

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ АЛИФАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ И СМЕСЯМИ НА ИХ ОСНОВЕ

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО
СЫРЬЯ ИМЕНИ И. В. ТАНАНАЕВА

А. Г. Касиков, А. М. Дворникова, Е. А. Щелокова, А. В. Тюремнов

**ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ
АЛИФАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ И СМЕСЯМИ НА ИХ ОСНОВЕ**



Апатиты
Издательство ФИЦ КНЦ РАН
2023

УДК 661.725.6(81)(85); 54-32; 66.061.35
ББК 24.427.17
Ж69

Печатается по решению Редакционного совета по книжным изданиям ФИЦ КНЦ РАН

Рецензенты:

А. А. Вошкин — доктор технических наук, член-корреспондент РАН, профессор, заведующий лабораторией теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН;

В. И. Гусев — доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории органических комплексообразующих реагентов ИТХ УрОРАН

Ж69 **Жидкостная** экстракция минеральных кислот алифатическими спиртами и смесями на их основе / А. Г. Касиков, А. М. Дворникова, Е. А. Щелокова, А. В. Тюремнов. — Апатиты : Изд-во ФИЦ КНЦ РАН, 2023. — 145 с. : ил.

ISBN 978-5-91137-496-9

В монографии обобщены литературные данные и результаты собственных исследований авторов, касающиеся химии и технологии экстракции ряда минеральных кислот (фторо- и хлороводородной, серной, азотной, фосфорной, борной и мышьяковых кислот) высокомолекулярными алифатическими спиртами и смесями на их основе. В первой главе приведены общие сведения о физико-химических и токсикологических свойствах спиртов, их производстве и потреблении, сделан вывод о перспективности их применения в качестве промышленных экстрагентов. Во второй части книги систематизированы данные по химии экстракции спиртами каждой из перечисленных кислот, а также сделан обзор предложенных перспективных и промышленно освоенных экстракционных технологий, использующих экстрагенты на основе высокомолекулярных спиртов; представлены результаты укрупненных и полупромышленных испытаний. Ил. — 78, табл. — 57, библиогр. — 251.

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

УДК 661.725.6(81)(85); 54-32; 66.061.35
ББК 24.427.17

Изображение на обложке от kjpgargeter на Freepik.

Научное издание
Редактор Ю. Н. Еремеева
Технический редактор В. Ю. Жиганов
Подписано в печать 27.12.2023. Формат бумаги 70×108 1/16.
Усл. печ. л. 12,7. Заказ № 56. Тираж 500 экз.

ISBN 978-5-91137-496-9
doi:10.37614/978.5.91137.496.9

© А. Г. Касиков, А. М. Дворникова,
Е. А. Щелокова, А. В. Тюремнов, 2023
© ИХТРЭМС КНЦ РАН, 2023
© ФИЦ КНЦ РАН, 2023

MINISTRY OF SCIENCE AND HIGHER EDUCATION OF THE RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL RESEARCH CENTRE «KOLA SCIENCE CENTRE
OF THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCE»

TANANAEV INSTITUTE OF CHEMISTRY — SUBDIVISION OF THE FEDERAL
RESEARCH CENTRE «KOLA SCIENCE CENTRE OF THE RUSSIAN ACADEMY
OF SCIENCE»

A. G. Kasikov, A. M. Dvornikova, E. A. Shchelokova, A. V. Tyuremnov

**SOLVENT EXTRACTION OF MINERAL ACIDS
BY ALIPHATIC ALCOHOLS AND ALCOHOL-BASED MIXTURES**

Apatity
Publishing House of FRC KSC RAS
2023

UDK 661.725.6(81)(85); 54-32; 66.061.35
BBC 35.79 (24.427.17)
S70

Published by decision of the Editorial Board for Book Publications of the Federal Research Center KSC RAS

Reviewers:

A. A. Voshkin — PhD. (Eng.), Corresponding Member of RAS, the Head of the Chemical Technology Theoretical Foundation Laboratory of Kurnakov IGIC RAS;
V. I. Gusev — PhD. (Chem.), Senior Researcher of Complexing Reactants Laboratory of ITC UB RAS

S70 **Solvent** extraction of mineral acids with aliphatic alcohols and alcohol-based mixtures / A. G. Kasikov, A. M. Dvornikova, E. A. Shchelokova, A. V. Tyuremnov. — Apatity : FRC KSC RAS, 2023. — 145 p.

ISBN 978-5-91137-496-9

The monograph summarizes the literature data and the authors' results on the chemistry and technology of some mineral acid's solvent extraction (hydrofluoric, hydrochloric, sulfuric, nitric, phosphoric, boric and arsenic acids) with high-molecular aliphatic alcohols and extraction mixtures based on. The first chapter provides general information about the physicochemical and toxicological alcohol properties, their production and consumption, and concludes they were promising industrial extractants. The second part of the book systematizes the data on the chemistry of extraction with alcohols of each of the acids listed and reviews the proposed promising and commercially developed extraction technologies using extractants based on high-molecular-weight alcohols; the results of large-scale and semi-industrial tests are presented. Il. — 78, tab. — 57, bibliogr. — 251.

The publication is intended for engineering and technical workers of industrial enterprises, scientific organizations and students and graduate students of chemical and environmental specialties.

UDK 661.725.6(81)(85); 54-32; 66.061.35
BBC 35.79 (24.427.17)

ISBN 978-5-91137-496-9
doi:10.37614/978.5.91137.496.9

© A. G. Kasikov, A. M. Dvornikova,
E. A. Shchelokova, A. V. Tyuremnov, 2023
© Tananaev Institute of Chemistry and
Technology of Rare Elements and Mineral
Raw Materials, 2023
© Federal Research Centre «Kola Science Centre
of the Russian Academy of Science», 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	9
1. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ	12
1.1. Производство и потребление	12
1.2. Физико-химические свойства высокомолекулярных алифатических спиртов и перспективы их применения в качестве экстрагентов.....	15
1.3. Токсикология и техника безопасности	16
1.3.1. Влияние на здоровье человека и животных	16
1.3.2. Поведение в окружающей среде	18
1.3.3. Воздействие на водные организмы	18
1.3.4. Средства индивидуальной защиты и меры пожарной безопасности	19
1.3.5. Требования охраны окружающей среды	20
2. ЭКСТРАКЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ АЛИФАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ И СМЕСЯМИ НА ИХ ОСНОВЕ	21
2.1. Экстракция галогенводородных кислот	21
2.1.1. Плавиковая кислота	22
2.1.2. Соляная кислота	24
2.2. Экстракция неорганических кислородсодержащих кислот	34
2.2.1. Серная кислота	34
2.2.2. Азотная кислота	67
2.2.3. Фосфорная кислота	68
2.2.4. Борная кислота	98
2.2.5. Мышьяковые кислоты	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	128
ЛИТЕРАТУРА	129

CONTENTS

INTRODUCTION	9
1. HIGH MOLECULAR WEIGHT ALIPHATIC ALCOHOLS. GENERAL INFORMATION	12
1.1. Production and consumption	12
1.2. Physico-chemical properties of high-molecular aliphatic alcohols and prospects for their use as extractant	15
1.3. Toxicology and safety	16
1.3.1. Impact on human and animal health	16
1.3.2. Environmental behavior	18
1.3.3. Impact on aquatic organisms	18
1.3.4. Personal protective equipment and fire safety measures	19
1.3.5. Environmental requirements	20
2. SOLVENT EXTRACTION OF MINERAL ACIDS BY ALIPHATIC ALCOHOLS AND ALCOHOL-BASED MIXTURES	21
2.1. Extraction of hydrogen halide acids	21
2.1.1. Hydrofluoric acid	22
2.1.2. Hydrochloric acid	24
2.2. Extraction of inorganic oxygen-containing acids	34
2.2.1. Sulfuric acid	34
2.2.2. Nitric acid	67
2.2.3. Phosphoric acid	68
2.4.4. Boric acid	98
2.4.5. Arsenic acid	115
CONCLUSION	128
REFERENCES	129

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

ВЖС — высокомолекулярные жирные спирты
ГСК — гидролизная серная кислота
Д2ЭГФК — ди-2-этилгексилфосфорная кислота
ИАС — изоамиловый спирт (изопентанол) (3-метилбутанол-1)
ИБС — изобутиловый спирт (изобутанол)
ИДС — изодециловый спирт (изодеканол)
ИПС — изопропиловый спирт (изопропанол)
ИПЭ — изопропиловый эфир
ИХТРЭМС КНЦ РАН — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени В. И. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук
ГМК — горно-металлургическая компания
КОРЭГ — кубовый остаток ректификации 2-этилгексанола
ЛКМ — лакокрасочные материалы
МИБК — метилизобутилкетон
МК — минеральные кислоты
МПУ — система мокрого пылеулавливания
МЦ — медный цех
ОПУ — опытно-промышленная установка
ОЭСР — Организация экономического сотрудничества и развития
ПАВ — поверхностно-активные вещества
ПДК — предельная допустимая концентрация
СКЦ — сернокислотный цех
СМС — синтетические моющие средства
ТАА — триалкиламин
ТБФ — три-н-бутилфосфат
ТиОА — три-изо-октиламин
ТПРД — тяжелый продукт ректификации 2-этилгексанола
УК — угольная колонка
ЦГЛ — циклогексанол
ЦНС — центральная нервная система
ЦЭН — цех электролиза никеля
ЭФК — экстракционная фосфорная кислота
2ЭГ — 2-этилгексанол
BERD — 2-бутил-2-этил-1,3-пропандиол, 2-butyl-2-ethyl-1,3-propandiol
СТМР — 2-хлоро-4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-6-метилол-фенол, 2-chloro-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-methylol-phenol
CAGR — совокупный среднегодовой темп роста, compound annual growth rate
DES — глубокие эвтектические смеси, deep eutectic solvents
DMH — 2,6-диметил-4-гептанон, 2,6-dimethyl-4-heptanone
END — 2-этил-1,3-гександиола, 2-ethyl-1,3-hexandiol
EC₅₀ — медианная эффективная концентрация, median effective concentration

