulfur–water systems at 298K // *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 106. P. 104–112.
43. Povar I., Spinu O., Zinicovscaia I. et al. Revised Pourbaix diagrams for the vanadium – water system // *J. Electrochem. Sci. and Eng.* 2019. Vol. 9, № 2. P. 75–84.
44. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. Т. 2. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 670 с.
45. Rossotti F.J.C., Rossotti H. Equilibrium studies of polyanions. I. Isopolyvanadates in acidic media // *Acta Chemica Scandinavica*. 1956. Vol. 10. P. 957–984.
46. Zipperian D. C., Raghavan S. The recovery of vanadium from dilute acid sulfate solutions by resin ion exchange // *Hydrometallurgy*. 1985. Vol. 13, № 3. P. 265–281.
47. Миролюбов В. Р., Подвальная Н. В., Волков В. Л. Ионный состав сернокислых растворов ванадия(V) и растворимость в них поливанадатов // *ЖНХ*. 2005. Т. 50, № 1. С. 111–116.
48. Ивакин А. А., Воронова Э. М. Формы нахождения ванадия в сульфатных растворах // *ЖНХ*. 1973. Т. 28, № 7. С. 1809–1812.
49. Ивакин А. А. Комплексные ионы пятивалентного ванадия с хлор- и сульфат-ионами // *ЖПХ*. 1966. № 2. С. 277–284.
50. Rakib M., Durand G. Study of complex formation of vanadium(V) with sulphate ions using a solvent extraction method // *Hydrometallurgy*. 1996. Vol. 43, № 1. P. 355–366.
51. Kausar N., Howe R., Skyllas-Kazacos M. Raman spectroscopy studies of concentrated vanadium redox battery positive electrolytes // *J. of Appl. Electrochem.* 2001. Vol. 31, № 12. P. 1327–1332.
52. Chagnes A., Rager M.-N., Courtaud B. et al. Speciation of vanadium(V) extracted from acidic sulfate media by trioctylamine in n-dodecane modified with 1-tridecanol // *Hydrometallurgy*. 2010. Vol. 104. P. 20–24.
53. Kelsall G. H., Thompson I., Francis P. A. Redox chemistry of H₂S oxidation by the British Gas Stretford process part IV: V- S-H₂O thermodynamics and aqueous vanadium(V) reduction in alkaline solutions // *J. Appl. Electrochem.* 1993. Vol. 23, № 5. P. 417–426.
54. Povar I., Zinicovscaia I., Spinu O., Pintilie B. Thermodynamic Stability Areas of Polyvanadates of Alkaline Earth Metals // *Journal of Chemistry. Hindawi*, 2019. Vol. 2019. P. 7091781.
55. Pat. № 4786567A US H01M 8/20 All-vanadium redox battery: 145640: appl. 12.01.1988: publ. 22.11.1988 / Maria Skyllas-Kazacos, Miron Rychick, Robert Robins. – URL: <https://patents.google.com/patent/US4786567A/en> (date of the appl. 10.12.2024).
56. Kazacos M., Cheng M., Skyllas-Kazacos M. Vanadium redox cell electrolyte optimization studies // *J. Appl. Electrochem.* 1990. Vol. 20, № 3. P. 463–467.
57. Skyllas-Kazacos M., Menictas C., Kazacos M. Thermal Stability of Concentrated V(V) Electrolytes in the Vanadium Redox Cell // *J. Electrochem. Soc.* 1996. Vol. 143, № 4. P. L86.

58. *Rahman F., Skyllas-Kazacos M.* Solubility of vanadyl sulfate in concentrated sulfuric acid solutions // *Journal of Power Sources*. 1998. Vol. 72, № 2. P. 105–110.
59. *Rahman F., Skyllas-Kazacos M.* Vanadium redox battery: Positive half-cell electrolyte studies // *Journal of Power Sources*. 2009. Vol. 189, № 2. P. 1212–1219.
60. *Skyllas-Kazacos M., Menictas C., Kazacos M.* Thermal stability of concentrated V(V) electrolytes in the vanadium redox cell // *Cheminform*. 2010. Vol. 27.
61. *Howarth O. W.* Vanadium-51 NMR // *Progr. NMR Spectrosc.* 1990. Vol. 22, № 5. P. 453–485.
62. *Gillespie R. J., Kapoor R., Robinson E. A.* The sulfuric acid solvent system: part viii. solutions of some phosphorus(v) and vanadium(v) compounds // *Can. J. Chem. NRC Research Press*. 1966. Vol. 44, № 10. P. 1203–1210.
63. *Madic C., Begun G. M., Hahn R. L.* et al. Dimerization of aquadioxovanadium(V) ion in concentrated perchloric and sulfuric acid media // *Inorg. Chem. Am. Chem. Soc.* 1984. Vol. 23, № 4. P. 469–476.
64. *Курбатова Л. Д.* Ванадий(V) в растворах неорганических кислот, солей и его экстракционное выделение: Автореферат дис... д-ра хим. наук. Екатеринбург, 2009. 48 с.
65. *Kurbatova L., Polupanova T., Kurbatov D.* Vanadium(V) complexes in hydrochloric acid solutions // *Russ. J. Appl. Chem. Eng.* 2002. Vol. 75. P. 1216–1218.
66. *Cruywagen J. J.* Protonation, Oligomerization, and condensation reactions of vanadate(V), molybdate(VI), and tungstate(VI) // *Adv. Inorg. Chem.* 1999. Vol. 49. P. 127–182.
67. *Дубовик Д. Б., Тихомирова Т. И., Иванов А. В.* и др. Определение кремния, фосфора, мышьяка и германия в виде гетерополиоксидов // *ЖАХ*. 2003. Т. 58, № 9. С. 17–20.
68. *Музгин В. Н., Хамзина Л. Б., Золотавин В. Л., Безруков И. Я.* Аналитическая химия ванадия. М.: Наука, 1981. 216 с.
69. *Biechler D. G., Jordan D. E., Leslie W. D.* Spectrophotometric determination of vanadium in high purity aluminum // *Anal. Chem. American Chemical Society*. 1963. Vol. 35, № 11. P. 1685–1687.
70. *Dyrssen D., Sekine T., Stjernström N. E.* The Mononuclear Hydrolysis of Vanadium(V) // *Acta Chem. Scand.* 1961. Vol. 15. P. 1399–1400.
71. *Dyrssen D., Sekine T.* Studies on the hydrolysis of metal ions – XLIV: Extraction study of the hydrolysis of vanadium (V) at very low concentration in acid perchlorate media // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1964. Vol. 26. P. 981–991.
72. *Петунина Н. И., Плюснин В. Г.* Поиски экстрагента для извлечения ванадия из кислых растворов // *Труды Института химии УФ АН СССР*. 1963. № 7. С. 61–65.
73. *Петунина Н. И., Плюснин В. Г.* Экстракция ванадия из производственных растворов // *Труды Института химии УФ АН СССР*. 1963. № 7. С. 67–71.
74. *Ивакин А. А., Петунина Н. И., Бамбуров В. Г.* и др. Экстракция ванадия из отработанных растворов смесью вторичных жирных спиртов // *Труды Института химии УФ АН СССР*. 1966. № 10. С. 3–9.
75. *Копач С., Пайдовски Л.* Экстракция ванадия(V) алифатическими спиртами из сернокислых растворов // *ЖНХ*. 1971. Т. 16, № 2. С. 451–456.
76. *Щелокова Е. А.* Физико-химические исследования процесса экстракции минеральных кислот алифатическими спиртами и разработка сольвометаллургического пердела титаномагнетита: Автореферат дис... д-ра хим. наук. Апатиты, 2016. 25 с.
77. *Kasikov A. G., Petrov V. N., Petrova A. M.* Extraction of vanadium(V) from acid solutions with octyl alcohol isomers // *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. Vol. 86, № 3. P. 355–359.
78. *Петрова А. М., Щелокова Е. А., Касиков А. Г.* Исследование экстракционного способа извлечения ванадия(V) изомерами октилового спирта из слабокислых растворов для оценки перспектив его использования в технологии ванадийсодержащего сырья // *Сб. докл. XIII Росс.-Кит. симп. «Новые материалы и технологии»*. 2015. № 2. С. 547–552.

79. Касиков А. Г., Петров В. Н., Петрова А. М. Экстракция ванадия(V) изомерами октилового спирта // ЖПХ. 2013. Т. 86, № 3. С. 384–387.
80. Антонов А. В. Экстракция рения и молибдена нейтральными экстрагентами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 2007. 24 с.
81. Касикова Н. И., Касиков А. Г., Калинин В. Т. Использование смесей на основе фосфорорганических кислот для экстракции ванадия(IV) из модельных и технологических серноокислых растворов // Хим. технология. 2008. Т. 9, № 11. С. 585–590.
82. Sadrnezhaad S. K. Thermodynamics of extraction of ReO_4^- from aqueous sulfuric acid media with tri-n-butyl phosphate dissolved in kerosene // Metallurgical and materials transaction B. 2001. Vol. 32B. P. 5–10.
83. Nyquist R. A., Kagel R. O. Infrared spectra of inorganic compounds (3800–45 cm^{-1}). Academic Press, 1971. 155 p.
84. Касиков А. Г., Арешина Н. С. Утилизация и комплексная переработка продуктов и отходов газоочистки медно-никелевого производства. Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2019. 196 с.
85. Пат. № 2492254 РФ МПК C22B 34/22, C22B 3/26 Способ извлечения ванадия из кислых растворов: № 2012127321/02, заявл. 29.06.2012: опублик. 10.09.2013, Бюл. № 25 / А. Г. Касиков, В. Н. Петров, А. М. Петрова. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2492254C1> (дата доступа: 11.12.2024).
86. Razavi S., Haghtalab A., Khanchi A. Solvent extraction and selective separation of vanadium(V) from an acidic sulfate solution using 2-ethyl-1-hexanol // Sep. and Purif. Tech. 2017. Vol. 188. P. 358–366.
87. Razavi S. M., Haghtalab A., Khanchi A. R. Optimization of vanadium(V) extraction by 2-ethyl-1-hexanol and the study of extraction reaction mechanism // Minerals Engineering. 2021. Vol. 170. P. 106984.
88. Козлов В. А., Исламова Г. Р. Исследование некоторых кинетических закономерностей экстракции ванадия изододециловым спиртом // Комплексное использование минерального сырья. 1986. № 6. P. 85–87.
89. Курбатова Л. Д., Курбатов Д. И. Изучение химико-аналитических характеристик экстрагируемого комплекса ванадия(V) изододециловым спиртом // Аналитика и контроль. 2004. Т. 8, № 4. С. 326–328.
90. Ojo J., Oyegoke D. On the extraction of vanadium (V) by alkanols: a comparative study of 1-pentanol and 3-methyl-1-butanol isomers as extractants for vanadium(V) extraction from hydrochloric acid solutions // Int. J. of Chem. 2016. Vol. 8, № 3. P. 9.
91. Ojo J., Oyegoke D. Alkanols for the extraction of vanadium (V) from hydrochloric acid solutions // Int. J. of Chem. 2013. Vol. 5, № 3. P. 123.
92. Курбатова Л. Д., Сеницына Т. А. Спектроскопическое изучение состава экстрагируемых соединений ванадия(V) изододециловым спиртом // ЖОХ. 1993. Т. 63(125), № 8. С. 1686–1691.
93. Курбатова Л. Д., Сеницына Т. А. О составе комплексов ванадия(V), экстрагируемых изопропиловым спиртом из раствора хлороводородной кислоты // ЖНХ. 1994. Т. 39, № 2. С. 289–291.
94. Курбатова Л. Д., Сеницына Т. А., Гаридулич Л. Н., Шарыгин Л. Н. Спектроскопическое изучение экстракции ванадия(V) трибутилфосфатом из растворов хлороводородной кислоты. 1991. Т. 36, № 10. С. 2708–2710.
95. Ахметова К. Ш. Эффективность экстракционной технологии производства пентоксида ванадия в титаномагнито-промышленности // Тез. докл. I Междунар. науч.-практ. конф. и науч.-техн. выставки-форума «Современные энерго- и ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы» 28 сент. – 2 окт. 2009. Одесса, 2009. С. 22–23.
96. Пат. № 14206 РК МПК C22B 34/22, C22B 3/26 Способ извлечения ванадия из кислых растворов: № 2002/0420.1, заявл. 04.04.2002: опублик. 15.02.2007, Бюл. № 2 /

К. Ш. Ахметова, Б. К. Кенжалиев, Б. М. Шаяхметов, Б. С. Койчубаев, С. С. Шашлыкова. – С. 1–3.

