

Научный отчет за 2007 г. по гранту
Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ

1. Научная школа НШ-5487.2006.3

«Исследование гетерогенных систем и процессов в комплексной переработке полиметаллического сырья»

2. Научный руководитель: чл.-корр. РАН Г.Л.Пашков

3. Полученные за отчетный период главные результаты

Изучены практически значимые химические межфазные реакции в системах Т -Ж, Ж – Ж, Т - Г, показан их вклад в механизмы растворения, окисления, пассивации, гидрофобизации сульфидов металлов, сольватации при катионообменной экстракции, газофазного восстановления $TiCl_4$ субхлоридами алюминия. Результаты исследований рекомендуются для разработки инвестиционных проектов для предприятий цветной металлургии.

3.1. Изучение химических межфазных реакций в системе Т - Ж для выдачи рекомендации по совершенствованию технологии переработки минерального сырья

3.1.1. Изучение спонтанного осаждения наночастиц золота на сульфидах металлов

Михлин Ю.Л., Романченко А.С., Лихацкий М.Н., Томашевич Е.В., Кокорина А.Н., Кононов Ю.С.

Выполнено сравнительное изучение спонтанного восстановительного осаждения наночастиц золота (НЧЗ) на поверхности природных сульфидов FeS_2 (пирит), Fe_7S_8 (пирротин), $FeAsS$ (арсенопирит), $CuFeS_2$ (халькопирит), PbS (галенит), ZnS (сфалерит) из водных растворов 10^{-3} - 10^{-5} М $HAuCl_4$ при комнатной температуре, используя методы сканирующей зондовой микроскопии (СТМ, СТС, АСМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с синхротронным возбуждением (СИ-РФЭС), электрохимии. На всех минералах золото осаждается как металлические наночастицы, размер которых составляет от 2-3 до 30-50 нм и зависит от природы сульфида, степени окисления его поверхности и продолжительности осаждения. После обработки шлифованных на воздухе образцов раствором 10^{-4} М $AuCl_4^-$ (рН 1.5) в течение 10 мин, концентрация золота на поверхности уменьшалась в ряду $CuFeS_2 > ZnS > PbS > FeAsS > FeS_2 > Fe_7S_8$. По данным РФЭС, количество осажденного золота коррелирует со степенью окисленности поверхности сульфидов в ходе реакции. Примерно в таком же порядке растет стационарный (компромиссный) потенциал сульфидов, а также увеличивается содержание железа (II) в составе минералов. Сделан вывод, что потенциал определяется в большей степени реакциями ионов железа (II) и (III), чем сопряженными реакциями восстановления комплексов золота и окисления сульфидов. Можно предположить, что образование «невидимого» золота в гидротермальных системах зависит, прежде всего, от их электрохимического потенциала. Отсюда, в частности, следует, что известная связь мышьяка и золота в сульфидных минералах обусловлена не структурой твердой фазы, а условиями осаждения, так как и мышьяк, и золото переходят в твердую фазу при низких потенциалах.

По данным туннельной микроскопии размер, количество, пространственное распределение образовавшихся частиц золота зависят от состояния поверхности сульфида и продолжительности осаждения. Данные СТМ хорошо согласуются с результатами РФЭС. Линии дублета Au 4f можно разложить на три компоненты, «объемного» золота около 83.6 эВ, слабую линию химически связанного Au(I) ($E_{св}$ примерно 85 эВ), и наночастиц, положение которых различается для разных условий. Увеличение энергий

связи Au 4f тем больше, чем меньше размеры частиц Au, определенные с помощью СТМ. Одновременно в туннельных спектрах наблюдается снижение токов туннелирования с уменьшением размера наночастиц золота. Оба эффекта исчезают для частиц диаметром 15-20 нм, в том числе тесно ассоциированных кластеров. Снижение туннельных токов и увеличение до 1 эВ энергий связи фотоэлектронной линии Au 4f с уменьшением размера наночастиц обнаружены на всех сульфидах, независимо от их электрофизических свойств. По-видимому, это объясняется влиянием адсорбированной на наночастицах серы или/и свойствами окисленной сульфидной подложки. Для серебросодержащих продуктов на всех изученных сульфидах обычно наблюдались зависимости, характерные для туннельного контакта металл (зонд) - полупроводник (видимо, сульфид серебра) - полупроводник (сульфидный минерал). Свойства ультрадисперсного золота в сульфидных системах необходимо учитывать, в частности, при анализе и переработке сырья, содержащего «невидимое» золото; оно может найти применение и в других областях.