ErC_{50} — медианная эффективная концентрация скорости роста, median effective concentration (growth rate)
IPD — изопентандиол, iso-pentadiol
 LC_{50} — летальная концентрация для 50 %, lethal concentration 50 %
MPD — 2-метил-2,4-пентадиол, 2-methyl-2,4-pentadiol
Men — ментол, menthol
NOAEL — уровень не выявленных вредных эффектов, no-observed adverse effect level
 $NOEC_{repro}$ — предельная концентрация не влияющая на репродукцию, no observed effect concentration on reproduction
Thy — тимол, thymol
ТЕНА — триэтилгексиламин, triethylhexylamine
TMPD — 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentadiol
SLES — лаурил-эфирсульфат натрия, sodium lauryl ether sulphate
 $\beta_{A/B} = D_A/D_B$ — коэффициент разделения элементов/соединений A и B в процессе жидкостной экстракции
 D_A — коэффициент распределения элемента или соединения A в процессе жидкостной экстракции
И. р. — инертный разбавитель экстрагента (толуол, гептан, керосин, Shellsol D70, Shellsol A150 и др.)
О:В — отношение объемов органической и водной фаз в процессе жидкостной экстракции
 τ — время контакта (перемешивания) фаз в процессе жидкостной экстракции
Т — температура процесса в °С

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в связи с усилением требований к охране окружающей среды, а также расширением применения гидрометаллургических методов в промышленности становится все более актуальной проблема утилизации и регенерации разнообразных промышленных стоков, в т. ч. содержащих минеральные кислоты. Подобные отходы могут образовываться как в горнодобывающей, так и в обрабатывающей промышленности (химической, нефтехимической, металлургической и др.).

Наиболее кислые стоки образуются при гидрометаллургической переработке полиметаллического сырья, где для перевода металлов в раствор часто используются различные минеральные кислоты (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl и H_3PO_4) [1]. Традиционным способом утилизации такого вида отходов является их нейтрализация с получением отвальных кеков и сточных вод, которые являются загрязнителями окружающей среды. В частности, для нейтрализации кислых маточных растворов в Норильске (ПАО «ГМК Норникель») используется известь, а полученные кеки сбрасываются в хвостохранилище «Лебязье», вокруг которого в воде и почве наблюдается значительное превышение ПДК по тяжелым металлам [2]. В АО «Кольская ГМК» (подразделение ПАО «ГМК Норникель») часть промывной серной кислоты также вынуждены были вывозить на глубокую нейтрализацию.

Реагентная нейтрализация не позволяет возвращать минеральные кислоты в технологический процесс, а также требует значительных затрат на реагенты и хранение отходов. Для регенерации серно- и солянокислых растворов могут быть использованы термические методы (упаривание, терморазложение, пиролиз и т. п.), для азотной, серной и плавиковой — электродиализ и др. [3, 4]. Перечисленные методы характеризуются высокими энергозатратами, поэтому не всегда экономически оправданы. Альтернативным способом утилизации некондиционных кислых растворов является их регенерация с получением очищенных растворов кислот, что позволяет вернуть их в производство.

В последние годы интенсивно развиваются методы очистки кислотных стоков, основанные на ионообменной сорбции и жидкостной экстракции [5–7]. Сорбция применяется преимущественно для удаления примесей из кислых растворов, в то время как экстракционные методы могут использоваться для регенерации и рециклинга минеральных кислот. Регенерация кислот не только исключает затраты на нейтрализацию и хранение отходов, содержащих тяжелые металлы, но и возвращает кислоту в промышленный процесс, предотвращая дополнительные затраты на ее закупку и транспортировку. А также снижает нагрузку на окружающую среду за счет минимизации количества отходов, обеспечивая высокую комплексность переработки сырья, что делает производство экономически и экологически более эффективным [1].

Помимо решения вопросов экологического характера, извлечение неорганических кислот имеет важное технологическое значение для получения некоторых кислот. Например, в производстве борной кислоты широкое применение нашли методы ее экстракционного извлечения из различных рассолов [8–11]. Анализ литературных источников показывает, что для регенерации и извлечения других минеральных кислот экстракционный метод также находит применение, поскольку обеспечивает возможность эффективной переработки больших объемов кислот

с использованием различных видов экстрагентов [4]. В справочной литературе показано, что для экстракции кислот могут быть использованы алифатические амины и четвертичные аммониевые основания [12], органические кислоты [13] и нейтральные органические соединения [14]. Экстракция минеральных кислот третичными аминами и четвертичными аммониевыми основаниями, а также смесями на их основе (бинарными экстрагентами) более подробно описана в монографиях [15–18].

Большинство работ по экстракции минеральных кислот проведено в исследовательских целях или для решения аналитических задач. Для промышленного использования экстрагентов, очевидно, они должны быть доступными и достаточно дешевыми реагентами. Этим требованиям в полной мере отвечают алифатические спирты, объемы производства которых составляют сотни тысяч тон в год [19, 20].

С учетом того, что в настоящее время накоплено достаточно много публикаций по теме экстракции минеральных кислот алифатическими спиртами, а также наличием в ИХТРЭМС КНЦ РАН обширного экспериментального материала по теме регенерации кислот, в данной монографии обобщены результаты по экстракции соляной, плавиковой, серной, фосфорной, азотной, борной и мышьяковых кислот преимущественно высокомолекулярными алифатическими спиртами из растворов различных металлургических производств. Помимо подробного описания экстракции кислот различными видами спиртов и смесей на их основе, в работе также представлены данные по физико-химическим свойствам и токсикологическому действию высокомолекулярных спиртов, а также основные тенденции их производства в мире.

Работа выполнена в рамках плановых исследований по темам НИР, договорных работ с АО «Кольская ГМК», ПАО «Норникель», частично поддержана финансированием по программам фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах, а также Российского фонда фундаментальных исследований.

В собственных экспериментах содержание минеральных кислот (МК) в растворе определяли титриметрическим методом с помощью 0.1 н раствора NaOH, используя в качестве индикатора фенолфталеин/метиленовый оранжевый, или измерением плотности раствора. Содержание примесей анализировали на приборах: масс-спектрометр ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, USA), атомно-абсорбционный спектрометр AAnalyst (Perkin Elmer, USA), КВАНТ 2А (Россия), атомно-эмиссионный спектрометр ICPE-9000 (Shimadzu, Japan). Содержание алифатического спирта в равновесной водной фазе определяли методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Shimadzu GCMS-QP 2010 (Shimadzu, Japan).

Концентрацию МК в органической фазе рассчитывали по материальному балансу, используя уравнение:

$$C(\text{МК})_O = \frac{V_{\text{исх.}} \cdot C(\text{МК})_{\text{исх.}} - V_{\text{рафинат}} \cdot C(\text{МК})_{\text{рафинат}}}{V_{\text{экстракт}}},$$

где $C(\text{МК})_O$ — концентрация МК в органической фазе (моль/л); $C(\text{МК})_{\text{исх.}}$ и $C(\text{МК})_{\text{рафинат}}$ — концентрации МК в водной фазе до и после экстракции (моль/л); $V_{\text{исх.}}$ и $V_{\text{рафинат}}$ — объем водной фазы до и после экстракции (л).

Коэффициент распределения (D) определяли как отношение концентрации МК в органической фазе к концентрации МК в водной фазе. Процент извлечения МК, E (%), рассчитывали по формуле:

$$E = \frac{D \cdot 100}{D + (V_{\text{в. ф.}} / V_{\text{о. ф.}})}$$

Для измерения удельной электропроводности растворов использован кондуктометр SevenEasyCond (Mettler Toledo Instruments (Shanghai) Co.Ltd.(China)) с пределом измерений от 0.01 мкОм⁻¹·см⁻¹ до 100 мОм⁻¹·см⁻¹ (погрешность измерений — ±0.01 мкОм⁻¹·см⁻¹). Кинематическую вязкость органических растворов определяли с помощью капиллярного стеклянного вискозиметра марки ВПЖ--2 с внутренним диаметром капилляра 0.99–1.12 мм. Плотность водных и органических растворов измеряли с помощью набора ареометров АОИ-1 ГОСТ 18481-81 и весовым методом. Инфракрасные спектры поглощения (ИК) органических растворов записывали на инфракрасном Фурье-спектрометре Nicolet 6700 в тонких пленках между окнами КВг в интервале 4000–400 см⁻¹.

Лабораторные испытания в непрерывном режиме проводили на пилотной установке, представляющей собой лабораторный экстракционный каскад производства ИХТРЭМС КНЦ РАН, включающий необходимое число экстракторов ящичного типа («смесителей-отстойников»), микродозировочных насосов Masterflex Pump Controller и вспомогательного оборудования (приемные и расходные емкости, отстойник экстракта).

Графическая обработка и оцифровка литературных данных произведена при помощи программного пакета WebPlotDigitazer и стандартных средств MS Office.

Авторы выражают признательность кандидату технических наук П. Б. Громову, инженеру 1 категории Е. Г. Багровой, инженеру 1 категории Н. Н. Будниковой, аппаратчику С. П. Сильнову, сотрудникам лаборатории химических и оптических методов анализа ИХТРЭМС КНЦ РАН за активное участие при получении данных по экстракции кислот и особую благодарность рецензентам В. Ю. Гусеву и А. А. Вошкину за ценные замечания и рекомендации в процессе работы над монографией.

1. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

1.1. Производство и потребление

Высокомолекулярные алифатические спирты (“long-chain alcohols”) относятся к группе т. н. «высших жирных спиртов» (“Fatty alcohols”, ВЖС), обычно содержащих C₆–C₂₀ атомов углерода в цепи, как правило, первичные линейного строения [21]. В современных источниках ряд расширен до C₄–C₂₆ [22]; в группу также иногда включают 1–3-основные, предельные и непредельные спирты, в т. ч. разветвленного строения [21]. Исходя из отсутствия точного определения, в настоящей работе под ВЖС будем понимать любые спирты, преимущественно алифатические, содержащие ≥4 атомов углерода в углеводородной цепи в независимости от строения радикала и положения/числа ОН-групп (линейные, разветвленные, первичные, вторичные, одно- или многоатомные).

По данным обзора международной Организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР), подготовленного для совещания SIAM’22 (Франция, 2006) [23], к началу XXI в. в странах-участниках ОЭСР в промышленных масштабах (>10 тыс. тонн в год) производились ВЖС, перечисленные в табл. 1. В промышленных масштабах обычно производят первичные ВЖС, хотя иногда встречаются и вторичные.

Таблица 1
Перечень производимых промышленностью высокомолекулярных спиртов C₆–C₂₂ [23]

Химическое наименование	Номер CAS	Химическое наименование	Номер CAS
1-гексанол	111-27-3	Спирты C ₁₆ –C ₁₈	67762-27-0
1-октанол	111-87-5	Спирты C ₁₄ –C ₁₈	67762-30-5
1-деканол	112-30-1	Спирты C ₁₀ –C ₁₆	67762-41-8
1-ундеканол	112-42-5	Спирты C ₈ –C ₁₈	68551-07-5
1-тридеканол	112-70-9	Спирты C ₁₄ –C ₁₆	68333-80-2
1-тетрадеканол	112-72-1	Спирты C ₆ –C ₁₂	68603-15-6
1-пентадеканол	629-76-5	Спирты C ₁₂ –C ₁₆	68333-80-2
1-гексадеканол	36653-82-4	Спирты C ₁₂ –C ₁₃	75782-86-4
1-эйкозанол	629-96-9	Спирты C ₁₄ –C ₁₅	75782-87-5
1-докозанол	661-19-8	Спирты C ₁₂ –C ₁₄	80206-82-2
Спирты C ₁₂ –C ₁₅	63393-82-8	Спирты C ₈ –C ₁₀	85566-12-7
Спирты C ₉ –C ₁₁	66455-17-2	Спирты C ₁₀ –C ₁₂	85665-26-5
Спирты C ₁₂ –C ₁₈	67762-25-8	Спирты C ₁₈ –C ₂₂	97552-91-5
9-октадецен-1-ол (9Z)-	143-28-2	Спирты C ₁₄ –C ₁₈ и C ₁₆ –C ₁₈ ненасыщенные	68155-00-0
Спирты C ₁₆ –C ₁₈ и C ₁₈ ненасыщенные	68002-94-8	Тридеканол, разветвленный и линейный	90583-91-8

В молекуле высокомолекулярного спирта содержится гидрофобная углеводородная часть и гидроксильная группа, обеспечивающая реакционноспособный участок для присоединения гидрофильных частиц. Сочетание гидрофильных и гидрофобных свойств в одной молекуле придает высокомолекулярным спиртам поверхностно-активные свойства, а также делает их легко биоразлагаемыми [24]. Соответственно, одной из основных областей применения высокомолекулярных спиртов является производство детергентов (синтетических моющих средств, СМС) и косметики.

Детергентные спирты обычно имеют длину углеводородной цепи порядка C_{12} и выше, содержат не менее 35 % линейных углеводородных радикалов. Спирты C_{12} – C_{14} являются исходным сырьем для производства анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ), нашедших широкое применение в производстве СМС, средств гигиены, а также эмульгаторов, смягчающих средств и загустителей пищевой промышленности. Например, для получения лаурилэфирсульфата натрия (SLES) — недорогого и эффективного пенообразователя, который используется в широком спектре косметических средств, включая шампуни, средства для мытья тела и других продуктах личной гигиены. Кроме того, ВЖС и ПАВ на их основе могут входить в состав средств, используемых в целлюлозно-бумажной, металлообрабатывающей, нефтедобывающей, текстильной, лакокрасочной, обувной промышленности, в производстве пестицидов, удобрений и т. п. [24–26].

Другой важной областью применения спиртов является производство пластификаторов. Для этого обычно используют спирты с длиной углеводородной цепи от C_6 до C_{13} (за исключением линейных C_{12} и C_{13}) с линейной либо сильно разветвленной структурой. В частности, для производства пластификаторов виниловых полимеров (поливинилхлорида, поливинилацетата, поливинилбутираля, поливинилацетата и др.) — сложных эфиров двухосновных кислот (фталевая, себациновая, адипиновая) — используются спирты фракции C_6 – C_9 (в т. ч. 2-этилгексанол и технические смеси спиртов).

На основе ВЖС получают присадки к смазочным маслам (полиалкилметакрилаты) и топливам (алкилнитраты и диалкиловые эфиры), средства защиты растений и др. [21, 24, 25].

В химической технологии ВЖС как самостоятельный реагент используются в качестве флотореагентов, входят в состав экстрагентов для целей гидрометаллургии, растворителей лакокрасочных материалов (ЛКМ) и полимерных смол, депрессоров испарения воды с поверхности водоемов, пеногасителей, топлива и др. Спирты применяются при производстве парфюмерии и фармацевтической продукции, в текстильной и кожевенной промышленности [21, 24, 25, 27].

Для получения высших спиртов используются как природное (олеохимическое), так и синтетическое (нефтехимическое) сырье. Спирты-пластификаторы производятся в основном синтетическим путем. Лишь небольшие количества получают из природного сырья. Спирты для СМС производятся обоими способами, в последнее время предпочтительно природное происхождение [19, 20, 26, 28, 29].

Из природного сырья — растительных и животных жиров (кокосовое, пальмоядерное масла и т. п.) получают преимущественно линейные спирты, содержащие 12–14 атомов углерода в цепи. Синтетические способы получения ВЖС основаны на росте этиленовой цепи, что может быть осуществлено путем полимеризации этилена на катализаторе Циглера – Натта ($TiCl_4-AlR_3$ и др.) — т. н. Alfol-процесс, по которому получают линейные продукты с четной цепью, или методом оксосинтеза (гидроформилирования), по которому получают смесь продуктов: с разветвленной и линейной, четной или нечетной цепями [24, 30].

В целом около 50 % мировых производственных мощностей базируется на натуральном (олеохимическом) сырье и около 50 % — на синтетическом (нефтехимическом). Однако их распределение по регионам неравномерно: в США на синтетические жирные спирты приходится 70 % общих мощностей. На начало XXI в. крупнейшими производителями синтетических спиртов

являлись компании Shell Chemical — 250 тыс. т/год (оксосинтезом из линейных α -олефинов, полученных по SHOP-процессу), BP Amoco — 95 тыс. т/год (алюминийорганическим синтезом по Eral-процессу), Condea Vista — 68 тыс. т/год (алюминийорганическим синтезом из этилена по Alfol-процессу) [31].

В Западной Европе около 50 % производственных мощностей предназначены для работы с натуральным сырьем. Крупнейшим производителем натуральных и синтетических высших жирных спиртов является компания Condea (мощность — 250 тыс. т/год), которая использует в своем производстве две промышленные технологии получения синтетических спиртов: алюминийорганический синтез из этилена и оксосинтез из олефинов. Другие европейские производители синтетических жирных спиртов такие, как BASF, ICI, Exxon и Shell, используют преимущественно технологию оксосинтеза [25].

До пандемии COVID-19 объемы производства ВЖС в мире превышали 2.4 млн т в год. Наблюдалась тенденция наращивания производства жирных спиртов из природного сырья в Юго-Восточной Азии (Малайзия, Индонезия, Китай и др.) [19, 27]. К 2019 г. Азиатско-Тихоокеанский регион доминировал на рынке жирных спиртов с долей более 45 %, за ним следовали Северная Америка и Европа [26].

Из-за широкого применения жирных спиртов ожидается, что объем рынка будет расти и превысит 4.7 млн т к 2025 г. благодаря совокупному среднегодовому темпу роста (CAGR) более 5 %, прогнозируемому до 2028 г. [20, 28]. Рост рынка объясняется повышением цен на нефтехимические продукты и изменением тенденций в сторону экологически чистых химических веществ природного происхождения.

За счет близости к производственному сырью, основные олеохимические промышленные предприятия находятся в Азии, где на натуральных маслах работает более 60 % производственных мощностей. Основным процессом на таких предприятиях является каталитическая гидрогенизация (гидрогенолиз) карбоновых кислот, метиловых эфиров или триацилглицеринов. Спирты C_8 – C_{14} производят из лауриновых масел (кокосовое и пальмоядерное), C_{16} – C_{18} — из твердых и полутвердых жиров, пальмового масла или пальмового стеарина. Спирты C_{22} получают из масел, богатых эруковой кислотой. Индивидуальные спирты при этом могут быть выделены фракционной дистилляцией [27]. Синтетические спирты в Азии производят компании Mitsubishi и Fushun (метод оксосинтеза), Jilin (алюминийорганический синтез) [31].