97. Пат. № 13419 РК МПК C22B 34/22 Способ разделения ванадия и молибдена из кислых растворов: № 2002/0488.1, заявл. 16.04.2002: опубл. 15.09.2003, Бюл. № 9 / Б. К. Кенжалиев, К. Ш. Ахметова, Б. М. Шаяхметов, Б. С. Койчубаев, С. С. Шашлыкова. – С. 1–3.

98. Пат. № 28220 РК МПК C22B 34/22, C22B 3/26, B01J 39/04 Способ извлечения ванадия из сильноокислых растворов: № 2013/0391.1, заявл. 01.04.2013: опубл. 17.03.2014, Бюл. № 3 / К. Ш. Ахметова, Б. Ж. Женисов, В. Г. Колчев, А. М. Халелов, Л. В. Зиновьева, Б. Д. Кшибеков. – С. 1–4.

99. Пат. № 14207 РК МПК C22B 34/22 Способ извлечения ванадия из насыщенной органической фазы: № 2002/0421.1, заявл. 04.04.2002: опубл. 14.04.2006, Бюл. № 4 / К. Ш. Ахметова, Б. К. Кенжалиев, Б. М. Шаяхметов, Б. С. Койчубаев, С. С. Шашлыкова. – С. 1–3.

100. Мухамеди А. Г. Проектирование отделения переработки пульпы кубовых остатков с получением пентаоксида ванадия: дипломный проект. Алматы: Казахский национальный исследовательский технический университет им. К. И. Сатпаева, 2019. 81 с.

101. Akhmetova K. S., Kenzhaliev B. K., Trebukhov S. A. et al. Achievements in the titanium production development // Metalurgija. Hrvatsko Metalursko Društvo (HMD), 2020. Vol. 59, № 4. P. 567–570.

102. Бабкин А. Г., Майоров В. Г., Николаев А. И. Экстракция ниобия, тантала и других элементов из фторидных растворов. Л.: Наука, 1988. 204 с.

103. Николаев А. И., Майоров В. Г. Экстракция ниобия и тантала. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1995. 210 с.

104. Калинин В. Т., Николаев А. И., Захаров В. И. Гидрометаллургическая комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1999. 225 с.

105. Маслов А. А., Оствальд Р. В., Шагалов В. В. и др. Химическая технология ниобия и тантала. Томск: Изд-во ТПУ, 2010. 97 с.

106. El-Hazek M. N., Amer T. E., El-Azm M. G. et al. Liquid–liquid extraction of tantalum and niobium by octanol from sulfate leach liquor // Arabian J. of Chem. 2012. Vol. 5, № 1. P. 31–39.

107. Deblonde G. J.-P., Bengio D., Beltrami D. et al. Niobium and tantalum processing in oxalic-nitric media: $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ precipitation with oxalates and nitrates recycling // Sep. Purif. Tech. 2019. Vol. 226. P. 209–217.

108. Zhu Z., Cheng C. Y. Solvent extraction technology for the separation and purification of niobium and tantalum: A review // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 107, № 1. P. 1–12.

109. Nguyen T. H., Lee M. S. A review on the separation of niobium and tantalum by solvent extraction // Min. Proc. and Ext. Met. Rev. 2019. Vol. 40, № 4. P. 265–277.

110. Гибало И. М. Аналитическая химия ниобия и тантала. М., 1967. 351 с.

111. Горощенко Я. Г., Солиев Л., Пилипенко С. Г. О взаимодействии титана с ниобием в сернокислых растворах // ЖНХ. 1972. Т. 17, № 2. С. 339–401.

112. Бабко А. К., Гридчина Г. И. Смешанные соединения ниобия и титана в сернокислых растворах // ЖНХ. 1969. Вып. 14, № 7. С. 1817–1821.

113. Елинсон С. В. Спектрофотометрия ниобия и тантала. М.: Атомиздат, 1973. 288 с.

114. Jehng J.-M., Wachs I. E. Niobium oxide solution chemistry // J. of Raman Spectroscopy. 1991. Vol. 22, № 2. P. 83–89.

115. Коваль Е. В. Экстракция тантала и ниобия из фторидно-сульфатных растворов спиртами: Автореферат дис. ... канд. хим. наук. М., 2006. 22 с.

116. Campderrós M. E., Marchese J. Facilitated transport of niobium(V) and tantalum(V) with supported liquid membrane using TBP as carrier // J. of Membrane Sci. 2000. Vol. 164, № 1. P. 205–210.

117. *Иваненко В. И., Кадырова Г. И.* Исследование полимеризации тантала(V) в сернокислых растворах потенциометрическим методом // ЖНХ. 1991. Т. 36, № 5. С. 1303–1307.
118. *Иваненко В. И., Кадырова Г. И., Кравцов В. И.* Полиядерные комплексы ниобия(V) в сернокислых растворах // ЖПХ. 1996. Т. 69, № 1. С. 16–20.
119. *Иваненко В. И., Кадырова Г. И., Маслобоев В. А.* Комплексообразование тантала в кислых перхлоратных и сульфатных растворах // ЖНХ. 1999. Т. 44, № 3. С. 447–451.
120. *Agulyansky A.* Chemistry of tantalum and niobium fluoride compounds. Elsevier, 2004. 409 p.
121. *Aspart A., Antoine C. Z.* Study of the chemical behavior of hydrofluoric, nitric and sulfuric acids mixtures applied to niobium polishing // Applied Surface Science. 2004. Vol. 227, № 1. P. 17–29.
122. *Fairbrother F.* The chemistry of niobium and tantalum. Amsterdam; New York: Elsevier Pub. Co., 1967.
123. *Howell J. A.S., Moss K. C.* Nuclear magnetic resonance studies on fluorine-containing compounds. Part III. The tetrafluoro-oxovanadate(V) ion // J. Chem. Soc. (A). The Royal Society of Chemistry, 1971. № 0. P. 270–272.
124. *Ильин Е. Г., Зозулин А. Н., Буслаев Ю. А.* Влияние основности среды на равновесия между оксофторидными комплексами Nb в водных растворах HF // Доклады АН СССР. 1987. Т. 296, № 4. С. 907–908.
125. *Набиванец Б. И., Лукачина В. В.* Фторидные комплексы тантала(V) в растворе // Украинский химический журнал. 1971. Т. 37, № 6. С. 581–590.
126. *Land J. E., Osborne C. V.* The formation constants of the niobium fluoride system // Journal of the Less Common Metals. 1972. Vol. 29, № 2. P. 147–153.
127. *Caletka R., Hausbeck R., Krivan V.* Distribution of niobium and tantalum on Dowex-1 and polyurethane foam in HF – H₂SO₄ and HF–HCl medium // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1989. Vol. 131, № 2. P. 343–352.
128. *Keller O. L.* Identification of Complex ions of niobium(V) in hydrofluoric acid solutions by Raman and infrared spectroscopy // Inorg. Chem. American Chemical Society. 1963. Vol. 2, № 4. P. 783–787.
129. *Bukhsh M. N., Flegenhimer J., Hall F. M. et al.* The chemistry of protactinium – VII The fluoro-complexes // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. Vol. 28, № 2. P. 421–431.
130. *Цикаева Д. В., Никитина С. Д., Агулянский А. И.* Исследование колебательных спектров комплексов ниобия и тантала в плавиковокислых растворах // ЖОХ. 1987. Т. 57, № 5. С. 974–979.
131. *Цикаева Д. В., Агулянский А. И., Балабанов Ю. И.* Исследование комплексообразования ниобия(V) в плавиковокислых растворах в присутствии фторидов щелочных металлов и аммония // ЖНХ. 1989. Т. 34, № 12. С. 3046–3052.
132. *Il'in E. G., Tyuremnov A. V., Kirichenko N. V. et al.* Extraction of Sb(V) from fluoride solutions with n-octanol: New aquafluorohydroxoantimonates(V) // Doklady Physical Chemistry. 2011. Vol. 439, № 2. P. 146–149.
133. *Agulyansky A., Agulyansky L., Travkin V. F.* Liquid–liquid extraction of tantalum with 2-octanol // Chem. Eng. and Proc. Process Intensification. 2004. Vol. 43, № 10. P. 1231–1237.
134. *Baumann E. W.* Investigation of the tantalum fluoride system using the fluoride-selective electrode // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. Vol. 34, № 2. P. 687–695.
135. *Зозулин А. Н.* Основной гидролиз фторидов ниобия и тантала: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. М., 1990. 25 с.
136. *Moore F. L.* Separation of Protactinium and Niobium by Liquid-Liquid Extraction // Anal. Chem. American Chemical Society. 1955. Vol. 27, № 1. P. 70–72.
137. *Casey A. T., Maddock A. G.* The chemistry of protactinium – V A comparison of the extraction of protactinium, niobium and tantalum // J. Inorg. Nucl. Chem. 1959. Vol. 10, № 3. P. 289–305.