С помощью методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей туннельной микроскопии изучены продукты взаимодействия сульфид-ионов с водными растворами HAuCl_4 . При исходном соотношении в жидкой фазе $\text{S/Au} = 2.5-3$ при комнатной температуре ни металлические, ни сульфидные частицы не образуются. После высушивания на подложке в ПЭМ, СТМ, АСМ наблюдаются субмикронные агрегаты с сетчатой структурой, которая распадается с образованием наночастиц сульфида Au_2S и металлического золота размерами менее 5 нм под электронным пучком в вакууме и на воздухе. Такие структуры следует, видимо, рассматривать как «жидкие» прекурсоры наночастиц, обладающие необычно высокой адгезией и дающие покрытие примерно 5 нм толщиной даже на высокорентрированном пирографите.

При снижении содержания серы связанность структуры уменьшается, появляются частицы Au^0 размерами 2-5 нм и 8-20 нм, обычно разупорядоченные, и, в меньшем количестве, Au_2S . При отношении S/Au от примерно 0.4 до 1.5 образуются наночастицы золота нескольких типов: округлые частицы размерами 2-5 нм, округлые или многогранники 8-30 нм, плоские треугольные и гексагональные частицы (20-200 нм) и небольшое число наностержней. Размеры и выход разных видов НЧЗ и их ассоциация зависят от условий синтеза. Для таких золей характерно появление второго, перестраиваемого в ближней ИК-области максимума поглощения.

Усиленное поверхностью комбинационное рассеяние (SERS) наблюдается для золей последнего типа, причем наибольшее усиление спектра имеет место для золей, в спектрах которых присутствует (гидро)сульфидная форма серы. Интенсивность SERS слабо возрастает с ростом и красным смещением второго плазмонного пика; усиление, по-видимому, происходит в локальных зонах ассоциации наночастиц и мало связано с плоскими частицами. Нагревание золя с добавлением цитрат-ионов снижает ассоциацию наночастиц и практическому исчезновению SERS, но почти не влияет на морфологию наночастиц и их плазмонные спектры, в том числе интенсивность и положение второго, длинноволнового плазмонного пика (если его интенсивность не была очень низка). Сопоставление спектров плазмонного резонанса, SERS и данных ПЭМ показывает, что второй, перестраиваемый максимум поглощения обусловлен, в основном, плоскими частицами металлического золота.

В природных условиях влиянием комплексов золота на потенциалы сульфидов металлов можно пренебречь (из-за очень низких концентраций), они будут определяться, в значительной степени, концентрациями растворимых редокс компонент, парциальными давлениями H_2 , H_2S и природой сульфидного минерала. Поэтому накопление золота в мышьяковистом пирите и арсенопирите можно объяснить тем, что эти минералы осаждаются при более низких потенциалах, чем пирит, не содержащий мышьяк. Это предполагает, что наличие мышьяка в пирите является показателем благоприятных условий для осаждения золота, и не требуются какие-либо структурные предпосылки

взаимосвязи мышьяка и золота. Примесь мышьяка, вероятно, приводит к образованию пирита р-типа проводимости, облегчая окисление пирита и, таким образом, осаждение золота. Дефицит железа в решетке пирита, который часто связывают с внедрением золота, может являться не причиной этого, а следствием окисления пирита.

Все сказанное выше относится, строго говоря, к одной из форм «невидимого» золота, присутствующего в сульфидах, - связанного на поверхности кристаллов. Состояние и процессы образования других форм, вполне вероятно, определяются иными причинами. Данная работа была направлена на изучение поверхностных химических реакций, и факторы, определяющие образование месторождений золота, детально не обсуждаются.

3.1.2. Выщелачивание сульфидов свинца (галенита) и цинка (сфалерита) азотнокислыми растворами

Холмогоров А.Г., Астанчик С.В., Михнев А.Д., Миронкина Н. В., Вязовой О.Г., Михлин Ю.Л. Пантелеева, М.В., Сайкова С.В., Зашихин А.В., Комлева О.Н.

В настоящее время практически весь свинец из рудного сырья получают пирометаллургическими способами: метод «Империал смелтинг», процесс «КИВЦЭТ - ЦС», восстановительная плавка агломерата и др.