К 2019 г. сегмент натуральных масел занимал более 35 % мирового рынка производства жирных спиртов. Увеличение спроса на натуральные компоненты для производства моющих средств и средств личной гигиены связано с возросшим интересом к ним потребителей на волне озабоченности безопасностью использования синтетических ВЖС нефтехимического происхождения для здоровья человека и экологии [26]. Основная доля (25 %) приходилась на получение спиртов C_{11} – C_{14} , которые широко применяются в косметической и пищевой промышленности.

Ограничения, введенные в 2020–2021 гг. в связи с пандемией COVID-19, затормозили рост рынка жирных спиртов из-за закрытия заводов, сбоя в цепочке поставок, ограничений на передвижение и требований социального дистанцирования. Нарушение цепочки поставок и уменьшение покупательной активности напрямую повлияли на автомобильную, строительную и текстильную отрасли, которые, в свою очередь, снизили спрос на технические продукты (смазки, топливные присадки и др.), содержащие производные ВЖС [29, 32].

На текущий момент можно говорить о тенденции к восстановлению спроса и логистических цепочек в мире. Цены на ВЖС растут с 3 квартала 2021 г. в связи с проблемами с поставками сырья из Индонезии и Малайзии. Однако восстановление промышленной деятельности увеличило спрос на жирные спирты. В первую очередь

это касается спиртов C₁₂–C₁₄, которые используются в моющих средствах и товарах личной гигиены. В то же время сохраняются некоторые логистические проблемы (проблема с миграцией рабочей силы, перегруженность портов и т. п.), которые затрудняют экспорт олеохимического сырья и продуктов из стран Азии [29].

Согласно ChemAnalyst, спрос на жирные спирты сохранит устойчивость в секторах конечных пользователей (особенно в производстве натуральных эмульгаторов и поверхностно-активных веществ) из-за растущего спроса на биоразлагаемые композиции природного происхождения. Нерешенная нехватка рабочей силы и низкие объемы производства пальмового масла будут по-прежнему поддерживать дефицит сырья в цепочке производства жирных спиртов [29].

В России к началу второй декады XXI в. ВЖС получали только синтетическим путем на заводах нефтехимической промышленности. Количественно оценить объемы производства спиртов проблематично из-за отсутствия данных в открытом доступе. Из публикаций в прессе следует, что по состоянию на 2010 г. в России производилось порядка 340 тыс. т ВЖС в год (включая гликоли, многоатомные и циклические спирты) [33]. Одним из ведущих производителей высокомолекулярных спиртов является ЗАО «Сибур-Химпром» (ОАО «Завод бутиловых спиртов», г. Пермь), обеспечивающий порядка 70 % объема производства отечественного 2-этилгексанола (2ЭГ) [34]. На 2019 г. на предприятии действовало производство бутиловых спиртов и 2ЭГ мощностью 160 тыс. т в год [35], по некоторым данным [36] предприятие выпускало порядка 80 тыс. т 2ЭГ в год.

В последнее время стало известно о планах по строительству завода по производству синтетических ВЖС на территории особой экономической зоны «Алга» в Башкирии [37]. Проектом предусмотрено возведение и запуск производства синтетических ВЖС мощностью 48 тысяч т в год. Отмечается, что этот проект является самым крупным инвестиционным проектом на этой территории. В августе 2022 г. Минпромторг России включил его в перечень приоритетных проектов по производству малотоннажной и среднетоннажной химической продукции, которые оказывают существенное влияние на развитие смежных отраслей экономики.

Таким образом, высокомолекулярные алифатические спирты являются доступным распространенным крупнотоннажным техническим сырьем, имеющим неплохие перспективы использования в процессах гидрометаллургии.

1.2. Физико-химические свойства высокомолекулярных алифатических спиртов и перспективы их применения в качестве экстрагентов

Основные физико-химические свойства ряда ВЖС представлены в табл. 2. Из анализа данных свойств спиртов (температуры плавления, плотности и растворимости в воде) можно сделать заключение, что для целей жидкостной экстракции представляют интерес спирты, содержащие 8–10 атомов углерода в цепи. Такие спирты соответствуют основным требованиям к промышленным экстрагентам для жидкостной экстракции [38]: являются жидкостями при комнатной температуре, имеют относительно низкую плотность и растворимость в воде, а также достаточно высокую температуру вспышки, что необходимо с точки зрения пожарной безопасности. Пожаро- и взрывобезопасными (согласно источнику [23]) являются алифатические спирты, содержащие более 8 атомов углерода в цепи.

Таблица 2

Основные физико-химические свойства некоторых ВЖС [23, 39]

Химическое наименование	Температура плавления, °С	Температура вспышки, °С	Плотность, г/см ³	Растворимость в воде при 25 °С, мг/л
1-гексанол	От -44 до -51	65	0.82	5900 (20 °С)
1-гептанол	-34	76.6 [39]	0.82	1313 (20 °С)
1-октанол	От -15.5 до -17	81.1 [39]	0.826	551
1-нонанол	-5	73.9 [39]	0.83	128 (20 °С)
1-деканол	-6.4	82	0.8297	39.5
1-ундеканол	14.3	93.3 [39]	0.83	8 (20 °С)
1-додеканол	От 22.6 до 24	100 [39]	0.83	1.93 (20 °С)
1-тридеканол	30.6	82.2 [39]	0.82	0.38 (20 °С)
1-тетрадеканол	От 39 до 40	140	0.8236 (38 °С)	0.191
1-пентадеканол	44	–	–	0.102
1-гексадеканол	50	135	0.818	0.013
1-октадеканол	58	170	0.812 (59 °С)	0.0011
1-эйкозанол	66	–	0.8405	0.0027
1-докозанол	72.5	–	0.805–0.809	0.0027
9-октадецен-1-ол (9Z)-	От 13 до 19	–	0.8489	0.042
Спирты C ₉ –C ₁₁	-21	–	0.831	–
Спирты C ₁₂ –C ₁₄	От 17 до 23	140	От 0.82 до 0.83 (30 °С)	Н/д
Спирты C ₁₀ –C ₁₆	18.5	>110	0.831	2.9
Спирты C ₁₂ –C ₁₈	От 25 до 28	140	От 0.81 до 0.82 (40 °С)	Н/д
Спирты C ₁₄ –C ₁₆	От 29 до 32	–	От 0.815 до 0.825 (40 °С)	0.7 (20 °С)
Спирты C ₁₆ –C ₁₈ и C ₁₈ ненасыщенные	От 28 до 34	–	От 0.83 до 0.84 (40 °С)	Н/д

1.3. Токсикология и техника безопасности

Помимо физико-химических свойств, при организации технологических процессов жидкостной экстракции учитываются также медико-токсикологические характеристики используемых растворителей. Высокомолекулярные алифатические спирты как линейного, так и разветвленного строения обладают низкой токсичностью при постоянном и интенсивном воздействии на организм человека. Метаболизм высокомолекулярных спиртов млекопитающими является высокоэффективным. Спирты сначала окисляются до соответствующих карбоновых кислот и далее расщепляются в митохондриях в процессе β-окисления [23].

1.3.1. Влияние на здоровье человека и животных

Высокомолекулярные спирты способны абсорбироваться всеми известными способами, однако имеют низкий уровень острой токсичности как при ингаляционном и дермальном, так и при оральном воздействиях. ВЖС, как правило, обладают низкой летучестью (табл. 3), их летальная доза (LD_{50}) в воздухе обычно превышает давление насыщенных паров [23]. Поэтому острые ингаляционные отравления человека при ингаляции спиртами C₆–C₁₀ маловероятны. При хроническом ингаляционном

воздействии первичных спиртов C_7 – C_{10} возможно токсическое действия на зрение, выражающееся в сужении периферических границ поля зрения, повышении цветовых порогов, снижении остроты зрения. Согласно отечественной классификации, предельная допустимая концентрация (ПДК) в воздухе для спиртов C_6 – C_{10} линейного и разветвленного строения (2ЭГ) — 10 мг/м^3 [40, 41].

Таблица 3

Предельно достижимые концентрации паров ВЖС C_6 – C_{10} в воздухе [40]

Спирт	Температура, °С		
	10	30	40
	Предельная концентрация ВЖС в воздухе, мг/л		
1-гексанол	9.0	28.0	45.0
1-гептанол и ОКЛ2	2.4	7.9	13.6
1-нонанол	1.1	4.1	7.2
1-деканол	0.6	2.3	4.1

Значения LD_{50} в случае перорального введения и воздействия на кожу превышали максимальные тестируемые дозы, варьируясь в пределах от >2000 до $>10000 \text{ мг/кг}$ [23].

С ростом длины цепи наблюдается тенденция к снижению токсичности ВЖС. Например, при изучении раздражения кожи и глаз у животных было установлено, что алифатические спирты C_6 – C_{11} обладают раздражающей способностью без разрушения тканей и необратимых изменений. Спирты C_{12} – C_{16} имеют низкую степень раздражения кожи, а с длиной цепи более C_{18} не раздражают кожу [23].

Высокомолекулярные жирные спирты не обладают потенциалом для сенсибилизации кожи, повторное воздействие алифатических спиртов обычно не имеет значительных системных токсикологических эффектов, поэтому им присвоен низкий уровень токсичности при многократном воздействии. Однако относительно низкомолекулярные представители класса (C_6 – C_8) способны вызывать местное раздражение в месте контакта. Кроме того, обнаружено незначительное влияние на печень (более выражено для спиртов разветвленного строения), заключающееся в небольшом увеличении ее веса, в некоторых случаях сопровождаемом клиническими химическими изменениями, но без гистопатологических эффектов [23].