138. Чуфарова И. Г., Петунина Н. И. Экстракция ниобия из соляно-серноокислых растворов спиртами // Труды Института химии УФ АН СССР. 1970. № 20. С. 117–121.
139. Петунина Н. И., Чуфарова И. Г. К вопросу экстракции тантала из соляно-серноокислых растворов спиртами // Труды Института химии УФ АН СССР. 1970. № 20. С. 127–130.
140. Чуфарова И. Г., Петунина Н. И. Экстракционный метод извлечения и разделения тантала, ниобия и титана с применением фурфурола // ЖПХ. 1968. Т. 41, № 10. С. 2175–2179.
141. Чуфарова И. Г., Петунина Н. И. Экстракция тантала, ниобия и титана органическими растворителями // Тр. ин-та химии УФ АН СССР. 1966. № 10. С. 11–18.
142. Касикова Н. И., Маслобоева С. М., Арутюнян Л. Г. и др. Экстракционное извлечение ниобия из отходов производства метаниобата лития // Новые процессы в металлургии цветных, редких и благородных металлов. Апатиты, 2001. С. 76–81.
143. Пат. № 2149908 С1 РФ МПК C22В 3/10, C22В 34/12, C22В 34/24 Способ разложения минерального и техногенного сырья: № 98119910/02, заявл. 03.11.1998: опубл. 27.05.2000, Бюл. № 15 / Г. С. Скиба, В. Н. Коровин, Н. Б. Воскобойников, В. Т. Калинин, В. И. Захаров, Л. А. Носова, Ю. А. Савельев, Н. И. Козин. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2149908C1> (дата доступа: 11.12.2024).
144. Чуфаров И. Г., Петунина Н. И. Сравнительная характеристика некоторых экстрагентов для извлечения и разделения тантала, ниобия и титана // Журнал Всесоюзного химического общества. 1969. Т. 14, № 3. С. 351–353.
145. Haggag A., Sanad W., Tadros N. Extraction of tantalum by polar solvents from mixed media // Analytica Chimica Acta. 1978. Vol. 97, № 2. P. 409–413.
146. Глубоков Ю. М., Травкин В. Ф., Ильин Е. Г. и др. Экстракция тантала и ниобия алифатическими спиртами // Цв. металлургия. 2001. № 10. С. 23–27.
147. Майоров В. Г., Николаев А. И., Копков В. К. Экстракция тантала(V) и ниобия(V) октанолом из фторидных и фторидно-серноокислых растворов // ЖПХ. 2001. Т. 74, № 3. С. 357–360.
148. Mayorov V. G., Nikolaev A. I. Tantalum(V) and niobium(V) extraction by octanol // Hydrometallurgy. 2002. Vol. 66, № 1. P. 77–83.
149. Бакланова И. В. Экстракция ниобия и тантала октанолом в технологии редкометального сырья: Автореферат дис. ... канд. техн. наук. Апатиты: ИХ ТРЭМС КНЦ РАН, 2004. 20 с.
150. Singh R. P. Processing of Ta₂O₅ powders for electronic applications // J. Electron. Mater. 2001. Vol. 30, № 12. P. 1584–1594.
151. Мудрук Н. В. Закономерности экстракции тантала, ниобия и сурьмы из фторидных растворов: Автореферат дис. ... канд. техн. наук. Апатиты: ИХ ТРЭМС КНЦ РАН, 2017. 21 с.
152. Buslaev Yu. A., Nikolaev A. I., Ilyin E. G., Maiorov V. G. Investigation of Nb(V) and Ta(V) state in fluoride solutions // Journal of Fluorine Chemistry. 1985. Vol. 29, № 1. P. 51.
153. Травкин В. Ф., Агулянский А. И., Глубоков Ю. М., Карамушко Е. В. Экстракционная технология извлечения тантала // Цв. металлургия. 1998. № 8–9. С. 18–12.
154. Бакланова И. В., Ильин Е. Г., Николаев А. И., Майоров В. Г. Экстракция фторидных комплексов металлов октанолами // ЖНХ. 2005. Т. 50, № 11. С. 1912–1918.
155. Травкин В. Ф., Агулянский А. И., Глубоков Ю. М., Карамушко Е. В. Экстракционная технология извлечения ниобия // Цв. металлургия. 1999. № 4. С. 19–22.
156. Zhang Q., Wei X., Liao P. Synergism between 2-octanone and 2-octanol in extraction of tantalum(V) and niobium(V) // Rare metals (in Chinese). 1982. № 3. P. 103–110.
157. Huifang C., Wannian H., Yuqi Z. Separation of Ta and Nb by extraction with sec-octanol-HF-H₂SO₄ system // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 1996. Vol. 6, № 3. P. 40–43.

158. Пат. № 2269582 РФ МПК C22B 34/24, C22B 3/26 Способ экстракционного разделения тантала и ниобия из кислых фторидно-сульфатных растворов: № 2004128645/02, заявл. 28.09.2004; опубл. 10.02.2006, Бюл. № 4 / В. Ф. Травкин, Ю. М. Глубоков, Е. В. Коваль. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2269582C1> (дата доступа: 10.12.2024).
159. Майоров В. Г., Николаев А. И., Шевырева Е. В., Залкин Л. М. Экстракция ниобия(V) из фторидных растворов с высокой концентрацией других элементов // ЖНХ. 1992. Т. 37. С. 1414–1418.
160. Mayorov V. G., Nikolaev A. I. Solvent extraction of niobium(V) and tantalum(V) from fluorometallate acid solutions // Hydrometallurgy. 1996. Vol. 41, № 1. P. 71–78.
161. Майоров В. Г., Николаев А. И. Экстракционное выделение тантала и ниобия из растворов с высоким содержанием примесей // Цв. металлургия. 2002. № 11. С. 24–28.
162. Майоров В. Г., Николаев А. И., Копков В. К. Исследование влияния макроконцентраций примесных элементов на экстракцию и разделение тантала(V) и ниобия(V) // ЖПХ. 1999. Т. 72, № 6. С. 929–932.
163. Maiorov V. G., Nikolaev A., Kopkov V. K. Effect of titanium(IV) and silicon(IV) macroconcentrations on the extraction of tantalum(V) and niobium(V) from strong solutions // Russ. J. of Inorg. Chem. 2000. Vol. 45. P. 1310–1313.
164. Майоров В. Г., Николаев А. И., Копков В. К. Влияние макроконцентраций титана и кремния на экстракцию тантала и ниобия из концентрированных растворов // ЖНХ. 2000. Т. 45, № 8. С. 1433–1436.
165. Майоров В. Г. Выделение тантала(V) и ниобия(V) экстракцией октанолом из растворов фтороводородной кислоты с высоким содержанием титана(IV) // ЖПХ. 2001. Т. 74, № 6. С. 920–923.
166. Maiorov V., Nikolaev A., Sklokin L., Baklanova I. Extractive recovery of tantalum(V) and niobium(V) with octanol from hydrofluoric acid solutions containing large amounts of titanium(IV) // Russ. J. of Appl. Chem. 2001. Vol. 74. P. 945–949.
167. Бакланова И. В., Майоров В. Г., Копков В. К. и др. Выделение тантала(V) и ниобия(V) экстракцией октанолом при переработке некондиционного колумбита // Хим. технология. 2001. № 2. С. 28–32.
168. Maiorov V., Nikolaev A., Kopkov V., Korotkova G. Influence exerted by H_2SiF_6 on extraction of titanium(IV) // Russ. J. of Appl. Chem. 2004. Vol. 77, № 4. P. 680–682.
169. Майоров В. Г., Николаев А. И., Копков В. К., Короткова Г. И. О влиянии H_2SiF_6 на экстракцию титана(IV) // ЖПХ. 2004. № 4. С. 683–684.
170. Пат. № 2270265 РФ МПК C22B 34/24, C22B 34/12, C22B 59/00, C22B 3/06, C22B 3/26 Способ переработки лопаритового концентрата: № 2004125551/02, заявл. 20.08.2004; опубл. 20.02.2006, Бюл. № 5 / М. А. Муждабаева, Л. И. Склокин, П. Б. Громов, В. Г. Морозов. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2270265C1> (дата доступа: 10.12.2024).
171. Калинин В. Т., Николаев А. И. Перспективы использования титаноредкометального сырья Кольского полуострова // ЖПХ. 1996. Т. 69, № 4. С. 547–554.
172. Склокин Л. И., Зоц Н. В., Шестаков С. В. и др. Новые направления в гидрометаллургии лопаритового концентрата // Цв. металлы. 2000. № 10. С. 48–53.
173. Maiorov V., Nikolaev A., Kopkov V. Extraction recovery of tantalum(V) and niobium(V) from hydrofluoric and hydrofluoric-sulfuric acid aqueous solutions with octanol // Russ. J. of Appl. Chem. 2001. Vol. 74. P. 363–367.
174. Николаев А. И., Майоров В. Д., Бакланова И. В. Регулирование концентрации HF в технологических растворах при экстракционном разделении тантала(V) и ниобия(V) // ЖПХ. 2002. Т. 75, № 11. С. 1784–1788.
175. Маслбоева С. М., Балабанов Ю. И., Маслбоев В. А., Арутюнян Л. Г. Получение высокочистых оксидов тантала и ниобия из нетрадиционного сырья // Цв. металлы. 2004. № 3. С. 24–27.

176. Николаев А. И., Майоров В. Г. Новые подходы в технологии экстракции ниобия и тантала // Доклады РАН. 2007. Vol. 415, № 1. С. 67–69.
177. Nikolaev A. I., Maiorov V. G. New approaches to niobium and tantalum extraction technology // Dokl. Chem. 2007. Vol. 415, № 1. P. 167–169.
178. Майоров В. Г., Николаев А. И. Экстракционное извлечение и разделение тантала и ниобия из кислых фторидных растворов // Металлы. 2003. № 5. С. 17–21.
179. Майоров В. Г., Николаев А. И., Копков В. К. Экстракция примеси тантала(V) октанолом из фторидных растворов ниобия(V) // ЖПХ. 2002. Т. 75, № 9. С. 1422–1425.
180. Maiorov V., Nikolaev A., Kopkov V. Extraction of tantalum(V) impurities from niobium(V) fluoride solutions with octanol // Russ. J. of Appl. Chem. 2002. Vol. 75. P. 1389–1393.
181. Мудрук Н. В., Зиновьева И. В., Лодыгина П. А. и др. Изучение экстракции титана и ниобия из сернокислых растворов с использованием бинарных экстрагентов // Труды КНЦ РАН. Сер. Техн. науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 180–187.
182. Мудрук Н. В., Лодыгина П. А., Дрогобужская С. В. и др. Изучение экстракции титана и ниобия нейтральными экстрагентами из сернокислых растворов // Сб. тез. докл. II Междунар. науч.-практ. конф. «Редкие металлы и мат. на их основе: технологии, свойства и применение» (РедМет-2022), 23–25 нояб. 2022, г. Москва. 2022. С. 286–288.
183. Майоров В. Г., Кириченко Н. В., Елизарова И. Р. и др. Экстракция фторидов тантала, ниобия и сурьмы // Хим. технология. 2012. Т. 13, № 6. С. 358–362.
184. Дакар Г. М., Иофа Б. З., Несмеянов А. Н. Экстракция комплексных кислот кислородсодержащими растворителями. I Экстракция микро- и макроколичеств сурьмы(V) спиртами, простыми и сложными эфирами // Радиохимия. 1965. Т. 5. С. 428–433.
185. Иофа Б. З., Дакар Г. М. Экстракция комплексных кислот кислородсодержащими растворителями. III Исследование механизма экстракции трехвалентной сурьмы // Радиохимия. 1964. Т. 6, № 4. С. 411–419.
186. Ильин Е. Г., Кириченко Н. В., Майоров В. Г. и др. Экстракция Sb(V) из фторидных растворов н-октанолом. Новые аквагидроксифторокомплексы Sb(V) // Доклады РАН. 2011. Т. 439, № 5. С. 625–629.
187. Кириченко Н. В., Николаев А. И., Майоров В. Г. и др. Экстракция сурьмы и тантала из фторидных водных растворов н-октанолом и трибутилфосфатом // ЖНХ. 2013. Т. 58, № 4. С. 541–548.
188. Мудрук Н. В., Майоров В. Г., Ильин Е. Г. и др. Закономерности экстракции и разделения тантала, ниобия и сурьмы из фторидных растворов // Тр. КНЦ РАН. 2015. № 5(31). С. 171–176.
189. Майоров В. Г., Кириченко Н. В., Елизарова И. Р. и др. Очистка ниобия от сурьмы экстракцией трибутилфосфатом // Хим. технология. 2014. № 5. С. 300–304.
190. Майоров В. Г., Мудрук Н. В., Николаев А. И. и др. Экстракция сурьмы и ниобия трибутилфосфатом из фторидно-аммонийных растворов // Хим. технология. 2015. Т. 16. С. 452–456.
191. Пат. № 2599463 РФ МПК C22B 34/24, C22B 30/02 Способ переработки ниобийсодержащего фторидного раствора с примесью сурьмы: № 2015121000/02, заявл. 02.06.2015; опубл. 10.10.2016, Бюл. № 28 / В. Г. Майоров, Н. В. Мудрук, А. И. Николаев, И. Р. Елизарова, Л. А. Сафонова. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2599463C1/ru> (дата доступа: 10.12.2024).
192. Mudruk N., Nikolaev A., Maiorov V. et al. Extraction of antimony and tantalum from aqueous fluoride solutions by n-octanol and tributyl phosphate // Russ. J. of Inorg. Chem. 2013. Vol. 58. P. 541–547.
193. Майоров В. Г., Николаев А. И. Экстракция тантала и ниобия октанолом с получением пентаоксидов высокой чистоты // Цв. металлы. 2002. № 7. С. 62–64.
194. Майоров В. Г., Копков В. К., Николаев А. И., Елизарова И. Р. Технология переработки танталита (месторождение Конго) и колумбита (Зашихинское месторождение) // Хим. технология. 2015. № 1. С. 32–38.