Термические процессы в технологии свинца являются сложными, многостадийными и громоздкими комплексами, экологически опасными, с тяжелыми условиями труда. К другим технико-экономическим недостаткам необходимо отнести: необходимость высокого содержания свинца в исходном сырье - концентратах (не менее 30%), недостаточно высокое извлечение свинца (на передовых компаниях составляет 91-93%), капиталоемкость систем пылегазоочистки и дополнительные затраты на самостоятельную и сложную переработку и утилизацию сернистых газов и шлаков. Создание экологически чистых технологических схем получения свинца и его соединений представляется своевременным и важным.

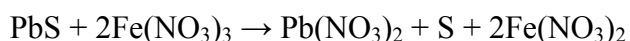
Основной актуальной задачей дальнейшего развития технологии свинца и его химических соединений является выбор рациональных гетерогенных систем, определяющих высокую растворимость солей свинца, полноту и легкость процессов выщелачивания сульфидного сырья, регенерируемость реагентов-окислителей в технологическом цикле.

Предложены варианты систем с применением азотной кислоты и нитрата железа(III). Однако, нет систематических и полных данных по извлечению свинца из азотнокислых растворов, особенно, это касается электрохимических методов. Слабо изучена растворимость нитрата свинца в многокомпонентных солевых средах, включающих нитраты цинка и железа.

Для создания гидрометаллургической схемы переработки сульфидных свинцовых концентратов изучены системы $PbS-Fe(NO_3)_3-HNO_3-H_2O$ и $ZnS-Fe(NO_3)_3-HNO_3-H_2O$.

В системе с содержанием HNO_3 1.6М и $Fe(NO_3)_3$ 1.46М достигается концентрация нитрата свинца 0.53 моль/дм³. Разложение сульфида свинца повышается при увеличении концентрации HNO_3 и $Fe(NO_3)_3$ и температуры процесса.

На основании РГА осадков после выщелачивания PbS при 25 и 55 °С, состоящих из PbS и S , можно констатировать, что реакция идет с окислением сульфида свинца до элементарной серы:



При температуре 80 °С повышается степень окисления сульфида свинца, увеличивается концентрация $Pb(NO_3)_2$ и, как следствие этого - появляется в осадке фаза $Pb(NO_3)_2$. При исследовании двойной системы $H_2O - HNO_3$ в твердой фазе появляется нитрат свинца при температуре 25 °С в точке с максимальным содержанием азотной кислоты 3.2М, что свидетельствует о насыщении раствора нитратом свинца и протекании процесса высаливания. Увеличение температуры до 55 и 80 °С приводит к окислению S до SO_4^{2-} и образованию $PbSO_4$ в твердой фазе. В то же время, при температуре 25 °С и

концентрации HNO_3 менее 1.6М, происходит окисление сульфида свинца в системе до элементарной серы:

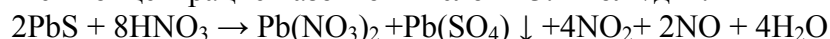


В системе с содержанием HNO_3 1.06М и 0.6М $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ образуется элементарная сера вне зависимости от температуры процесса:

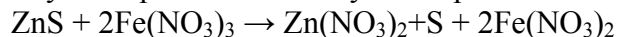


Повышение температуры процесса до 80°C приводит к изменению общей направленности взаимодействия PbS : область максимальных значений смещается в центр исследуемой концентрационной системы и достигает ≈ 0.8 моль/дм³. Повышение концентрации свинца в растворе до 0.76 моль/дм³ наблюдается и при увеличении содержания HNO_3 , при концентрации последней 3.2 моль/дм³.

Рентгенографические данные показывают, что с повышением концентрации HNO_3 и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в осадках появляется фаза нитрата свинца, фаза PbSO_4 наблюдается лишь в точке с наибольшей концентрацией азотной кислоты 3.2 моль/дм³:



На взаимодействие ZnS в системе $\text{HNO}_3 - \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ существенное влияние оказывает температура. При температуре 25°C в составе осадков присутствует только сульфид цинка, увеличение температуры процесса до $55 - 80^\circ\text{C}$ способствует образованию элементарной серы независимо от концентрации нитрата железа(III) в системе, что свидетельствует о протекании следующей реакции:



В системе $\text{HNO}_3 - \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ максимальная концентрация $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ в растворе наблюдается при 80°C , и достигает значения ≈ 0.76 моль/дм³. РГА осадков показал, что элементарная сера образуется при 55 и 80°C .