Так, при хроническом воздействии спиртов C_6 – C_{10} на человека отмечались профессиональные дерматиты и экземы, поражения слизистых верхних дыхательных путей, признаки поражения печени. Смеси спиртов C_7 – C_9 и C_9 – C_{11} опасны при попадании в глаза [40].

Изучение влияния ВЖС на центральную нервную систему (ЦНС) не обнаружило заметных воздействий при пероральном и ингаляционном приеме, однако было установлено, что при внутривенном введении 1-гексанол и 1-октанол могут вызывать угнетение ЦНС и дыхательной функции. Типичные уровни не выявленных вредных эффектов ($NOAEL$) для спиртов составляют от порядка от 200 до 1000 мг/кг/день у крыс с субхроническим дозированием [23].

В работе [40] сообщалось о случаях вегетативных нарушений, невротических реакций и нарушениях чувствительности по типу полиневрита у людей, подвергавшихся профессиональной вредности при работе со спиртами C_6 – C_{10} .

Исследование применения некоторых ВЖС в качестве растворителя красок для татуажа не выявило канцерогенного потенциала при таком воздействии.

Высокомолекулярные спирты не содержат структурных элементов, потенциально способных взаимодействовать с ДНК. Отсутствие мутагенной активности спиртов показано в исследованиях на мышцах (тесты Эймса и микроядерные тесты) [23].

На основе отсутствия негативных воздействий на репродуктивную систему в исследованиях токсичности при постоянном воздействии алифатические спирты отнесены к группе веществ без потенциального вредного воздействия на фертильность и без репродуктивной токсичности. Также показано отсутствие негативного воздействия на развитие плода [23].

1.3.2. Поведение в окружающей среде

Имеются данные о том, что алифатические ВЖС C_7 – C_{18} легко подвергаются биоразложению в окружающей среде [23]. При длине цепи до C_{16} биоразложение достигается в пределах 10 дней со 100 % выведением. Быстрое разложение спиртов C_{10} – C_{15} микроорганизмами также было установлено в тестах на токсичность в воде.

Тем не менее абиотическая деградация алифатических спиртов в воде не наблюдается. Спирты не имеют гидролизующихся групп, поэтому не подвержены гидролизу. Фотоокисление в водных системах также незначительно. В нормальных условиях спирты устойчивы к окислению в воде в отсутствие микроорганизмов.

Спирты подвержены атмосферной деградации гидроксильных радикалов с периодом полураспада 10–30 ч. С увеличением длины цепи период полураспада снижается [23].

1.3.3. Воздействие на водные организмы

На водные организмы ВЖС воздействуют как неполярный наркоз и проявляют сходную величину токсичности как для рыб, так и для беспозвоночных и водорослей. С ростом длины цепи увеличивается липофильность спиртов, но снижается их растворимость, что снижает их биодоступную концентрацию в воде. Поэтому токсические эффекты возрастают до определенной длины цепи. Соответственно, ВЖС с определенной длины углеводородного радикала являются менее токсичными. Так, для водных организмов токсические эффекты при остром воздействии нивелируются у ВЖС с длиной цепи от C_{13} – C_{14} в зависимости от вида организма. Предел токсичности при постоянном воздействии для беспозвоночных — C_{15} .

Эффективные концентрации спиртов варьируются в зависимости от представителя:

– тяжелые последствия у 50 % рыб (96 ч. LC_{50}) возникают при концентрациях от 0.48 мг/л (оценочно, для спиртов C_{12} – C_{14}) и 0.7–0.8 мг/л (номинально, для спиртов C_6 – C_{12}) до 97 мг/л (измерено, для гексанола). Тяжкие последствия не возникают для спиртов с длиной цепи более C_{13} – C_{14} в пределах их водной растворимости;

– тяжелые последствия у 50 % беспозвоночных возникают при концентрациях (EC_{50}) от 0.13 мг/л (48 ч. оценочно, для спиртов C_{14} – C_{16}) и 0.8–1.1 мг/л (96 ч. номинально, для 1-ундеканолола) до 200 мг/л (24 ч. номинально для гексанола). Тяжкие последствия не возникают для спиртов с длиной цепи более C_{13} в пределах их водной растворимости;

– тяжелые последствия для скорости роста 50 % водорослей (72 ч. ErC_{50}) возникают при концентрациях от 0.1 мг/л (номинально, для спиртов C_{10} – C_{16} и C_{12} – C_{16}) до 80 мг/л (измерено, для гексанола). Тяжкие последствия не возникают для спиртов с длиной цепи более C_{14} в пределах их водной растворимости;

– хронические последствия у беспозвоночных: за 21 день предельные концентрации ($NOEC_{repro}$) от 0.0098 мг/л (измерено, для тетрадеканола) до 1 мг/л (измерено, для 1-октанола). Последствия не возникают для спиртов с длиной цепи более C_{15} в пределах их водной растворимости.

Таким образом, для водных организмов низшие представители алифатических спиртов (с длиной цепи менее C_{11}) обладают острой токсичностью при концентрациях 1–100 мг/л, хронической токсичностью при 0.1–1.0 мг/л, характеризуются относительно высокой растворимостью в воде, легко биоразлагаются. Спирты с длиной цепи C_{11} – C_{13} обладают острой токсичностью в интервале концентраций 0.1–1.0 мг/л, хронической токсичностью при 0.1–<1.0 мг/л, низкой растворимостью в воде, очень легко биоразлагаются. Спирты с длиной цепи C_{14} – C_{15} имеют низкие пределы растворимости в воде и поэтому не проявляют острой токсичности, хроническая токсичность — от 0.01 мг/л до предела растворимости, очень легко биоразлагаются. Более высокомолекулярные спирты с длиной цепи свыше C_{16} практически нерастворимы в воде, поэтому не оказывают ни острых, ни хронических токсических эффектов.

Таким образом, ВЖС, обладающие оптимальными физико-химическими свойствами для использования в качестве экстрагентов жидкостной экстракции ($\geq C_8$), являются относительно низкотоксичными соединениями [23].

1.3.4. Средства индивидуальной защиты и меры пожарной безопасности

Согласно российской классификации, алифатические спирты C_8 – C_{10} относятся к умеренно опасным, 3 класса опасности по ГОСТ 12.1.007-76. Для работы с алифатическими спиртами необходимы стандартные методы и средства индивидуальной защиты (СИЗ): организация приточно-вытяжной вентиляции рабочей зоны и/или защита органов дыхания, резиновые перчатки, герметичные очки. ПДК высокомолекулярных алифатических спиртов C_8 – C_{18} в воздухе рабочей зоны — 10 мг/м³ [41, 42].

В частности, согласно ГОСТ 26624-2016, при работе с 2ЭГ рекомендованы следующие СИЗ: противогаз фильтрующий с коробкой типа I или II марки А или БКФ по ГОСТ 12.4.121-2015 или с комбинированным фильтром ДОТ, очки защитные по ГОСТ 12.4.253-2013, перчатки резиновые по ГОСТ 20010-93. Помещения, в которых проводят работы с 2ЭГ, должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией в соответствии с требованиями ГОСТ 12.4.021-75, обеспечивающей содержание вредных веществ в концентрации не выше предельно допустимой, а оборудование — местными отсосами.

При превышении ПДК пары 2ЭГ вызывают раздражение слизистых оболочек глаз и дыхательных путей, а также вызывают раздражение кожи. Меры первой помощи: при попадании в глаза — промыть большим количеством воды; при попадании на кожу — смыть под струей воды. После оказания первой помощи — обратиться к врачу [41].

При разливе 2ЭГ его убирают, смывая водой в дренажную емкость. Небольшое количество разлитого продукта собирают ветошью в герметичную тару с последующим уничтожением в установленном порядке. Работы по уборке следует проводить при включенной вентиляции с применением индивидуальных средств защиты [41].

Поскольку ВЖС, в том числе содержащие $\geq C_8$ (2ЭГ, первичные спирты фракции $C_{10}-C_{18}$), относятся к горючим жидкостям [41, 43], при сливо-наливных операциях необходимо строго соблюдать требования правил защиты от статического электричества в производствах химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности.

В помещениях для хранения и применения таких спиртов запрещается обращение с открытым огнем, а также использование инструментов, дающих при ударе искру. Электрооборудование и искусственное освещение должны быть выполнены во взрывобезопасном исполнении в соответствии с ГОСТ 12.1.018-93.

Для тушения горящих ВЖС необходимо использовать распыленную воду, воздушно-механическую пену, порошки общего назначения и универсальные порошки специального назначения. Для тушения небольших очагов загорания применяют ручные порошковые огнетушители ОП-4, ОП-5, ОПУ-5 [41], также возможно применение песка, пенных и углекислотных огнетушителей [43].

1.3.5. Требования охраны окружающей среды

Хотя ВЖС относятся к низкотоксичным для человека веществам, спирты с длиной углеводородной цепи $< C_{13}-C_{15}$ представляют определенную опасность для водных биогеоценозов. Поэтому на производствах, работающих с такими реагентами, должен быть организован производственный экологический контроль за соблюдением установленных нормативов предельно допустимой концентрации загрязняющих веществ в сточных водах с целью охраны окружающей среды от загрязнений сточными водами.

Например, ПДК 2ЭГ в воде водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения — 0.15 мг/л, лимитирующий показатель вредности — общесанитарный, класс опасности — 3 [41].

Предельная допустимая концентрация 2ЭГ в воде водоемов рыбохозяйственного значения — 0.09 мг/дм³, лимитирующий показатель вредности — токсикологический, класс опасности — 4 [41].

Максимально разовая ПДК 2ЭГ в атмосферном воздухе населенных мест — 0.15 мг/м³, лимитирующий показатель вредности — рефлекторный, класс опасности — 4 [41].