195. *Maivorov V., Nikolaev A., Kopkov V., Elizarova I.* Tantalite treatment process at the Congo deposit and columbite at the Zashikhinsk deposit // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. Vol. 50. P. 547–553.
196. *Майоров В. Г., Николаев А. И., Сафонова Л. А.* Очистка тантала и ниобия от примесей при экстракции октанолом // Цв. металлургия. 2003. № 7. С. 28–31.
197. *Jiling H., Zongguo Z., Zhongting X.* et al. Hydrometallurgical extraction of tantalum in China // T. I. C. Bulletin. 1993. № 93. P. 1–6.
198. *Han J., Zhou Y.* Development of Ta and Nb extraction and stripping technology and equipment // Rare metals and cemented carbides. 2004. Vol. 32, № 2. P. 15–20.
199. *Ayanda D. O., Adekola F. A.* Review of niobium-tantalum separation in hydrometallurgy // J. Min. Mat. Characterization & Engineering. 2011. Vol. 10. P. 245–256.
200. *Майоров В. Г., Конков В. К., Бакланова И. В.* и др. Технология переработки колумбитового концентрата Малышевского рудоуправления // Хим. технология. 2000. № 7. С. 23–27.
201. *He C., Liu Z., Zhang H.* Treatment of fluorine-containing waste gas from hydrometallurgy of tantalum and niobium ore // Non-ferrous metals. 1998. Vol. 50, № 4. P. 141–142.
202. *Kabangu M. J., Crouse P. L.* Separation of niobium and tantalum from Mozambican tantalite by ammonium bifluoride digestion and octanol solvent extraction // Hydrometallurgy. 2012. Vol. 129–130. P. 151–155.
203. *Nete M., Purcell W., Nel J.* Separation and isolation of tantalum and niobium from tantalite using solvent extraction and ion exchange // Hydrometallurgy. 2014. Vol. 149. P. 31–40.
204. Пат. № 2576562С1 РФ МПК C22B 34/24, C22B 3/06, C22B 3/26 Способ переработки колумбитового концентрата: № 2014147133/02, заявл. 25.11.2014: опубл. 10.03.2016, Бюл. № 7 / А. В. Кознов, А. Б. Козырев, А. В. Нечаев, А. О. Селезнев, А. С. Сибилев, А. В. Смирнов, В. Д. Соколов. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2576562C1> (дата доступа: 10.12.2024).
205. Пат. № 2670232 РФ МПК C01G 35/00, C01G 33/00, B01D 11/00, C22B 3/26, C22B 34/24, C22B 3/08, C22B 3/06 Способ разделения ниобия и тантала: № 2016140317/02, заявл. 12.10.2016: опубл. 19.10.2018, Бюл. № 29 / А. В. Нечаев, А. С. Сибилев, А. В. Смирнов, С. В. Шестаков. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2670232C2> (дата доступа: 10.12.2024).
206. *Kasikova N. I., Kasikov A. G., Balabanov Yu. I.* et al. Niobium, tantalum and titanium extraction from natural and technogenic raw materials of the Kola peninsula by liquid-liquid extraction methods // Proc. of 3rd BM C-2003, Ohrid, R. Macedonia. 2003. P. 64–68.
207. Пат. № 2182887 РФ МПК C01G 23/00, C01G 23/047, C22B 3/06, C22B 3/26 Способ переработки лопаритового концентрата: № 2000121380/02, заявл. 10.08.2000: опубл. 27.05.2002, Бюл. № 15 / Л. Г. Герасимова, В. Т. Калинин, В. Г. Майоров, А. И. Николаев, Л. И. Склокин. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2182887C2> (дата доступа: 10.12.2024).
208. Пат. № 2149912 РФ МПК C22B 34/24, C22B 34/12, C22B 3/06, C22B 3/26 Способ получения окислов тугоплавких металлов из лопаритового концентрата: № 99126795/02, заявл. 27.12.1999: опубл. 27.05.2000 / Н. В. Зоц, С. В. Шестаков, Л. И. Склокин. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2149912C1> (дата доступа: 10.12.2024).
209. *Зоц Н. В.* Разработка комплексной гидрометаллургической технологии переработки лопаритового концентрата: Дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2003. 163 с.
210. *Майоров В. Г., Зоц Н. В., Николаев А. И.* Экстракционное выделение тантала и ниобия октанолом в технологии редкоземельных титанониобатов // Хим. технология. 2003. № 2. С. 29–33.
211. *Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г., Ситник П. В., Медков М. А.* Комплексная переработка лопаритового концентрата по фторидной технологии // Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение. 2018. С. 145–149.

212. Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г., Медков М. А. Комплексная переработка перовскитового концентрата по фторидной технологии // Вестник ДВО РАН. 2015. № 4. С. 113–117.
213. Майоров В. Г., Николаев А. И., Копков В. К. Переработка осадка гидратированных оксидов тантала, ниобия и титана в технологии лопарита // ЖПХ. 2003. Т. 76, № 11. С. 1771–1774.
214. Пат. № 2611869 С1 РФ МПК C01G 35/00 Способ получения высокочистого оксида тантала из танталсодержащих растворов: № 2015150738/02, заявл. 26.11.2015: опубл. 01.03. 2017. Бюл. № 7 / В. Д. Соколов, А. В. Кознов, А. О. Селезнев, А. В. Нечаев, А. С. Сибилев, А. В. Смирнов. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2611869C1> (дата доступа: 10.12.2024).
215. Филиппов А. П., Нестеров Ю. В., Стрелков Л. А. Растворение ниобия и тантала в неводных средах // Хим. технология. 2005. № 10. С. 23–26.
216. Копкова Е. К., Муждабаева М. А., Громов П. Б. Выщелачивание ниобия и тантала из перовскитового концентрата в среде неводного растворителя // Хим. технология. 2008. Т. 9, № 6. С. 265–270.
217. Пат. № 2387722 РФ МПК C22B 34/24, C22B 3/16 Способ переработки перовскитового концентрата с извлечением ниобия и тантала: № 20085132396/02, заявл. 05.08.2008: опубл. 27.04.2010. Бюл. № 12 / М. А. Муждабаева, Е. К. Копкова, П. Б. Громов – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2387722C1> (дата доступа: 10.12.2024).
218. Пат. № 2434958 РФ МПК C22B 34/24, C22B 3/16 Способ извлечения ниобия и тантала из титансодержащего редкометального концентрата: № 2010125363/02, заявл. 21.06.2010: опубл. 27.11.2011. Бюл. № 33 / М. А. Муждабаева, Е. К. Копкова, П. Б. Громов. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2434958C1> (дата доступа: 10.12.2024).
219. Копкова Е. К., Муждабаева М. А., Громов П. Б., Дрогобужская С. В. Разложение перовскитового концентрата фтороводородными экстрактами алифатических спиртов // Хим. технология. 2011. Т. 12, № 2. С. 99–107.
220. Копкова Е. К., Муждабаева М. А., Громов П. Б. Неводное разложение лопаритового концентрата октанольными экстрактами фтороводородной кислоты // Хим. технология. 2012. Т. 13, № 2. С. 101–108.
221. Копкова Е. К., Муждабаева М. А., Громов П. Б., Дрогобужская С. В. Выщелачивание ниобия(V) и тантала(V) из плюмбомикролита неводным растворителем на основе одноатомных алифатических спиртов // Химическая технология. 2015. Т. 16, № 1. С. 39–45.
222. Копкова Е. К., Муждабаева М. А., Громов П. Б., Кузнецов В. Я. Низкотемпературное неводное разложение пирохлора органическим растворителем // Цв. металлы. 2016. № 2 (878). С. 62–67.
223. Копкова Е. К., Муждабаева М. А., Кузнецов В. Я., Громов П. Б. Разложение висмутотанталитового концентрата неводным растворителем на основе одноатомного алифатического спирта и фтороводородной кислоты // Хим. технология. 2019. Т. 20, № 3. С. 104–111.
224. El Hady S. M. Separation of tantalum and niobium from the treated sulfate liquor using isodecanol // Bulletin of Faculty of Science, Zagazig University. 2017. Vol. 2017. P. 186–203.
225. Sun L., Yu H., Meng F. et al. A novel method for the separation of niobium and titanium from sulfuric acid-oxalate solutions using N235 and MIBK // Hydrometallurgy. 2021. Vol. 205. P. 105748.
226. El-Hazek M. N., Amer T.-E., El-Azm M.-G. et al. Characterization and breakdown of South Gabal EL A'urf polymineralized ore material // J. Fac. Educ. Ain Shams Univ. 2016. Vol. 35. P. 196–204.
227. Patil S. P., Shinde V. M. Selective extraction of tungsten(VI) with 4-methyl-2-pentanol from hydrochloric acid media // Analytical Letters. 1973. Vol. 6, № 8. P. 709–719.

228. *Patil S. P., Shinde V. M.* Solvent extraction and spectrophotometric determination of molybdenum in iron // *Analytica Chimica Acta*. 1973. Vol. 67, № 2. P. 473–476.
229. *Shen L., Li X., Lindberg D.* et al. Tungsten extractive metallurgy: A review of processes and their challenges for sustainability // *Min. Eng.* 2019. Vol. 142. P. 105934.
230. *Li Y., Lv S., Fu N., Zhao Z.* Recovery of tungsten from a sulfuric–phosphoric acid leaching solution by solvent extraction with 2-octanol // *JOM*. 2020. Vol. 72, № 1. P. 373–378.
231. *Li Y., Yang J., Zhao Z.* Recovery of tungsten and molybdenum from low-grade scheelite // *JOM*. 2017. Vol. 69.
232. *Yang Y., Xie B., Wang R.* et al. Extraction and separation of tungsten from acidic high-phosphorus solution // *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 164. P. 97–102.
233. *Zhang W., Yang J.-H., Zhao Z.-W.* et al. Coordination leaching of tungsten from scheelite concentrate with phosphorus in nitric acid // *J. Cent. South Univ.* 2016. Vol. 23, № 6. P. 1312–1317.
234. *Никитина Е. А.* Гетерополисоединения. М.: Госхимиздат, 1962. 424 с.
235. *Поп М. С.* Гетерополи- и изополиметаллаты. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1990. 232 с.
236. *Максимов Г. М.* Достижения в области синтеза полиоксометаллатов и изучение гетерополиокислот // *Успехи химии*. 1995. Т. 64, № 5. С. 480–496.
237. *Шевченко Д. С., Баянов В. А., Рахимова О. В.* Применение гетерополисоединений в фотометрических методах анализа // *Изв. СПб ГЭТУ «ЛЭТИ»*. 2016. № 8. С. 92–97.
238. *Pope M. T., Muller A.* Polyoxometalate chemistry: an old field with new dimensions in several disciplines // *Angewandte Chemie Int. Ed.* 1991. Vol. 30, № 1. P. 34–48.
239. *García-López E. I., Marci G.* Chapter 20 – Heterogeneous photo-assisted catalytic hydration/dehydration reactions based on Keggin and Wells–Dawson type heteropolytungstates // *Materials Science in Photocatalysis*. 2021. P. 319–337.
240. *Ueda T., Yamashita K., Onda A.* New extraction procedure for protonated polyoxometalates prepared in aqueous-organic solution and characterization of their catalytic ability // *Applied Catalysis A: General*. 2014. Vol. 485. P. 181–187.
241. *Кузнецова А. А.* Новые аспекты химии полиоксометаллатов, содержащих рутений: синтез, характеристика и реакционная способность: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИХХ СО РАН, 2022. 140 с.
242. *Antonio M. R., Chiarizia R., Jaffrennou F.* Third-phase formation in the extraction of phosphotungstic acid by TBP in n-Octane // *Sep. Sci. Tech.* 2010. Vol. 45, № 12–13. P. 1689–1698.
243. *Murakami H., Hayashi K., Tsukada I.* et al. Novel solid-state 8H^+ -heteropolyacid. Synthesis and molecular structure of a free-acid form of a Dawson-type sandwich complex, $[\text{Ti}_2\{\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{54}(\text{OH})_2\}_2]^{8-}$ // *BCSJ. The Chemical Society of Japan*. 2007. Vol. 80, № 11. P. 2161–2169.
244. *Okuhara T.* Water-tolerant solid acid catalysts // *Chem. Rev. American Chemical Society*. 2002. Vol. 102, № 10. P. 3641–3666.
245. *Smith B. J., Patrick V. A.* Quantitative determination of aqueous dodecatungstophosphoric acid speciation by NMR spectroscopy // *Aust. J. Chem. CSIRO Publ.*, 2004. Vol. 57, № 3. P. 261–268.
246. *Dubovik D. B., Tikhomirova T. I., Ivanov A. V.* et al. Determination of silicon, phosphorous, arsenic, and germanium as heteropoly acids // *J. of Anal. Chem.* 2003. Vol. 58, № 9. P. 802–819.
247. *Алимарин И. П., Судаков Ф. П., Клитина В. И.* Экстракция гетерополисоединений и ее применение в неорганическом анализе // *Успехи химии*. 1965. Т. 34, № 8. С. 1368–1387.
248. *Дорохова Е. Н., Алимарин И. П.* Экстракция гетерополисоединений и ее применение в неорганическом анализе // *Успехи химии*. 1979. Т. 48, № 5. С. 930–956.