При температуре 25°C окисление сульфидной серы протекает до сульфатной, на основании чего может быть записана реакция:



Полученные закономерности позволяют подобрать условия наиболее селективного выщелачивания сульфида свинца. Так при содержании азотной кислоты 0.5 моль/дм³ и нитрата железа(III) 0.25 моль/дм³ концентрация нитрата свинца достигает 0.84 моль/дм³, при этом нитрата цинка - 0,44 моль/дм³. При составе выщелачивающего раствора 0.9 моль/дм³ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и 1.6 моль/дм³ HNO_3 концентрация свинца достигает 0.58 моль/дм³, цинка - 0.05 моль/дм³.

Технико-экономическими расчетами, проведенными КНИИГиМС (г. Красноярск) показано, что разработанная гидрометаллургическая схема переработки сульфидных свинцовых концентратов с выделением свинца методом электроэкстракции обладает значительными преимуществами перед КИВЦЭТ-ЦС-процессом. При производительности завода 117 тыс. т. концентрата свинца в год капитальные вложения на строительство завода меньше в 3 раза, товарной продукции больше на 8%, выше рентабельность производства на 56%.

3.1.3. Изучение поведения РЗМ и фосфора при азотнокислом выщелачивании железосодержащих руд кор выветривания карбонатитов Чуктуконского месторождения при температурах $100-250^\circ\text{C}$ и оценка влияния СВЧ-обработки на процесс

Кузьмин В.И., Коморовский В.С.

Для изучения процесса азотнокислого автоклавного выщелачивания Чуктуконской руды исследованы системы: « $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{HNO}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ » и « $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{LnPO}_4-\text{Fe}_2\text{O}_3$ » при различных температурах и составах растворов. Получены зависимости составов твердой и жидкой фаз от концентрации азотной кислоты, времени и температуры. Показано, что фосфорная кислота хорошо сорбируется на оксиде железа(3+) из азотнокислых растворов при температуре выше 120°C с образованием фазы $\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Извлечение фосфорной кислоты из раствора растет с температурой и превышает 99% из 1М азотной

кислоты при температуре выше 180°C. Сорбция несколько снижается с ростом концентрации азотной кислоты, тем не менее, при 180°C превышает 95%. Концентрация железа(3+) в растворе в зависимости от температуры проходит через максимум при 140-150°C. Растворимость LnPO_4 значительно увеличивается с ростом температуры и концентрации азотной кислоты. СВЧ- обработка систем не приводит к каким-либо эффектам, отличным от простого температурного воздействия. Полученные данные по сорбции H_3PO_4 , поведению железа и лантана в изученных системах позволили выяснить особенности азотнокислого вскрытия высокодисперсных редкометальных руд Чуктуконского месторождения и разработать новый способ вскрытия монацита и флоренсита азотной кислотой с получением растворов пригодных для дальнейшей экстракционной переработки

3.2. Изучение химических межфазных реакций в системах Ж – Ж для выдачи рекомендаций по совершенствованию технологии переработки минерального сырья

3.2.1. Изучение характеристик некоторых экстрагентов для извлечения элементного брома из хлоридных растворов

В.И.Кузьмин, Н.В.Гудкова, Д.В.Кузьмин

В настоящее время для извлечения брома из хлоридных растворов в основном применяется окислительная технология. В основе ее лежит процесс перевода бромид-иона в элементарный бром, путем обработки растворов хлором. На практике после окисления бром отделяют от основной массы рассола отгонкой с воздухом или паром. Этот метод имеет ряд недостатков. Вместе с тем, одним из эффективных способов извлечения веществ из водных растворов является жидкостная экстракция, которая нашла широкое применение в гидрометаллургии редких и редкоземельных металлов и отличается простотой, экономичностью, возможностью реализации процесса в противоточном режиме.

Исследовано межфазное распределение брома и хлора при экстракции гептаном, слабо сольватирующим реагентом, и *n*-трибутилфосфатом (ТБФ), достаточно эффективным комплексообразователем, а также оценено влияние экстракции на реакции окисления-восстановления в системах «бромиды, хлориды – молекулярный хлор». Результаты данных исследований представляют интерес как для разработки промышленных методов извлечения брома из природных вод, так и аналитического определения брома в хлоридных растворах.

В двухфазных экстракционных системах направление химических превращений будет определяться, наряду с этими параметрами, величинами констант межфазного распределения соответствующих химических форм.