Сточные воды и газовые выбросы, содержащие ВЖС, должны подвергаться локальной очистке. Для локальной очистки сточных вод следует использовать жироловушки отстойного типа. Окончательную очистку сточных вод осуществляют на биологических очистных сооружениях. Для очистки газовых выбросов следует использовать конденсаторы поверхностного типа [43].

2. ЭКСТРАКЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ АЛИФАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ И СМЕСЯМИ НА ИХ ОСНОВЕ

2.1. Экстракция галогенводородных кислот

Экстракция галогенводородных кислот ВЖС в основном изучалась при исследовании экстракции галогенидных комплексов металлов из кислых растворов для нужд аналитической химии, а также радиохимии [44, 45].

Данные по экстракции бром-, йод- и фтороводородных кислот алифатическими спиртами в литературе ограничены [45–49]. Основное внимание уделялось изучению экстракции соляной кислоты как наиболее распространенной из галогенводородных в аналитической и технологической практиках [45]. В ИХТРЭМС в рамках разработки гидрофторидной технологии разделения ниобия и тантала исследована экстракция плавиковой кислоты некоторыми ВЖС [49–51]. В последние годы возрос интерес к получению экстрактов галогенводородных кислот на основе ВЖС для применения в качестве выщелачивающих агентов в сольвометаллургических процессах [48, 52–63].

Изотермы экстракции йодоводородной, плавиковой и соляной кислот некоторыми алифатическими спиртами представлены на рис. 1 и 3–5. В литературе также имеются данные по фазовым равновесиям в системах «спирт – вода – кислота» для HCl, HBr и HI с изобутиловым и изоамиловым спиртами (рис. 2) [46].

Из представленных данных следует, что в зависимости от природы кислоты экстракция галогенводородных кислот алифатическими спиртами C₄–C₅ улучшается в ряду: HCl < HBr < HF < HI. Несмотря на эффективную экстракцию, извлечение йодо- и бромоводородных кислот спиртами не имеет практического значения, поэтому далее более подробно рассмотрена экстракция плавиковой и соляной кислот.

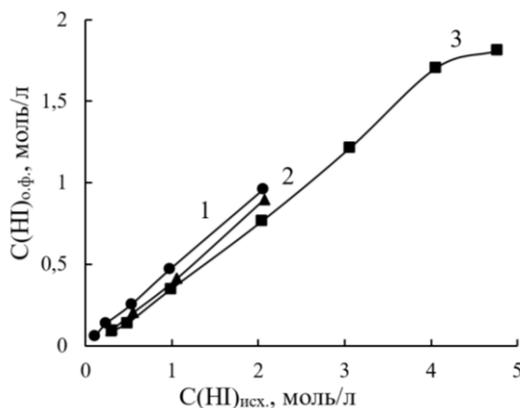


Рис. 1. Изотерма экстракции йодоводородной кислоты некоторыми алифатическими спиртами [45]: O:B = 1:1; τ = 5 мин; T = 20 ± 1 °C; 1 — бутиловый спирт; 2 — изобутиловый спирт (ИБС); 3 — изоамиловый спирт (ИАС)

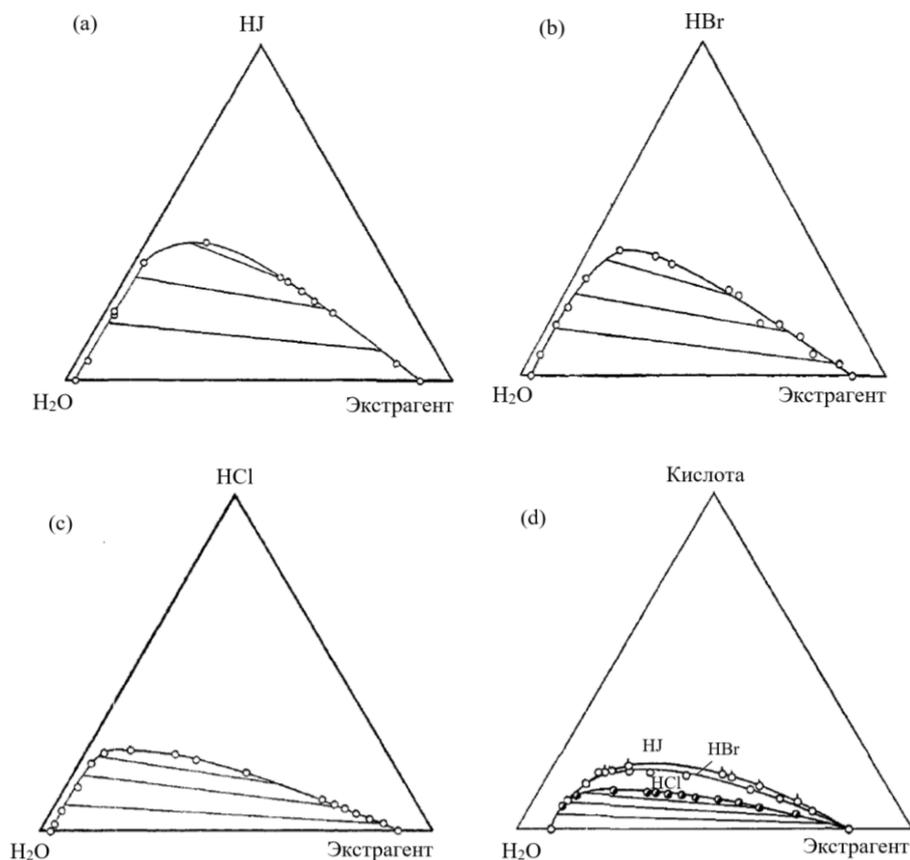


Рис. 2. Фазовые диаграммы распределения галогеноводородных кислот в трехкомпонентной системе «алифатический спирт – НХ–Н₂О» для при 25 °С [46]: *a-c* — ИАС; *d* — ИБС

2.1.1. Плави́ковая кислота

Согласно литературным данным, плави́ковая кислота отличается по своим физико-химическим свойствам от остальных галогеноводородных кислот и является слабой кислотой с константой диссоциации $K = 6.7 \cdot 10^{-4}$. Степень ее диссоциации в растворах с концентрацией 1 и 10 моль/л равна 2.5 и 0.8 соответственно. В органическом растворителе степень диссоциации еще меньше [64]. Связь между фтором и водородом отличается высокой полярностью и большим дипольным моментом. Вследствие этого молекулы плави́ковой кислоты образуют прочные водородные связи и ассоциаты типа $[\text{HF}]_n$. Недиссоциированные молекулы, особенно в концентрированной плави́ковой кислоте, находятся преимущественно в димерной форме. Взаимодействие недиссоциированных молекул фтористого водорода с молекулами воды сопровождается образованием менее прочных водородных связей, чем между молекулами фтористого водорода. Вследствие этого, в отличие от других галогеноводородных кислот, экстракция которых протекает по гидратно-сольватному механизму, для плави́ковой кислоты более характерен сольватный механизм экстракции. В частности, при экстракции HF 1-октанолом (ОКЛ1) установлено образование экстрагируемых комплексов с соотношением компонентов $[\text{ОКЛ1}]:[\text{HF}]$, равным 1:1 по сольватному механизму [49]. Увеличение концентрации плави́ковой

кислоты в водной фазе в пределах 0.5–17.5 моль/л увеличивает степень ее извлечения ОКЛ1 с 19 до 22 %, что соответствует коэффициентам распределения 0.20–0.24.

В работе [55] получены данные по влиянию строения углеводородных радикалов на экстракцию плавиковой кислоты ВЖС C_5 – C_{10} (рис. 3). Установлено, что с наибольшими коэффициентами распределения плавиковая кислота экстрагируется 1-пентанолом ($D_{HF} = 0.26$ – 0.33). Экстракционная способность ВЖС с углеводородным радикалом нормального строения C_6 – C_8 близка ($D_{HF} = 0.21$ – 0.29), изомеры октанола по положению функциональной ОН-группы (2-октанол, ОКЛ2) и структуре углеводородного радикала (2ЭГ) экстрагируют HF хуже вследствие стерических затруднений доступности функциональной группы ($D_{HF} = 0.16$ – 0.26). Как спирт с наибольшей длиной углеводородного радикала 1-деканол экстрагирует HF хуже из-за т. н. «эффекта разбавления функциональной группы» ($D_{HF} = 0.12$ – 0.19).

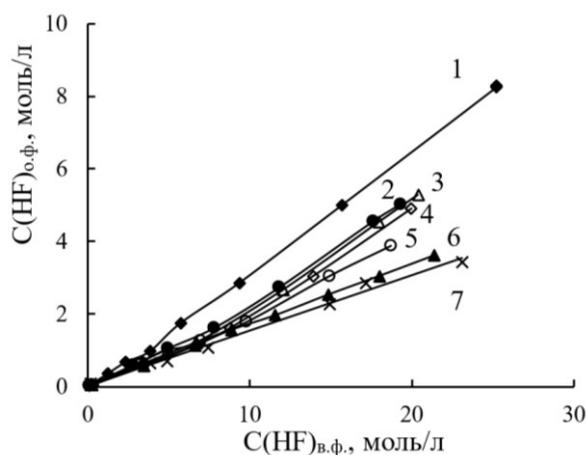


Рис. 3. Изотермы экстракции плавиковой кислоты ВЖС C_5 – C_{10} различного строения [55]: $C(HF) = 28.65$ моль/л; $O:B=1:1$; 1 — 1-пентанол; 2 — 1-гептанол; 3 — 1-гексанол; 4 — ОКЛ1; 5 — ОКЛ2; 6 — 2ЭГ; 7 — 1-деканол

Емкость спиртов по плавиковой кислоте, определенная методом насыщения, также зависит от строения и структуры и составляет для 1-пентанола, 1-гексанола, 1-гептанола, ОКЛ1, ОКЛ2, 2ЭГ и 1-деканола 9.18, 8.10, 7.82, 7.67, 7.08, 6.62, 6.30 моль/л соответственно, что позволяет получать достаточно концентрированные по кислоте растворы при водной реэкстракции.