249. *Lakshmanan V. I., Haldar B. C.* Studies on the extractive behaviour of 12-heteropoly acids. Part I: extraction of 12-tungstophosphoric acid. // *J. Ind. Chem. Soc.* 1969. Vol. 46, № 6. P. 512–524.
250. *Lakshmanan V. I., Haldar B. C.* Studies on the extractive behaviour of 12-heteropoly acids. Part II: Extraction of 12-molybdophosphoric, 12-tungstosilicic and 12-molybdosilicic acids // *J. Ind. Chem. Soc.* 1969. Vol. 47, № 3. P. 231–238.
251. *Lakshmanan V. I., Haldar B. C.* Studies on the extractive behaviour of 12-heteropoly acids: Part III. Extraction of 12-tungstophosphoric, 12-molybdophosphoric, 12-tungstosilicic and 12-molybdosilicic acids by TBP in organic diluents // *J. Ind. Chem. Soc.* 1970. Vol. 47, № 1. P. 72–78.
252. *Pope M. T.* Heteropoly and isopoly oxometalates. Berlin; New York: Springer-Verlag, 1983. 180 p.
253. *Li Y., Zhao Z.* Preparation of phosphor-tungstic acids ($H_3PW_{12}O_{40}$) by solvent extraction with 2-octanol // *Hydrometallurgy*. 2019. Vol. 185. P. 291–296.
254. *Alt F., Umland F.* Verteilung von Molybdatoheteropolysäuren des phosphors, siliciums, arsens und germaniums als ionenassoziate mit di- und tri-n-octylamin // *Z. Anal. Chem.* 1975. Vol. 274, № 2. P. 103–108.
255. *Halász A., Pungor E.* Properties and analytical applications of the heteropolymolybdates of phosphorus, arsenic, silicon and germanium – II. Modifications of the heteropoly acids // *Talanta*. 1971. Vol. 18, № 6. P. 569–575.
256. *Hagihara B., Lardy H. A.* A method for the separation of orthophosphate from other phosphate compounds // *J. of Biol. Chem.* 1960. Vol. 235, № 3. P. 889–894.
257. *Шкаравский Ю. Ф.* Экстракция фосфорно- и кремнемолибдата бутанолом-1 // Украинский химический журнал. 1964. Т. 30, № 7. С. 670–677.
258. *Murata K., Kiba T.* Studies on the formation and the extraction of molybdophosphoric acid // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1970. Vol. 32, № 5. P. 1667–1678.
259. *Wünsch G., Umland F.* Das verteilungsverhalten der heteropolywolframosäuren // *Z. Anal. Chem.* 1970. Vol. 250, № 4. P. 248–253.
260. *Филлипова Н. А., Кузнецова Л. И.* Колориметрическое определение малых количеств фосфора, мышьяка и кремния в никеле и меди // Заводская лаборатория. 1950. № 16. С. 536–546.
261. *Fujinaga T., Hori T., Kanada Y.* Role of cyclohexane in the differential selective extraction of phosphomolybdic acid and silicomolybdic acid // *Bunseki kagaku*. 1978. Vol. 27, № 7. P. 395–399.
262. *Bazzim A., Boltz D. F.* Sequential separation and indirect voltammetric determination of silicate and phosphate // *Analytical Letters*. 1976. Vol. 9, № 12. P. 1111–1124.
263. *Paul J.* Simultaneous determination of phosphorus, arsenic and germanium and the separation of silicon and arsenic by solvent extraction // *Analytica Chimica Acta*. 1966. Vol. 35. P. 200–205.
264. *Umland F., Wünsch G.* Verteilung der molybdato-phosphorsäure und molybdänsäure zwischen wässriger lösung und einigen organischen lösungsmitteln // *Z. Anal. Chem.* 1967. Vol. 225, № 2. P. 362–378.
265. *Казанский Л. П., Торченкова Е. А., Спицын В. И.* Структурные принципы в химии гетерополисоединений // Успехи химии. 1974. Т. 43, № 7. С. 1137–1159.
266. *Клицина В. И., Судаков Ф. П., Алимарин И. П.* Экстракция восстановленной фосфорномолибденовой кислоты кислородсодержащими растворителями // ЖАХ. 1965. Т. 20, № 11. С. 1145–1152.
267. *Шахова З. Ф., Дорохова Е. Н., Чуян Н. К.* Изучение продуктов восстановления кремнемолибденовой кислоты // ЖАХ. 1966. Т. 21, № 6. С. 707–713.
268. *Забоева М. И., Саврулина В. И.* Экстракция восстановленной фосфорониобиевомолибденовой гетерополиокислоты // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. 1968. Т. 9, № 5. С. 524–528.

269. Забоева М. И., Бондарева Т. Н., Штейгер З. Г., Саврулина В. И. Получение и свойства восстановленной фосфорнониобиевомолибденовой гетерополиокислоты и ее солей // ЖНХ. 1968. Т. 13, № 1. С. 127–131.
270. Yatirajam V., Dhamija S. Extractive separation and spectrophotometric determination of tungsten as phosphotungsten blue // Talanta. 1977. Vol. 24, № 8. P. 497–501.
271. Баянов В. А. Кинетика образования германомолибденового гетерополианиона в водных растворах: Дис. ... на соискание ученой степени к.т.н. СПб.: СПб ГЭУ «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), 2015. 111 с.
272. Going J., Thompson J. Spectrophotometric determination of antimony by extraction of reduced molybdoantimonylphosphoric acid with butyl acetate // Microchem. J. 1976. Vol. 21, № 1. P. 98–105.
273. Алемасова А. С., Щепина Н. Д., Чуприна А. Н. и др. Модификация аналитических форм при косвенном атомно-абсорбционном определении фосфора // Конденсированные среды и межфазные границы. 2018. Т. 20, № 3. С. 364–372.
274. Алемасова А. С., Щепина Н. Д., Чуприна А. Н., Сергеева А. С. Косвенное атомно-абсорбционное определение фосфора с использованием металлов-индикаторов меди и железа // Сб. тр. Междунар. науч. конф. «Global Science and Innovations IV», 30 окт. 2018 г, София, Болгария. С. 111–118.
275. Pat. № 20100324282A1 US C01H 1/06 Method for separating heteropolyacid: 12/816730: appl. 16.06.2010: publ. 23.12.2010 / Masayoshi Muramatsu, Satoshi Yoneda, Tsuruyo Shimazaki, Shusel Obata. – URL: <https://patents.google.com/patent/US20100324282A1> (date of the appl. 10.12.2024).
276. Пат. № 2728346 C1 РФ МПК C01G 41/00, B01G 27/188 Способ получения фосфорновольфрамовой кислоты: № 2019104484/02, заявл. 03.08.2017: опубл. 29.07.2020. Бюл. № 22 / Жонгвей Жао, Йонгли Ли. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2728346C1> (дата доступа: 10.12.2024).
277. Liao Y., Zhao Z. Effects of phosphoric acid and ageing time on solvent extraction behavior of phosphotungstic acid // Hydrometallurgy. 2017. Vol. 169. P. 515–519.
278. Liao Y., Zhao Z. Comparison of 2-octanol and tributyl phosphate in recovery of tungsten from sulfuric-phosphoric acid leach solution of scheelite // JOM. 2018. Vol. 70. P. 581–586.
279. Касиков А. Г., Петрова А. М. Рециклинг рения: монография. М.: РИОР: ИНФРА М, 2014. 95 с.
280. Палант А. А., Трошкина И. Д., Чекмарев А. М., Костылев А. И. Технология рения. М.: ООО «Галерея-Принт», 2015. 329 с.
281. Борисова Л. В., Ермаков А. Н. Аналитическая химия рения. М.: Наука, 1974. 320 с.
282. Srivastava R., Lee J., Kim M. Complexation chemistry in liquid-liquid extraction of rhenium // J. of Chem. Technol. and Biotech. 2015. Vol. 90. P. 1752–1764.
283. Бардин В. А., Петров К. И., Большаков К. А. Взаимодействие между рениевой и серной кислотами // ЖНХ. 1966. Т. 11, № 9. С. 2101–2107.
284. Касиков А. Г., Арешина Н. С. Утилизация и комплексная переработка продуктов и отходов газоочистки медно-никелевого производства Апатиты: Изд-во ФИЦ КНЦ РАН, 2019. 196 с.
285. Pat. № 2855294A US Method of extracting strong acids in an aqueous medium: 435571: appl. 18.06.1953: publ. 07.10.1958 / Suzanne Tribalat. – URL: <https://patents.google.com/patent/US2855294A> (date of the appl.: 10.12.2024).
286. Patil S. P., Shinde V. M. A fast method for extraction and separation of rhenium(VII) // Sep. Sci. 1974. Vol. 9, № 3. P. 249–255.
287. Антонов А. В., Кубасов В. Л., Ищенко А. А. Экстракционные методы в технологии рения // Цв. металлургия. 2006. № 1. С. 6–12.