Исследовано распределение отдельно хлора и брома между водой, гептаном и раствором ТБФ. Показано, что зависимость распределения хлора между гептаном и водой носит степенной характер, что связано с гидролизом галогена. При подкислении раствора гидролиз подавляется и изотерма становится линейной. В отличие от хлора на экстракцию брома кислотность практически не оказывает влияния, вплоть до $\text{pH} = 5$, и изотерма распределения брома линейна. Константы распределения брома и хлора между водой и гептаном (K_p) равны, соответственно, $13 \pm 3,9$ и $18,1 \pm 1,1$. При добавление в гептан трибутилфосфата происходит значительное возрастание извлечения галогенов, особенно заметное для брома, коэффициент распределения которого возрастает с 18 до 300 при переходе от гептана к 80% ТБФ. По данным межфазного распределения исследована реакция галогенов с ТБФ. Показано образование моносолюватов галогенов с ТБФ с константами: $\beta_1(\text{Br}_2) = 5,9 \pm 0,5$; $\beta_1(\text{Cl}_2) = 1,0 \pm 0,1$. При совместной экстракции брома и хлора трибутилфосфатом извлечение хлора в органическую фазу резко увеличивается, что обусловлено образованием прочных комплексов ТБФ с хлористым бромом. В отличие от ТБФ хлористый бром не экстрагируется в гептан.

Приведенные данные показывают, что природа экстрагента может существенным образом влиять на положение равновесия реакции окисления-восстановления бромидов

хлором. Исходя из полученных результатов, сделан вывод, что для повышения селективности извлечения брома из промышленных хлоридных растворов (после окисления хлором) следует использовать неполярные растворители, обладающие слабой сольватирующей способностью, такие как предельные углеводороды или их хлорированные продукты. Относительно невысокие коэффициенты распределения брома легко компенсируются использованием противоточной экстракции с 3-5 ступенями.

3.2.2. Стерические эффекты при катионообменном экстракционном разделении разнозарядных катионов металлов

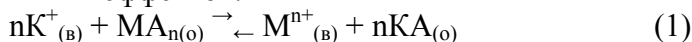
Кузьмин В.И., Гудкова Н.В., Калякин С.В., Сурякова В.В.

Большинство известных катионообменных экстрагентов извлекают преимущественно многозарядные катионы металлов по сравнению с однозарядными катионами щелочных металлов. В то же время нередко возникают задачи извлечения однозарядных катионов металлов из сложных многокомпонентных водных растворов. Одной из важных задач такого типа является извлечение лития из природных вод и рассолов, содержащих большие количества хлоридов кальция и магния.

Для решения проблемы экстракционного выделения однозарядных катионов металлов из смеси с многозарядными катионами нами проанализировано и исследовано влияние следующих факторов:

- разбавления водной и органической фаз;
- отличий в стехиометрических коэффициентах сольватации разнозарядных катионов металлов,
- стерических факторов при образовании солей экстрагируемых катионов с крупными анионами катионообменного экстрагента.

Показано, что извлечению однозарядных катионов из водных растворов способствует разбавление органической фазы и концентрирование водной. В этих условиях при катионообменной экстракции равновесие реакции (1) сдвигается вправо за счет энтропийных эффектов:



При анализе влияния сольватационных факторов на катионообменную экстракцию показано, что при неселективной и исчерпывающей сольватации катионов металлов (2) рост концентрации сольватирующего реагента практически всегда будет способствовать извлечению низкозарядных катионов металлов, так как суммарное сольватное число низкозарядных катионов металлов- nq , всегда выше, чем высокозарядных $-p$, т.е. $nq = p + \Delta p$ и $\Delta p > 0$.



Предположено и показано, что при катионообменной экстракции (1) с использованием стерически затрудненных экстрагентов образование в органической фазе недиссоциированной соли с многозарядным катионом MA_n будет затруднено по сравнению с соответствующей солью однозарядного катиона KA . Для структурно затрудненных солей тетрафенилборной кислоты – $H[B(C_6H_5)_4]$ в ТБФ была обнаружена неустойчивость солей многозарядных катионов MA_n в органической фазе по сравнению с соответствующими соединениями типа KA . Эта неустойчивость проявилась, во-первых, в повышении селективности к однозарядным катионам металлов на несколько порядков по сравнению с известными экстрагентами, а во-вторых, в нехарактерной экстракции хлоридов металлов с образованием структурно менее затрудненных смешанных тетрафенилборат-хлоридных солей.

В таблице 1 представлены коэффициенты разделения Na^+/M^{n+} при экстракции их тетрафенилборатами, полученные в одинаковых условиях. Как видно из приведенных данных, величины коэффициентов разделения значительно превышают 1 и возрастают при переходе от двух- к трехзарядным катионам металлов, достигая величины в несколько десятков единиц. Для сравнения аналогичные величины для других катионообменных

экстрагентов (ди2ЭГФК, карбоновые кислоты), на несколько порядков ниже и составляют сотые и тысячные доли и уменьшаются при переходе от M^+ к M^{n+} .