При изучении эффективности реэкстракции из насыщенных по HF спиртовых экстрактов водой при соотношении объемов фаз $O:B = 1:1$ было установлено, что плавиковая кислота практически полностью извлекается из экстрактов, причем в большей степени на первой ступени реэкстракции, эффективность которой составляла 71–84 % в зависимости от природы спирта, с получением достаточно концентрированных по плавиковой кислоте растворов, содержащих 6–10 моль/л минеральной кислоты.

Отдельное внимание было уделено исследованию экстракции плавиковой кислоты ОКЛ1 в присутствии серной кислоты в рамках разработки гидрофторидной технологии ниобия и тантала [49–51]. Установлено, что присутствие серной кислоты способствует экстракции HF спиртом, с ростом концентрации H_2SO_4 до 5 моль/л коэффициенты распределения D_{HF}

увеличиваются в 2.5 раза. Соэкстракция серной кислоты при этом незначительна (<10 % до 2.5 моль/л H_2SO_4 в исходном растворе), что свидетельствует о возможности экстракционного разделения этих кислот. Реэкстракция HF водой из октанольного экстракта, содержащего до 3.5 моль/л HF, достигает 85 % за одну ступень. Для получения концентрированных по фторид-иону растворов для реэкстракции могут быть использованы растворы аммиака или фторида аммония.

На примере ОКЛ1 изучена химическая устойчивость ВЖС при длительном контакте с кислым фторидно-сульфатным раствором [50]. Показано, что экстракционная способность спирта снижается незначительно даже при времени контакта с 4.25 моль/л HF и 5.0 моль/л H_2SO_4 до 160 дней (рис. 4, в сравнении с альтернативными экстрагентами), что свидетельствует о значительной устойчивости спиртов к воздействию плавиковой кислоты. Таким образом, ВЖС являются наиболее перспективными из изученных экстрагентов для работы с кислыми фторид-содержащими растворами.

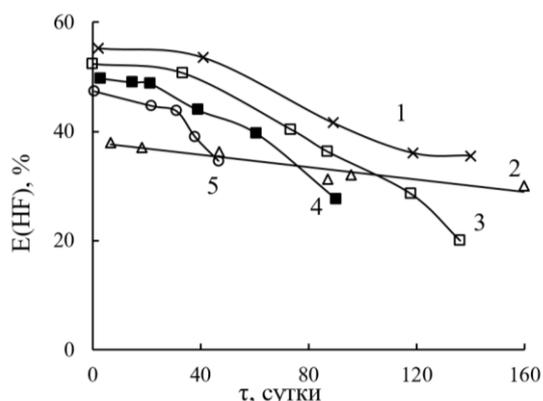


Рис. 4. Зависимость степени извлечения HF от времени контакта экстрагентов с кислым сульфатно-фторидным раствором [51]: $C(HF) = 4.25$ моль/л; $C(H_2SO_4) = 5.0$ моль/л; O:B = 1:1; 1 — фосфиноксид разнорадикальный (ФОР); 2 — ОКЛ1; 3 — триизоамилфосфат (ТИАФ); 4 — триизобутилфосфат (ТИБФ); 5 — три-н-бутилфосфат (ТБФ)

2.1.2. Соляная кислота

Авторы работы [65] одними из первых отметили более эффективную экстракцию HCl алифатическими ВЖС по сравнению с другими кислородсодержащими экстрагентами (кетонами, альдегидами, эфирами), а также значительное влияние строения углеводородной цепи спирта и присутствия высаливателя на экстракцию (табл. 4).

На рисунке 5 представлены изотермы экстракции HCl ВЖС различного строения [65–67]. Как видно из рисунка, с ростом длины углеводородного радикала ВЖС экстракция HCl преимущественно снижается, что связано с эффектом разбавления активных гидроксильных групп [45, 67–69]. Спирты разветвленного строения экстрагируют HCl несколько хуже из-за стерических затруднений [67], а вторичные — несколько лучше первичных за счет более высокой основности OH-группы [66]. В целом экстракционная способность спиртов по отношению к соляной кислоте убывает в ряду [60, 67, 69]: 1-пентанол > ИАС > 1-гексанол > 2-гептанол ≈ 1-гептанол > ОКЛ2 ≈ ОКЛ1 > 1-деканол ≈ 1-нонанол ≈ 2ЭГ.

Таблица 4

Экстракция HCl различными кислородсодержащими экстрагентами [65]*

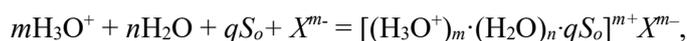
Экстрагент, количество атомов углерода в цепи (для спиртов)	Высаливатель, 50 г/л	Коэффициент распределения
Бензол	Нет	Незначительно
Изопропиловый эфир (ИПЭ)	Нет	0.02
Метилизобутилкетон (МИБК)	Нет	0.02
Метил-н-амил кетон	Нет	0.02
Диизопропил кетон	Нет	0.01
Этилацетат	Нет	Незначительно
Бутилальдегид	Нет	Незначительно
1-бутанол	C ₄	0.67
ИБС		0.63
ИАС	C ₅	0.32
	Na ₂ SO ₄	0.33
	NH ₄ Cl	0.37
	NaCl	0.38
	CaCl ₂	0.42
	LiCl	0.45
3-пентанол	Нет	0.37
1-гексанол	C ₆	0.25
2-этил-1-бутанол		0.22
2-метил-1-пентанол		0.19
4-метил-2-пентанол		0.24
3-гептанол	C ₇	0.11
ОКЛ1	C ₈	0.16
ОКЛ2		0.17
2,6-диметил-4-гептанол	C ₉	0.12
1-ундеканол	C ₁₁	0.11

* C(HCl)_{исх.} = 4.4 моль/л (15 %); O:B = 1:1; T = 25 °C.

Изотермы экстракции для спиртов C₅ (изопентанола (ИАС) и 1-пентанола) ограничены пределом смешивания фаз при равновесной концентрации HCl 7.3 и 8.5 моль/л для ИАС и 1-пентанола соответственно [68].

При изучении экстракции HCl растворами спиртов C₅–C₆ в н-гептане отмечено расслаивание органической фазы с образованием трехфазных систем при высокой равновесной концентрации HCl (>6 и >7 моль/л HCl для ИАС и 1-гексанола соответственно). Последнее, по-видимому, связано с образованием в таких условиях гидратно-сольватных комплексов с ограниченной растворимостью в углеводородном разбавителе. Для более высокомолекулярных спиртов C₈–C₁₁ такого явления не наблюдалось [68].

Характер изотерм согласуется с представлениями о гидратно-сольватном механизме экстракции кислот, протекающем по схеме:



где X^{m-} – анион экстрагируемой кислоты; S_o – молекула экстрагента.

Соответственно, повышение концентрации H_3O^+ сдвигает равновесие вправо, усиливая экстракцию минеральной кислоты [66].

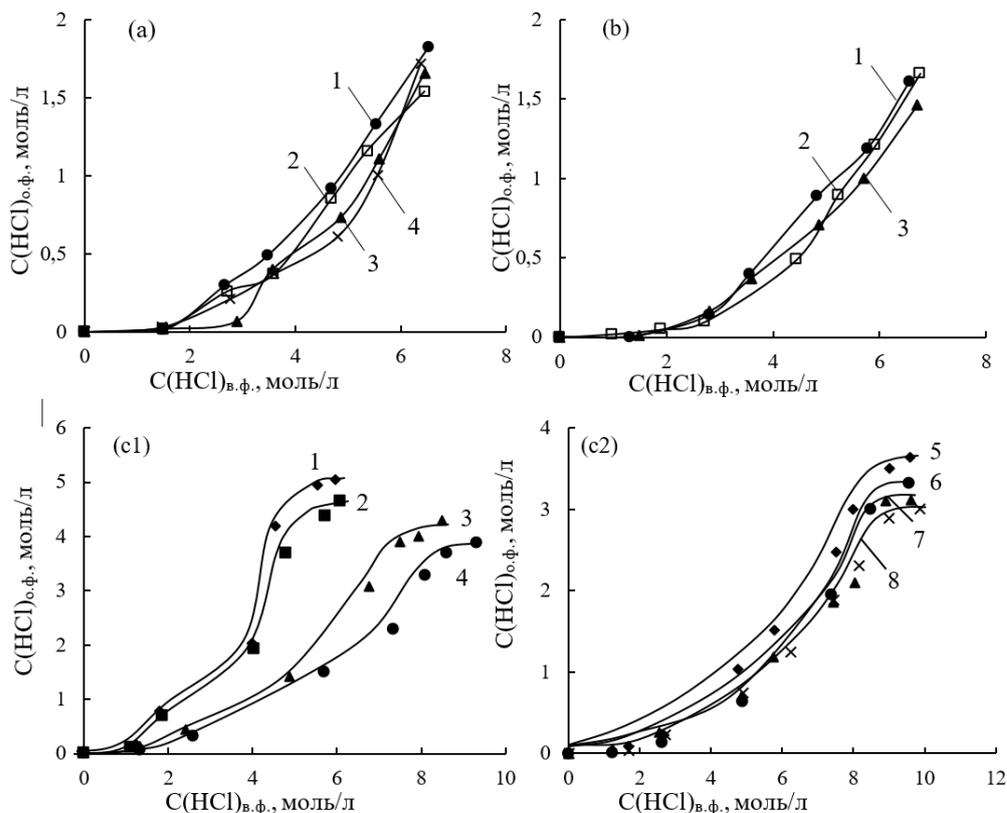


Рис. 5. Изотермы экстракции HCl ВЖС различного строения [60, 66, 67]: O:V = 1:1; T = 20 ± 1 °C; τ = 5 мин; *a* — изомерные спирты C₇: 1 — 1-гептанол; 2 — 2-гептанол; 3 — 3-гептанол; 4 — 4-гептанол; *b* — изомерные спирты C₈: 1 — ОКЛ1; 2 — ОКЛ2; 3 — 3-октанол (ОКЛ3); *c* — изомерные спирты C₅–C₁₀ линейного и разветвленного строения: 1 — 1-пентанол; 2 — ИАС; 3 — 1-гексанол; 4 — 1-гептанол; 5 — ОКЛ1; 6 — 1-деканол; 7 — 1-нонанол; 8 — 2ЭГ