288. Травкин В. Ф., Глубоков Ю. М., Медведев А. С., Емельянов В. И. Экстракция молибдена(VI) и рения(VII) алифатическими спиртами // Цв. металлургия. 2008. № 7. С. 21–25.
289. Петрова А. М. Исследование и разработка экстракционных процессов извлечения рения из отходов медно-никелевого производства и вторичного сырья: Автореферат дис. ... канд. техн. наук. Апатиты: ИХ ТРЭМС КНЦ РАН, 2012. 144 с.
290. Травкин В. Ф., Кубасов В. Л., Ищенко А. А. и др. Экстракция рения(VII) изоктанолом из кислых растворов // Цв. металлургия. 2005. № 1. С. 5–10.
291. Yatirajam V., Kakkar L. R. Separation of rhenium from molybdenum, tungsten, vanadium and some other elements by extraction with isoamyl alcohol from phosphoric acid-hydrogen peroxide // Analytica Chimica Acta. 1969. Vol. 47, № 3. P. 568–570.
292. Тюремнов А. В. Разработка экстракционной технологии регенерации серной кислоты в производствах цветных металлов и диоксида титана: Автореферат дис. ... канд. техн. наук. Апатиты, 2004. 25 с.
293. Петрова А. М., Касиков А. Г. Экстракционное извлечение рения из модельных и технологических растворов третичными аминами и спиртами различного строения // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1, № 6. С. 60–68.
294. Petrova A. M., Kasikov A. G., Bagrova E. G. Separation of rhenium(VII) and molybdenum(VI) by solvent extraction with aliphatic alcohols and mixtures of tertiary amine with aliphatic ketones from nitric acid solutions // Proceeding of Int. Conf. on Metal Solvent Extraction «2015 ISME», 10–14 nov. 2015, Three Gorges, China. P. 104–116.
295. Касиков А. Г., Петрова А. М. Влияние строения октанолов на их экстракционную способность в сернокислых растворах по отношению к рению(VII) // ЖПХ. 2007. Т. 80, № 4. С. 689–690.
296. Kasikov A. G., Petrova A. M. Effect of the structure of octanols on their extraction capacity for rhenium(VII) in sulfuric acid solutions // Russ. J. of Appl. Chem. 2007. Vol. 80, № 4. P. 672–674.
297. Kasikov A. G., Petrova A. M. Extraction of rhenium(VII) with aliphatic alcohols from acid solutions // Russ. J. Appl. Chem. 2009. Vol. 82, № 2. P. 197–203.
298. Иванов В. Г., Горленко В. А., Гева О. Н. Органическая химия. М.: Мастерство, 2003. 621 с.
399. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979. 520 с.
300. Kasikov A. G., Petrova A. M. Extraction of sulfuric and hydrochloric acids with macromolecular aliphatic alcohols of varied structure // Russ. J. of Appl. Chem. 2008. Vol. 81, № 12. P. 2079–2083.
301. Зеликман А. Н., Дрэган Л. Экстракция рения из сернокислых растворов органическими растворителями // ЖНХ. 1967. Т. 7, № 1. С. 261–268.
302. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Иностранная литература, 1963. 268 с.
303. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
304. Sadrnezhaad S. K., Alamdari E. K. Thermodynamics of extraction of ReO_4^- from aqueous sulfuric acid media with tri-n-butyl phosphate dissolved in kerosene // Metallurgical and materials transaction B. 2001. Vol. 32B. P. 5–10.
305. Наумов А. А. Экстракционное выделение молибдена-99 из растворов облученных урановых мишеней с использованием растворов гидроксамовых кислот в н-спиртах: Автореферат дис. ... канд. техн. наук. Санкт-Петербург: Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. 22 с.
306. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 302 с.
307. Бусев А. И., Фролкина В. А. Механизм экстракции молибдена(V) из солянокислых растворов // ЖНХ. 1969. Т. 14, № 5. С. 1289–1295.

308. *Yatirajam V., Kakkar L. R.* Separation of rhenium from molybdenum and other heavy metals by solvent extraction // *Microchimica Acta*. 1971. № May. P. 479–488.

309. *Yatirajam V., Prosdad R.* Separation of rhenium from molybdenum and vanadium by extraction with amyl alcohol // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1966. Vol. 220, № 5. P. 340–345.

310. *Yatirajam V., Kakkar L. R.* Microdetermination of rhenium: removal of interference from molybdenum, vanadium, tungsten and some other elements in the thiocyanate method // *Microchimica Acta*. 1970. Vol. 58, № 4. P. 708–714.

311. *Петрова А. М., Николаев А. Е.* Влияние строения высокомолекулярных алифатических спиртов на экстракцию разнозарядных анионов рения, золота и платины из солянокислых растворов // Мат. VIII межрегион. науч.-техн. конф. мол-х уч-х, специалистов и студентов вузов «Научно-практические проблемы в области химии и хим. технологий», 16–18 апреля 2014 г., г. Апатиты. С. 64–67.

312. *Yatirajam V., Kakkar L. R.* Separation of rhenium from molybdenum, tungsten, vanadium, platinum metals and other elements by reduction and solvent extraction // *Talanta*. 1970. Vol. 17, № 8. P. 759–762.

313. *Касиков А. Г.* Переработка дезактивированных платино-рениевых катализаторов // Хим. технология. 2008. Т. 9, № 8. С. 376–385.

314. *Петрова А. М., Касиков А. Г.* Экстракция Re(VII), Pt(IV) и Fe(II) первичными и вторичными алифатическими спиртами из солянокислых растворов // Сб. мат. науч.-техн. конф. «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий», 8–11 апр. 2008 г., Апатиты. С. 90–94.

315. *Kasikov A. G., Petrova A. M.* Solvent extraction of rhenium(VII) from acid solutions with high-molecular aliphatic alcohols // *Proc. of The 7th Int. Symposium on Technetium and Rhenium: Science and Utilization «ISTR-2011»*, 4–8 July, 2011, Moscow. Moscow: Granitza, 2011. P. 268–270.

316. *Petrova A. M., Nikolaev A. E., Kasikov A. G.* Using of high molecular aliphatic alcohols for solvent extraction of rhenium, gold, vanadium and accompanying elements from acidic media // *Proc. of The 6th Int. Conf. of Hydrometallurgy (ICHM'14)*, 16–19 oct. 2014, Beijing, China. 2014. P. 55.

317. *Петрова А. М., Касиков А. Г.* Извлечение рения и молибдена экстракцией синергетическими смесями на основе третичных аминов и алифатических кетонов из азотнокислых растворов // Труды КНЦ РАН. 2015. № 5. С. 190–194.

318. Пат. № 2330900 РФ МПК C22B 61/00, C22B 3/26 Способ извлечения рения (VII) из кислого раствора: № 2006142845/02, заявл. 04.12.2006; опубл. 10.08.2008. Бюл. № 22 / А. Г. Касиков, А. М. Петрова. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2330900C1/en?q=RU2330900> (дата доступа: 11.12.2024).

319. *Касиков А. Г., Петрова А. М., Калинин В. Т.* Извлечение рения из отходов сложнотермически жаропрочных сплавов на основе никеля // Сб. докл. конф. II Междунар. конгресс «Цветные металлы – 2010», 2–4 сентября 2010, г. Красноярск. С. 798–803.

320. *Kasikov A. G., Petrova A. M., Gromov P. B., Kalinnikov V. T.* Rhenium recycling from heat-resistant rhenium-containing nickel-based superalloys // *Proceedings of The 7th International Symposium on Technetium and Rhenium: Science and Utilization «ISTR-2011»*, 4–8 July, 2011, Moscow. P. 293–296.

321. *Петрова А. М., Касиков А. Г.* Извлечение рения из отходов обработки и эксплуатации жаропрочных никелевых суперсплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 3. С. 9–13.

322. *Касиков А. Г., Петрова А. М., Багрова Е. Г.* Извлечение рения из шлифотходов жаропрочных сплавов с применением жидкостной экстракции // *Цв. металлургия*. 2009. № 1. С. 15–20.

323. *Касиков А. Г., Громов П. Б., Петрова А. М., Багрова Е. Г.* Рециклинг рения из отходов авиационных жаропрочных сплавов на никелевой основе // Сб. докл. II Меж-

дунар. науч.-практ. конф. «Современные ресурсосберегающие технологии», 1–5 окт. 2012, г. Одесса, Украина. 2012. С. 29–33.

324. *Арешина Н. С., Касиков А. Г., Петрова А. М., Кишуманева Е. С.* Извлечение рутения из многокомпонентных растворов от переработки вторичного сырья методом дистилляции // Цв. металлы. 2017. № 4. С. 35–40.

325. *Касиков А. Г., Петрова А. М., Арешина Н. С.* и др. Извлечение рения и рутения из отходов производства сложнолегированных жаропрочных сплавов на никелевой основе // Сб. тез. XX Междунар. Черняевской конф. по хим-и, анализу и технологии платиновых мет-в, 7–12 окт. 2013 г., г. Красноярск. С. 143.

326. *Петрова А. М., Николаев А. Е., Щелокова Е. А., Касиков А. Г.* Перспективы применения октанолов при комплексной переработке техногенных отходов, содержащих редкие и благородные металлы // Мат. IX Междунар. конф. «Эффективное использование ресурсов и охрана окружающей среды – ключевые вопросы развития горно-металлургического комплекса» и XII Междунар. конф. «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материалов и наноматериалов», 20–23 мая 2015 г., г. Усть-Каменогорск, Казахстан. Т. 3. С. 204–209.

327. Пат. № 2412267 С1 РФ МПК C22B 61/00, C22B 23/00, C22B 3/08 Способ извлечения рения из металлических отходов никельсодержащих жаропрочных сплавов: № 2009145364/02, заявл. 07.12.2009; опубл. 20.02.2011. Бюл. № 5 / А. Г. Касиков, А. М. Петрова, Е. Г. Баргова, Н. В. Сербя, В. Т. Калининков. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2412267C1> (дата доступа: 11.12.2024).

328. *Гукасян Ж. Г., Барышева К. Ф., Саакян О. А., Арустамян Р. К.* Экстракционное извлечение рения кубовыми остатками бутиловых спиртов C7-C9 // Науч. сообщ. н.-и. и проектн. Инст-та цв. металлургии (Армнипроцветмет). 1979. № 21. С. 18–21.

329. *Гукасян Ж. Г., Барышева К. Ф., Саакян О. А., Арустамян Р. К.* Экстракционное извлечение рения жирными спиртами // Науч. сообщ. н.-и. и проектн. Инст-та цв. металлургии (Армнипроцветмет). 1979. № 21. С. 16–18.

330. *Гукасян Ж. Г., Саакян О. А., Арустамян Р. К.* Сивушное масло – селективный экстрагент рения // Цв. металлы. 1979. № 12. С. 61–62.

331. *Гукасян Ж. Г., Саакян О. А., Арустамян Р. К.* Новая технология экстракционного извлечения рения из производственных растворов // Промышленность Армении. 1979. № 11. С. 38–40.

332. *Касиков А. Г., Дворникова А. М., Сандалов И. П.* Извлечение рения и платины из железного коллектора после плазменной плавки отработанных катализаторов риформинга // Тр. II Международной научно-практической конференции, посвященной памяти академика Н. П. Сажина «Редкие металлы и материалы на основе: технологии, свойства и применение» (РЕДМЕТ-2022), 23–25 нояб. 2022 г., Москва. М., 2023. С. 39–45.

333. *Дворникова А. М., Касиков А. Г.* Синергетическая экстракция рения (VII) смесями на основе высокомолекулярных алифатических спиртов и кетонов из сернокислых растворов // Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение. 2020. Т. 11, № 3–4. С. 51–54.

334. *Дворникова А. М., Касиков А. Г.* Изучение возможности селективной экстракции рения смесью алифатических спирта и кетона из кислых растворов переработки ренийсодержащих отходов // Труды КНЦ РАН. 2021. Т. 12, № 2(5). С. 83–86.

335. *Aneva Z., Arpadjan S., Alexandrov S., Kovatcheva K.* Synergetic extraction of platinum(IV) from dilute hydrochloric acid by isoamyl alcohol – methylisobutylketone mixture // Mikrochim Acta. 1986. Vol. 88, № 5. P. 341–350.

336. *Касиков А. Г., Петрова А. М.* Экстракция рения(VII) три-изо-октиламином из сернокислых растворов // ЖПХ. 2006. Т. 79, № 6. С. 925–929.

337. *Kasikov A. G., Petrova A. M.* Recovery of rhenium(VII) with triisooctylamine from sulfuric acid solutions // Russ. J. of Appl. Chem. 2006. Vol. 79, № 6. P. 914–919.