Таблица 1. Влияние природы катиона на коэффициенты разделения Na^+/M^{n+} при экстракции 0,05М раствором тетрафенилбората натрия в 50% ТБФ из 0,5М растворов MCl_n

Катион	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Y^{3+}	Al^{3+}	La^{3+}
DM^{n+}	0,038	0,04	0,03	0,0103	0,014
DNa^+	0,17	0,2	0,5	0,28	0,5
$\beta Na^+/M^{n+}$	4,5	5	16,7	27,3	35,7

При переходе к литию коэффициенты разделения еще более возрастает, составляя для пары литий/кальций величину от 20 до 60, а для пары литий/иттрий – 170-400.

Таким образом, полученные данные полностью подтвердили перспективность выбранного направления по разработке селективной экстракции однозарядных катионов металлов, в частности лития, из растворов сложного состава.

3.2.3. Экстракция никеля из сульфатных растворов с высоким содержанием кальция и магния с использованием смесей кислых экстрагентов

Флейтлик И.Ю., Григорьева Н.А., Никифорова Л.К., Куклина У.Ф.

В последнее время промышленность сталкивается с переработкой сырья всё большей комплексности и часто низкого качества. К такому сырью можно отнести и окисленные никелевые руды (далее ОНР), на долю которых приходится около 70% мировых запасов, в то время как доля сульфидных руд составляет только 30%. Большой прогресс в технологии автоклавных процессов выщелачивания ОНР, а также жидкостной экстракции никеля и кобальта позволил эффективно перерабатывать эти руды.

Переработка растворов выщелачивания достаточно сложна и разнообразна. Существующие способы отделения Ni и Co от щелочноземельных элементов наряду с осаждением Co и Ni в виде сульфидов (процесс Murrin-Murrin) или гидроксидов (процесс Sawse) включают и экстракционные методы (процесс Bulong).

На наш взгляд, более предпочтительно выглядит процесс Bulong (Австралия), где для разделения металлов используется двухстадийная экстракция: для отделения Co от Ni применяется ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота (Цианекс 272), а для отделения никеля от кальция и магния – разветвлённые монокарбоновые кислоты (Versatic 10). Кобальтовый рафинат после извлечения кобальта направляется на экстракцию никеля с Versatic 10 из раствора насыщенного кальцием. Для удаления соэкстрагированных примесей (кальция и магния) органическая фаза промывается разбавленным никелевым раствором. Никель из органической фазы реэкстрагируется с помощью отработанного никелевого электролита.

Одной из серьёзных проблем при извлечении никеля является соэкстракция кальция, в результате чего имеет место периодическое образование осадков (гипса) на стадии экстракции и промывки экстракта от кальция непосредственно в экстракторах, что существенно нарушает технологический процесс.

Нами для решения этой проблемы исследовалась экстракция никеля из сульфатных Ca-Mg растворов смесями монокарбоновых кислот с 1-фенил-1,3-декандионом (бетадикетон, торговая марка Lix 54). Очевидно, что экстракция никеля смесями проходит гораздо эффективнее, чем индивидуальными экстрагентами ВИК и Lix 54, а также их смесями в керосине. При чём улучшение экстракции не аддитивно, имеет место заметный синергетический эффект, который зависит от условий экстракции и, по всей вероятности, обусловлен образованием смешанных комплексов никеля в органической фазе.

Но гораздо больший интерес представляет увеличение коэффициентов разделения никеля и кальция ($\beta_{Ni/Ca}$). Следует отметить, что отделение никеля от магния проблема гораздо более простая, чем разделение Ni и Ca. Так уже в исходной системе с ВИК коэффициенты

разделения никеля и магния были достаточно велики ($\beta_{\text{Ni/Mg}} = 150-500$), а в смеси ВИК с Liх54 они были ещё выше ($\beta_{\text{Ni/Mg}} = 469 - 4000$). По этой причине основное внимание было уделено разделению никеля и кальция. В системе с ВИК $\beta_{\text{Ni/Ca}}$ не превышали 55, тогда как в смеси экстрагентов они оказались гораздо больше, $\beta_{\text{Ni/Ca}} = 250-1400$. Улучшение разделения этих катионов в смеси экстрагентов обусловлено, в основном, улучшением экстракции никеля, а также некоторым ухудшением экстракции кальция.

3.2.4. Исследование метода противоточной экстракционной хроматографии для извлечения и разделения РЗМ

Калякин С.Н., Сурякова В.В.

Разработана физико-химическая модель противоточной экстракционной хроматографии. В предложенной модели вся система рассмотрена как последовательность идеальных теоретических ступеней разделения (ТСР). Моделирование системы включает описание процессов межфазного экстракционного распределения веществ и перемещения органической и водной фаз между последовательными ТСР. Проведены расчеты параметров зональной противоточной экстракционной хроматографии при использовании в качестве подвижных фаз системы: бинарный экстрагент – вода, для разделения солей РЗМ. В расчетах использованы экспериментальные данные по экстракционным равновесиям с участием бинарных экстрагентов – диалкилфосфатов тетраалкиламмония и хлоридов, бромидов, нитратов различных лантаноидов (III).

Для зональной противоточной экстракционной хроматографии получены зависимости необходимого числа ТСР, обеспечивающих разделение пар последовательных по порядковому номеру лантаноидов от соотношения коэффициентов распределения и скоростей движения фаз. Проведен предрасчет параметров противоточной экстракционной системы, позволяющей разделять группы лантаноидов и выделять отдельные элементы в различных режимах зональной хроматографии. Разработаны конструкции лабораторных противоточных экстракционно-хроматографических колоночных установок, отличающихся высоким соотношением длины и диаметра (400 - 2000) и активацией перемешивания в направлении, перпендикулярном перемещению фаз.

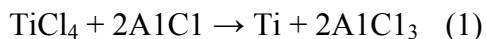
3.3. Изучение химических межфазных реакций в системе Т - Г для выдачи

рекомендации по совершенствованию технологии переработки минерального сырья

3.3.1. Термодинамика и макрокинетика субхлоридной металлургии титана

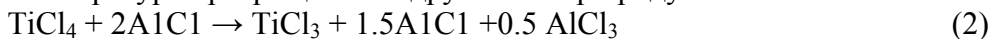
Парфенов О.Г., Закиров Р.А.

Ранее на основе термодинамических расчетов и лабораторных экспериментов было показано, что смешение паров TiCl_4 и субхлоридов алюминия (AlCl_x , $x < 3$) при определенных условиях ведет к образованию металлического титана. По аналогии с традиционной магниевой- или натрийтермией процесс предложено называть субхлоридной алюминотермией титана, поскольку использование субхлорида алюминия в качестве газофазного восстановителя качественно отличает его от перечисленных процессов. Сам механизм выделения металла в конденсированную фазу и его кинетика в указанной работе не рассматривались, поскольку это выходит за рамки равновесной термодинамики. Она предсказывает, что выделение титана в твердую фазу возможно в температурном диапазоне нестабильного существования дихлорида титана, который является промежуточным продуктом алюминотермического восстановления TiCl_4 и распадается при высоких температурах диспропорционированием до металлического титана. Суммарную реакцию можно записать так:



Равновесной термодинамикой разрешено выделение металла только в конденсированном состоянии. Ключевую роль играет металлическая связь, которая препятствует протеканию обратных реакций окисления. Реакция (1) возможна только в слое толщиной порядка реакционной длины свободного пробега атомов титана,

прилегающем к металлической поверхности подложки или макрочастицы-зародыша, которая выполняет функции ловушки для атомов титана - продуктов диспропорционирования $TiCl_2-TiCl-Ti$. Вариант с зародышем представляет интерес для крупнотоннажного промышленного производства, поскольку запыление потока частицами-зародышами увеличивает площадь конденсации и удельную производительность реактора. Вдали от металлической поверхности исходная смесь при той же температуре превращается в другой набор продуктов:



Уравнение (2), как и (1), получено минимизацией потенциала Гиббса реакционной смеси в предположении термодинамического равновесия, но с наложенным запретом образования конденсированных продуктов в химически активной среде в отсутствие зародышей. Выделение Ti возможно при превышении радиуса зародыша r_0 критического размера r_c . Существование $r < r_c$ отличает нуклеацию титана в химически активной среде от нуклеации его из пара в инертной среде или вакууме, где $r_c = 0$.

Причина в том, что термодинамика запрещает существование свободных паров титана в присутствии хлоридов титана и алюминия. Выделение титана в конденсированное состояние благодаря металлической связи превалирует над обратным процессом его травления, но только в относительно узком температурном диапазоне.