338. Yu R., Yang H., Yu X. et al. Extraction and separation of iron technology and research progress // Sep. Purif. Tech. 2024. Vol. 334. P. 125985.
339. Копкова Е. К., Склокин Л. И. Получение высокочистого оксида железа из техногенного сырья методом жидкостной экстракции // Хим. технология. 2001. Т. 2, № 11. С. 20–26.
340. Grzeszczyk A., Regel-Rosocka M. Extraction of zinc(II), iron(II) and iron(III) from chloride media with dibutylbutylphosphonate // Hydrometallurgy. 2007. Vol. 86, № 1. P. 72–79.
341. Magini M., Caminiti R. On the structure of highly concentrated iron(II) salt solutions // J. of Inorg. and Nucl. Chem. 1977. Vol. 39, № 1. P. 91–94.
342. Magini M. An X-ray investigation on the structure of iron(II) perchlorate solutions // J. Inorg. Nucl. Chem. 1978. Vol. 40, № 1. P. 43–48.
343. Латышева В. А., Караван С. В., Кожевников О. А. Отражение особенностей координации воды вокруг ионов на свойствах водных растворов перхлоратов 3d-металлов // Проблемы современной химии координационных соединений. 1970. Вып. 3. С. 95–127.
344. Giubileo G., Magini M., Licheri G. et al. On the structure of iron(II) chloride solutions // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, № 6. P. 1001–1002.
345. Андреев С. И., Смирнова М. Ф. О структуре гидратного окружения ионов Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} в водных растворах // ЖОХ. 1968. Т. 38, № 7. С. 1434–1436.
346. Wertz D. L., Steele M. L. Coordination of iron (3+) ion in concentrated aqueous solutions with chloride ligands // Inorg. Chem. American Chemical Society, 1980. Vol. 19, № 6. P. 1652–1656.
347. Пыхтеев О. Ю., Ефимов А. А., Москвин Л. Н. Гидролиз аквакомплексов железа(III) // ЖПХ. 1999. Т. 72, № 2. С. 11–21.
348. Hair N. J., Beattie J. K. Structure of hexaaquairon(II) nitrate trihydrate. Comparison of iron(II) and iron(III) bond lengths in high-spin octahedral environments // Inorg. Chem. 1977. Vol. 16, № 2. P. 245–250.
349. Gawali S. Selective extraction and separation of iron(II) with 4-methylpentan-2-ol // Talanta. 1974. Vol. 21, № 11. P. 1212.
350. Pat. № 2318823A1 CA B01D 11/04, C01G 49/10, C01B 9/02 Solvent extraction of ferric chloride: 60/075936: appl. 25.02.1998: publ. 02.09.1999 / Satish C. Wadhawan. – URL: <https://patents.google.com/patent/CA2318823A1/en?q=CA2318823A1> (date of the appl.: 11.12.2024).
351. Пат. № 2171786 РФ МПК C01G 49/10 Способ получения раствора хлорида трехвалентного железа (варианты): № 2000116021/12, заявл. 19.06.2000: опубл. 10.08.2001. Бюл. № 22 / Л. И. Склокин, В. Т. Калинин, Уолтер Сикман, Сатиш Ватхаван. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2171786C1> (дата доступа: 11.12.2024).
352. Дегтев М. И. Закономерности экстракции ионов железа(III) из хлороводородных растворов алифатическими спиртами // Вестник Пермского университета. 2013. № 1(9). С. 37–45.
353. Соколов А. Ю. Экстракция железа(III) алифатическими кетонами и спиртами из хлоридных растворов: Автореферат дис. ... канд. техн. наук. Апатиты, 2023. 22 с.
354. Дегтев М. И. Об экстракции ионов галлия(II), железа(III) и таллия(III) из растворов HCl в смесь октанола и хлороформа // Вестник Пермского Университета. Серия: Химия. 2014. № 1 (13). С. 40–49.
355. Соколов А. Ю., Касиков А. Г. Экстракционное извлечение железа(III) из высококонцентрированных никелевых и кобальтовых растворов // Труды КНЦ РАН. 2020. Т. 11, № 3–4. С. 177–182.
356. Соколов А. Ю., Касиков А. Г. Влияние элементов-высаливателей подгруппы железа на экстракционное извлечение железа (III) из хлоридных растворов кислородсодержащими экстрагентами // Труды КНЦ РАН. Сер. Техн. науки. 2022. Т. 22, № 13(1). С. 241–245.

357. *Rajaratnam G. P., Ellis T. K., Adams A. P. et al.* Chemical speciation of zinc-halide complexes in zinc/bromine flow battery electrolytes // *J. of the Electrochem. Soc.* 2021. Vol. 168, № 7. P. 070522.
358. *Alguacil F. J., Martínez S.* Solvent extraction of Zn(II) by Cyanex 923 and its application to a solid-supported liquid membrane system // *J. of Chem. Tech. Biotech.* 2001. Vol. 76, № 3. P. 298–302.
359. *Khan M. A., Schwing-Weill M. J.* Stability and electronic spectra of the copper(II) chloro complexes in aqueous solutions // *Inorg. Chem.* 1976. Vol. 15, № 9. P. 2202–2205.
360. *Lyle S. J.* Solvent extraction in inorganic analytical chemistry // *Sel. Annu. Rev. Anal.* 1973. Vol. 3. P. 1.
361. *Magini M.* Hydration and complex formation study on concentrated MCl_2 solutions [$\text{M} = \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}$] by x-ray diffraction technique // *The Journal of Chemical Physics.* 1981. Vol. 74, № 4. P. 2523–2529.
362. *Rudolph W. W., Irmer G.* Hydration and speciation studies of Mn^{2+} in aqueous solution with simple monovalent anions (ClO_4^- , NO_3^- , Cl^- , Br^-) // *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42, № 40. P. 14460.
363. *Luin U., Arcon I., Valant M.* Structure and population of complex ionic species in FeCl_2 aqueous solution by X-ray absorption spectroscopy // *Molecules.* 2022. Vol. 22, № 27(3). P. 642.
364. *Sharma R. P., Jindal M., Prasad R. N.* Mixed ligand complexes of alkaline earth metals. *Part I.* Mg(II) and Ca(II) complexes with salicylaldehyde, o-Hydroxyacetophenone and 2, 4-Pentanedione // *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry.* 1984. Vol. 14, № 4. P. 501–511.
365. *Caminiti R., Licheri G., Piccaluga G. et al.* Order phenomena in aqueous AlCl_3 solutions // *J. of Chem. Physics.* 1979. Vol. 71, № 6. P. 2473–2476.
366. *Magini M., Radnai T.* X-ray diffraction study of ferric chloride solutions and hydrated melt. Analysis of the iron (II)–chloride complexes formation // *The Journal of Chemical Physics.* 1979. Vol. 71, № 11. P. 4255–4262.
367. *Habenschuss A., Spedding F. H.* The coordination (hydration) of rare earth ions in aqueous chloride solutions from x-ray diffraction. II. LaCl_3 , PrCl_3 , and NdCl_3 // *J. of Chem. Physics.* 1979. Vol. 70, № 8. P. 3758–3763.
368. *Чукреев К. Г., Дорожко В. А., Афонин М. А.* Математическая модель экстракции FeCl_3 и HCl в системе $\text{FeCl}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$ -ундекан-1-ол // *ЖОХ.* 2022. Т. 92, № 1. С. 115–164.
369. *Sokolov A., Valeev D., Kasikov A.* Solvent extraction of iron(II) from Al chloride solution of bauxite HCl leaching by mixture of Aliphatic alcohol and ketone // *Metals.* 2021. Vol. 11, № 2. P. 321.
370. *Касиков А. Г., Соколов А. Ю.* Экстракционное извлечение железа (III) из растворов хлороводородной кислоты изомерами октанола в инертных разбавителях // *Современные наукоемкие технологии.* 2019. № 3–2. С. 187–192.
371. *Попандопуло Н. В., Турнаков А. И.* Экстракционно-органометрическое определение нейтральных экстрагентов в водных растворах // *ЖАХ.* 1987. Т. 42, № 4. С. 737–739.
372. *Николаев А. В., Михайлов М. П., Яковлева И. И.* Тройные системы «хлорное железо–вода–органический растворитель» // *Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. наук.* 1969. № 4. С. 28–29.
373. *Pat. № 3497330A US C01B 25/22, C01B 25/18, B01D 11/04* Solvent extraction of iron from phosphoric acid: 430853: appl. 08.02.1965: publ. 24.02.1970 / Avraham M. Baniel, Ruth Blumberg. – URL: <https://patents.google.com/patent/US3497330A> (date of the appl.: 11.12.2024).
374. *Kasikov A. G., Sokolov A., Shchelokova E.* Extraction of iron(III) from nickel chloride solutions by mixtures of aliphatic alcohols and ketones // *Solv. Extr. Ion Exch.* 2022. Vol. 40, № 3. P. 1–18.
375. *Соколов Н. Д.* Водородная связь // *Успехи физических наук.* 1955. Т. 57, № 2. С. 205–278.

376. Zhou X., Wang M., Guan W. et al. Solvent Extraction of Fe³⁺ with 2-octanol from wastewater after gallium recovery // *Rare Metal Technology* 2024 / ed. K. Forsberg et al. Cham: Springer Nature Switzerland, 2024. P. 281–290.
377. Пат. № 2725322 РФ МПК C22B 3/26, C01G 49/10, C22B 7/00, C22B 3/0009 Способ очистки хлоридного раствора от железа: № 20207657/12, заявл. 18.02.2020: опубл. 02.07. 2020. Бюл. № 19 / А. Г. Касиков, А. Ю. Соколов, Е. А. Щелокова. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2725322C1> (дата доступа: 11.12.2024).
378. Касиков А. Г., Щелокова Е. А., Соколов А. Ю., Майорова Е. А. Переработка и повторное использование железистых отходов медно-никелевого производства // *Горный журнал*. 2020. № 9. С. 91–95.
379. Yi X., Huo G., Tang W. Removal of Fe(III) from Ni-Co-Fe chloride solutions using solvent extraction with TBP // *Hydrometallurgy*. 2020. Vol. 192. P. 105265.
380. Zhou X., Shen Y., Peng J., Liu Q. Separation of Fe(II) and Al via tributyl phosphate and 2-octanol in the comprehensive recovery process of metals from hydrochloric acid leaching solution of fly ash // *Solvent Extraction Research and Development, Japan*. 2021. Vol. 28, № 1. P. 59–68.
381. Pat. № 4490338A US C01G 49/00 Process for separating trivalent iron from an aqueous chloride solution: 169518: appl. 21.07.1980: publ. 25.12.1984 / Achille De Schep- per, Marc Coussement. – URL: <https://patents.google.com/patent/US4490338A> (date of the appl. 11.12.2024).
382. Chen Jiayong (Chia-yung), Yu S., Liu S. et al. New mixed solvent systems for the ex- traction and separation of ferric iron in sulphate solutions // *Hydrometallurgy*. 1992. Vol. 30, № 1–3. P. 401–416.
383. Wang X., Liu W., Liang B. et al. Combined oxidation and 2-octanol extraction of iron from a synthetic ilmenite hydrochloric acid leachate // *Sep. Purif. Technol*. 2016. Vol. 158. P. 96–102.
384. Золотов Ю. А. Гидратация и сольватация экстрагирующихся кислот и солей // *Успехи химии*. 1963. Т. 32, № 2. С. 220–238.
385. Zhao Y.-Y., Tsuchide E., Choe Y.-K. et al. Ab initio studies on the proton dissociation and infrared spectra of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) membranes // *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2014. Vol. 16. P. 1041–1049.
386. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds // *Handbook of vibrational spectroscopy*. 1st ed. / ed. J. M. Chalmers, P. R Griffiths. Wiley, 2006. P. 1872–1892.
387. Bizek V., Horáček J., Koušová M. Amine extraction of citric acid: effect of diluent // *Chemical Engineering Science*. Pergamon. 1993. Vol. 48, № 8. P. 1447–1457.
388. Orabi A. S. Physical properties of some new uranyl complexes with ligands derived from acetone // *Monatshefte fuer Chemie*. 1998. Vol. 129, № 11. P. 1139–1149.
389. Vasylieva A., Doroshenko I., Pogorelov V. et al. FTIR spectra of n-octanol in liquid and solid states // *J. Ukrainian of Physics*. 2015. Vol. 60, № 8. P. 723–727.
390. Špadina M. Solvation and ion specificity in complex media. Montpellier, France: Université Montpellier, 2019. 263 p.
391. Huang A., Deng W., Li X. et al. Long-chain alkanol–alkyl carboxylic acid-based low-viscosity hydrophobic deep eutectic solvents for one-pot extraction of anthraquinones from Rhei Radix et Rhizoma // *J. Pharm. Analysis*. 2022. Vol. 12, № 1. P. 87–95.
392. Кожевникова А. В., Зиновьева И. В., Заходяева Ю. А., Вошкин А. А. Гидрофоб- ные эвтектические растворители на основе спиртов и камфоры в экстракции Fe(III) из солянокислых растворов // *Теоретические основы химической технологии*. 2024. Т. 58, № 3. P. 347–355.
393. Kozhevnikova A. V., Lobovich D. V., Milevskii N. A. et al. Kinetics and reusability of hydrophobic eutectic solvents in continuous extraction processes in a pilot setting: 12 // *Processes*. MDPI, 2024. Vol. 12, № 12. P. 2879.