При $r > r_c$ скорость выпадения в твердую фазу металла будет задаваться скоростью подвода к макрочастице химических реагентов - продуктов реакции (2). Зародыш в центре газовой оболочки будет стоком для паров $TiCl_4$, $AlCl_x$ и источником паров $AlCl_3$. Скорость диффузионных и конвективных потоков хлоридов титана к зародышу определяет макрокинетику реакции (1), поскольку характерные времена химических превращений в ходе бимолекулярных реакций меньше времени подвода реагентов и для моделирования процесса допустим предложенный в интегрированный термо-газодинамический подход.

Оценки показывают, что удерживать температуру макрочастицы в этом диапазоне можно, например, введением в поток большого количества инертного газа, выполняющего функцию термостата. В результате температурный порог реакции (1) смещается в низкотемпературную область $T > 875K$.

3.3.2. Селективный процесс хлорирования ильменитового и титаномагнетитового концентратов

Парфенов О.Г., Михалев А.Л., Синюк К.Ю.

Традиционная технология переработки ильменитового концентрата (ИК) на титан и титаномагнетитового концентрата (ТМК) на ванадий предусматривает на первом этапе восстановительную плавку, чтобы вывести основное количество железа из ИК, железа и ванадия из ТМК в чугуны. Для ИК и ТМК с высоким содержанием титана эту плавку необходимо вести в электродуговых печах при температуре выше 1900K из-за высокой вязкости титановых шлаков. В рамках предложенной ранее концепции мы предлагаем перерабатывать ИК и ТМК селективной хлоридовозгонкой, которая в данном случае сводится к хлорированию этих концентратов молекулярным хлором без восстановителя.

Расчеты для ИК показывают, что при 10-и кратном избытке хлора сверх стехиометрии можно добиться полного извлечения из ИК железа в газовую фазу в виде смеси $FeCl_3 + Fe_2Cl_6 + FeCl_2$ при $T > 1060K$. С повышением температуры в продуктах возгонки растет доля дихлорида железа, а при $T > 1200K$ начинается хлорирование диоксида титана. Эти закономерности относятся и к ТМК. Теоретически содержащийся в нем ванадий полностью переходит в газовую фазу в виде $VOCl_3$ при $T > 660K$.

Эксперимент, однако, это не подтверждает. Несоответствие связано с внутридиффузионными ограничениями на проникновение хлора вглубь минерала, куда инкапсулирован ванадий. Он встроен в кристаллическую решетку замещением в ней железа и по этому может отгоняться только с железом. Алюминий начинает хлорироваться при $T > 1400K$. Для проверки расчетов был проведен эксперимент в трубчатой печи с контролируемой температурой и газовым потоком. Регистрировалось

зависимость уменьшения массы навески концентрата от температуры и времени хлорирования при неизменном потоке хлорсодержащего газа (65% Cl₂, 35% He, Q=1,5 см³/s, навеска концентрата - 0,5 г, крупность -140мкм). Установлено, что в заданных условиях опыта при температуре ниже 873К ИК и ТМК практически не хлорируются.

После хлорирования ИК масса остатка составила для ИК - 67.4%, для ТМК - 13.5% от исходного количества. Оставшиеся в незначительных количествах хлориды кальция, натрия, магния не отмывались, а взвешивание образцов проводилось в токе сухого воздуха. Результаты массового и элементного анализов показывают, что при хлорировании наблюдается почти полная отгонка в газовую фазу железа (98,6%) из ИК, железа (99,4%) и ванадия (~100%) из ТМК. Частично хлорируется титан. В газовую фазу практически полностью уходят хром, марганец, сера. Полученный в одну стадию из ИК продукт превосходит титановые шлаки и близок по содержанию титана и примесей к искусственному рутилу. Из отходящих хлоридов можно выделить фракционной конденсацией хлориды марганца и хрома, а оставшиеся летучие хлориды железа в токе кислорода превратить в оксиды железа и вернуть хлор в голову процесса. Ванадий выделяется в виде жидкого оксохлорида {T_{кип}=400К), из которого может быть получен товарный хлорид, оксид или феррованадий.

Результаты эксперимента (температура начала хлорирования железа, эффективность хлорирования, убыль массы) хорошо совпадают с расчетными значениями и позволяют переходить к масштабированию процесса хлоридовозгонки ИК и ТМК. Предлагаемый нами способ обеспечивает получение искусственного рутила из ИК минуя стадию выплавки титановых шлаков, а также практически полное извлечение ванадия из ТМК без традиционного "дуплекс-процесса".