394. Kozhevnikova A. V., Uvarova E. S., Maltseva V. E. et al. Design of eutectic solvents with specified extraction properties based on intermolecular interaction energy // *Molecules*. MDPI, 2024. Vol. 29, № 21. P. 5022.
395. Pat. № 2880063A US Process for the preparation of phosphoric acid: 649649: appl. 01.04.1957: publ. 31.03.1959 / Avraham M. Baniel, Ruth Blumberg. – URL: <https://patents.google.com/patent/US2880063A> (date of the appl.: 11.12.2024).
396. Pat. № 3338674A US Process for preparation of substantially pure phosphoric acid: 279156: appl. 09.05.1963: publ. 29.08.1967 / Avraham M. Baniel, Ruth Blumberg, Alexander Alon. – URL: <https://patents.google.com/patent/US3338674A> (date of the appl.: 11.12.2024).
397. Pat. № 3573005A US B01D 11/04, C01B 25/22 Process for cleaning phosphoric acid: 790187: appl. 13.11.1968: publ. 30.04.1971 / Avraham M. Baniel, Ruth Blumberg. – URL: <https://patents.google.com/patent/US3573005A> (date of the appl.: 11.12.2024).
398. Pat. № 3903247A US C01B 25/16 Cleaning of phosphoric acid: 485804: appl. 05.07.1974: publ. 02.09.1975 / Avraham M. Baniel, Ruth Blumberg. – URL: <https://patents.google.com/patent/US3903247A> (date of the appl.: 11.12.2024).
399. Копкова Е. К., Склокин Л. И., Калинин В. Т. Разработка и перспективы внедрения технологии высококачественного оксида железа из природного и техногенного железосодержащего сырья / В сб. «Инновационный потенциал...» Апатиты: Изд-во Колесного научного центра РАН, 2005. С. 238–243.
400. Zhu K., Wei Q., Li H., Ren X. Solvent extraction of titanium from ilmenite hydrochloric acid leachate: Optimization and investigation of extraction reactions of all contained metal ions // *Minerals Engineering*. 2022. Vol. 186. P. 107744.
401. Пат. № 2211871 C1 РФ МПК C22B 34/24, C22B 34/12, C22B 59/00, C22B 3/04, C22B 3/26 Способ переработки лопаритового концентрата: № 2001132200/02, заявл. 29.11.2001: опубл. 10.09.2003. Бюл. № 19 / Н. И. Касикова, Н. В. Зоц, А. Г. Касиков, В. Э. Лейф. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2211871C1> (дата доступа: 11.12.2024).
402. Пат. № 2711068 C1 РФ МПК C01G 53/09, C22B 7/00, C22B 1/08 Способ получения хлорида никеля: № 2019122228, заявл. 11.07.2019: опубл. 15.01.2020. Бюл. № 2 / А. Г. Касиков, Е. С. Кшуманева, А. Ю. Соколов. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2711068C1> (дата доступа: 11.12.2024).
403. Соколов А. Ю., Алиев Д. В., Касиков А. Г. Экстракция железа (III) октиловым спиртом и его смесью с алифатическим разбавителем из растворов от выщелачивания боксита хлороводородной кислотой // *Труды КНЦ РАН*. 2019. Т. 10, № 1(3). С. 333–340.
404. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТ С 12–2019 Производство никеля и кобальта. М.: Бюро НД Т, 2019. 187 с.
405. Хомченко О. А., Садовская Г. И., Дубровский В. Л. и др. Разработка и внедрение хлорной технологии производства никеля и кобальта в ОАО «Кольская ГМК» // *Цв. металлы*. 2014. № 9. С. 81–88.
406. Цапах С. Л., Мальц И. Э., Четверкин А. Ю., Смирнов П. В. Железоочистка высокохлоридных никелевых растворов // *Цв. металлы*. 2019. № 11. С. 61–66.
407. Касиков А. Г., Дьякова Л. В., Соколов А. Ю., Арешина Н. С. Получение солей цветных металлов и железа из продуктов и отходов медно-никелевого производства // *Труды КНЦ. Серия: Технические науки*. Россия, 2023. Т. 14, № 1. С. 57–63.
408. Binnemans K., Jones P. T. Solvometallurgy: An emerging branch of extractive metallurgy // *J. Sustain. Metall.* 2017. Vol. 3, № 3. P. 570–600.
409. Копкова Е. К., Shchelokova E. A., Gromov P. B. Processing of titanomagnetite concentrate with a hydrochloric extract of n-octanol // *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 156. P. 21–27.
410. Nadirov R., Karamurzaev G. Enhancing synthetic zinc ferrite hydrochloric acid leaching by using isopropanol as a solvent // *Mining, Metallurgy and Exploration*. 2022. № 39(2). P. 1743–1751.

411. Pat. № 102660678 CN C22B 3/00, C22B 3/26 Method for selectively separating iron from hydrochloric acid solution containing ferrous chloride: CN201210153853 20120517: appl. 17.05.2012: publ. 12.09.2012 / Chun Li, Xiaomei Wang, Bin Liang, Li Lv, Pan Wu, Jin Ma. – URL: <https://patents.google.com/patent/CN102660678A> (date of the appl. 11.12.2024).
412. Пат. № 2796484 C1 РФ МПК C01G 49/10, C22B 34/26 Способ извлечения хлорида железа(III) из хлоридного раствора: № 2022123349, заявл. 31.08.2022: опубл. 24.05.2023. Бюл. № 15 / А. Г. Касиков, А. Ю. Соколов. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2796484C1> (дата доступа: 11.12.2024).
413. Kurniawan K., Lee J.-H., Lee H. et al. Solvleaching process of metal oxides using acidic organic extractants // J. of Sustainable Metallurgy. 2024. № 10. P. 965–981.
414. Myasoedov B., Kirby H., Tananaev I. Protactinium // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. Honour editor J. J. Katz. 3rd ed. Netherlands: Springer, 2006. Vol. 1. P. 161–252.
415. Пальшин Е. С., Мясоедов Б. Ф., Давыдов А. В. Аналитическая химия протактиния. М.: Наука, 1968. 240 с.
416. Scherff H., Herrmann G. Ionic species of pentavalent protactinium in hydrochloric acid solutions // Radiochimica Acta. 1966. Vol. 6, № 2. P. 53–61.
417. Pershina V., Fricke B., Ionova G. V. Theoretical study of the physicochemical properties of the light transactinides // J. of Alloys and Compounds. 1994. Vol. 213–214. P. 33–37.
418. Jerome S. M., Collins S. M., Happel S. et al. Isolation and purification of protactinium-231 // Appl. Radiation and Isotopes. 2018. Vol. 134. P. 18–22.
419. Elson R., Mason G. W., Peppard D. F. et al. Isolation of protactinium from a new source // J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73, № 10. P. 4974–4975.
420. Vasiliev A. N., Ermolaev S. V., Lapshina E. V. et al. Production of ^{230}Pa as a source for medical radionuclides ^{230}U and ^{226}Th including isolation by liquid–liquid extraction // Solv. Extr. Ion Exch. 2022. Vol. 40, № 7. P. 735–755.
421. Knight A. W., Eittrheim E. S., Nelson A. W. et al. Trace-level extraction behavior of actinide elements by aliphatic alcohol extractants in mineral acids: insights into the trace solution chemistry of protactinium // Solv. Extr. Ion Exch. 2016. Vol. 34, № 6. P. 509–521.
422. Kumari N., Pathak P. N., Prabhu D. R., Manchanda V. K. Solvent extraction studies of protactinium for its recovery from short cooled spent fuel and high-level waste solutions in thorium fuel cycle using diisobutyl carbinol (DIBC) as extractant // Desalination and Water Treatment. 2012. Vol. 38. P. 46–51.
423. Knight A. W., Eittrheim E., Nelson A., Schultz M. A calculation model for liquid-liquid extraction of protactinium by 2, 6-dimethyl-4-heptanol // Nukleonika. 2015. Vol. 60, № 4. P. 837–845.
424. Sill C. W. Preparation of protactinium-233 Tracer. // Anal. Chem. Am. Chem. Soc. 1966. T. 38, № 11. P. 1458–1463.
425. Спицын В. И., Дьячкова Р. А. Концентрирование Pa^{231} из отходов уранового производства // Атомная энергия. 1964. Т. 16, № 2. P. 134–137.
426. Knight A. W., Eittrheim E. S., Nelson A. W. et al. A simple-rapid method to separate uranium, thorium, and protactinium for U-series age-dating of materials // J. of Environ. Radioactivity. 2014. Vol. 134. P. 66–74.
427. Ермолаев С. В. Получение медицинских радионуклидов $^{117\text{m}}\text{Sn}$ и ^{225}Ac из мишеней, облученных протонами средних энергий, и разработка $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ генератора: Диссертация на соискание ученой степени д.х.н. Троицк, М.: Институт Ядерных Исследований РАН, 2022. 294 с.
428. Oliver J. R. Extraction of protactinium with diisobutylcarbinol. Oak Ridge National Laboratory, 1959. 18 p.
429. Остапенко В. С., Синенко И. Л. Выделение ^{230}Pa из облученной ториевой мишени // Сб. Мат. Междунар. молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016», 11–15 апреля 2016 г., Москва.

430. *Ostapenko V., Sinenko I., Arefyeva E.* et al. Sorption of protactinium(V) on extraction chromatographic resins from nitric and hydrochloric solutions // J. of Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 311. P. 1545–1550.

431. *Horwitz E. P., McAlister D. R., Dietz M. L.* Extraction chromatography versus solvent extraction: how similar are they? // Sep. Sci. and Technol. 2006. Vol. 41, № 10. P. 2163–2182.

432. *Knight A. W., Nelson A., Eitrheim E.* et al. A chromatographic separation of neptunium and protactinium using 1-octanol impregnated onto a solid phase support // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 307, № 1. P. 59–67.

Научное издание

**Касиков А. Г., Дворникова А. М.,
Белогурова Е. А., Соколов А. Ю.**

**ЭКСТРАКЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ МЕТАЛЛОКИСЛОТ
АЛИФАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ
И СМЕСЯМИ НА ИХ ОСНОВЕ**

Издатель – Российская академия наук
Издается по решению Научно-издательского совета
Российской академии наук (НИСО РАН)
от 13.02.2025 № 19 и распространяется бесплатно

Художник *П. Э. Палей*
Корректоры *А. Ю. Обод, С. О. Розанова*

Подписано к печати 12.11.2025
Формат 70 × 100¹/₁₆. Гарнитура Times New Roman
Печать офсетная
Усл.печ.л. 13,25. Уч.-изд.л. 16,6
Тираж 300 экз. Тип. зак.

ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1

Е-mail: info@naukapublishers.ru
<https://naukapublishers.ru>
<https://naukabooks.ru>

ФГБУ «Издательство «Наука»
(Типография «Наука»)
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1