Методом сдвига равновесия изучен состав экстрагируемых комплексов и получены значения сольватных чисел для ОКЛ1, 2ЭГ и 1-пентанола, равные 1.0, 1.1 и 1.9 [67]. Следовательно, в зависимости от длины углеводородной цепи при экстракции HCl ВЖС могут образовываться гидрато-сольваты, содержащие 1–2 молекулы экстрагента и некоторое количество H_2O . По оценкам авторов работы [70], при экстракции соляной кислоты ИАС с одной молекулой HCl экстрагируется 4 молекулы H_2O , при этом отмечалось значительное уменьшение объема водной фазы после экстракции. В случае экстракции более высокомолекулярными спиртами объемы фаз также заметно изменяются, но в меньшей степени, чем со спиртами C₅. Изменение объема водной фазы связано с переходом в органическую фазу в процессе экстракции как кислоты, так и воды. Также имеет место и взаимная растворимость воды и ВЖС, изменяющаяся в зависимости от кислотности системы.

Вопрос взаимной растворимости компонентов экстракционной системы в зависимости от ее состава и температуры является важным для технологических расчетов (в частности, потерь экстрагента). Поэтому авторами [60, 71] были

получены данные по влиянию температуры, кислотности и присутствия высаливателей на взаимную растворимость алифатических ВЖС C₅–C₁₀ различного строения и водной фазы.

Взаимная растворимость органических соединений и воды определяется взаимосвязью основных факторов, отражающих свойства молекул органического растворителя, таких, как молекулярный вес и геометрия молекул органического вещества. Порядок влияния этих факторов для каждой экстракционной системы различен. Экспериментальные данные о взаимной растворимости одноатомных высокомолекулярных алифатических спиртов C₅–C₁₀ и воды представлены в табл. 5.

Таблица 5

Взаимная растворимость фаз в системе «вода – алифатический спирт»*

Спирт	Растворимость, мас. %	
	спирта в воде	воды в спирте
ИАС	2.83	2.67
1-пентанол	2.17	2.80
1-гексанол	0.61	1.45
1-гептанол	0.14	0.60
2ЭГ	0.102	0.40
ОКЛ1	0.045	0.54
1-нонанол	0.011	0.24
1-деканол	0.0038	0.20

* O:B = 1:1; T = 20 ± 1 °C [60].

Из таблицы видно, что растворимость ВЖС зависит от длины углеводородного радикала. С ростом последней взаимная растворимость фаз закономерно уменьшается. В ряду изомеров по структуре углеводородного радикала (1-пентанол и 3-метилбутанол-1, ОКЛ1 и 2ЭГ) проявляется влияние геометрии молекулы спирта на взаимную растворимость. При одинаковом молекулярном весе изомеров растворимость их в воде уменьшается с увеличением длины основного углеводородного радикала. При этом содержание воды в спирте также снижается, вероятно, из-за стерических затруднений при взаимодействии функциональной ОН-группы с молекулами H₂O.

В работе [61] представлены данные по влиянию температуры, кислотности экстракционной системы и присутствия высаливателей на взаимную растворимость водной фазы и ВЖС C₅–C₁₀ различного строения. Данные по влиянию концентрации HCl на растворимость ВЖС C₅–C₁₀ в водной фазе представлены на рис. 6.

Из рисунка 6 очевидно, что растворимость ВЖС в водной фазе преимущественно возрастает с увеличением концентрации кислоты, что коррелируется с увеличением коэффициентов активности HCl [60], и значительно снижается с ростом длины углеводородного радикала как для спиртов нормального, так и разветвленного строения (в соответствии с длиной основной цепи): ИАС > 1-пентанол > 1-гексанол > 1-гептанол > 2ЭГ > ОКЛ1 > 1-нонанол > 1-деканол.

Согласно литературным данным, содержание воды в большинстве органических растворителей меняется линейно с изменением содержания экстрагируемого вещества. Подобные растворители называют «линейными», к числу которых относят ряд простых и сложных эфиров, кетонов. В случае спиртов, особенностью которых является наличие в структуре ОН-групп и поэтому склонных к сильной самоассоциации и ассоциации с молекулами воды посредством образования

водородных связей с установлением водородной сетки с ближней и дальней упорядоченностью, зависимость концентрации воды и экстрагируемого вещества в органическом растворителе носит более сложный характер [73].

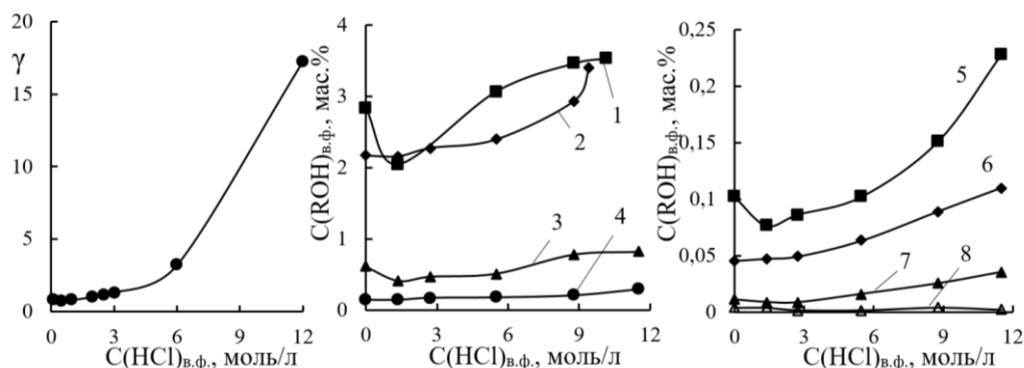


Рис. 6. Растворимость ВЖС в водных растворах HCl при 20 ± 1 °C в сопоставлении с изменением коэффициентов активности (γ) HCl [60, 72]: 1 — ИАС; 2 — 1-пентанол; 3 — 1-гексанол; 4 — 1-гептанол; 5 — 2ЭГ; 6 — ОКЛ1; 7 — 1-нонанол; 8 — 1-деканол

В работе [60] показано, что растворимость воды в спиртовых экстрактах совпадает с экстракционной способностью ВЖС по отношению к HCl и зависит от ее содержания. Влияние кислотности водной фазы на содержание воды и HCl в спиртовых экстрактах показано в табл. 6.

Таблица 6

Содержание воды и HCl в экстрактах на основе спиртов C_5 – C_{10} различного строения в зависимости от концентрации HCl в исходном растворе [60]*

Спирт	C_{n-5}	C_{i-5}	C_{n-6}	C_{n-7}	C_{n-8}	C_{i-8}	C_{n-9}	C_{n-10}
$C(HCl)_{исх.}$, моль/л	Концентрация HCl в экстракте, $C(HCl)_{ор.ф.}$, моль/л							
1.37	0.26	0.10	0.13	0.06	0.08	0.03	0.06	0.01
2.74	0.86	0.78	0.45	0.33	0.22	0.23	0.25	0.14
5.48	2.03	1.92	1.43	2.30	1.51	1.24	0.70	0.64
8.77	4.94	4.15	3.07	2.87	2.08	1.88	1.86	1.95
11.5	Полное смешивание		4.29	3.89	3.64	3.13	3.12	3.32
Насыщенный экстракт	5.05	4.66	7.20	5.63	4.93	4.13	4.49	3.66
$C(HCl)_{исх.}$, моль/л	Концентрация H_2O в экстракте, $C(H_2O)_{ор.ф.}$, моль/л							
0	0.62	0.56	0.44	0.39	0.37	0.28	0.11	0.09
1.37	1.68	1.60	0.80	0.72	0.50	0.31	0.18	0.17
2.74	3.32	2.35	0.90	0.87	0.68	0.74	0.73	0.22
5.48	5.15	5.15	3.76	2.72	2.16	1.38	1.84	1.58
8.77	15.30	13.96	9.56	5.86	5.29	3.17	5.62	4.28
11.5	Полное смешивание		11.51	8.40	7.24	5.63	6.32	5.00
Насыщенный экстракт	21.96	20.28	12.93	8.22	7.81	6.71	6.63	5.71

* O:V = 1:1; T = 20 ± 1 °C; τ = 5 мин.

В соответствии со степенью экстракции HCl заметный переход гидратированных комплексов, а значит и увеличение содержания в органической

фазе HCl и воды, наблюдается с ростом концентрации соляной кислоты. Однако в связи с тем, что экстракты содержат не только гидратированную, но и растворенную воду, определить степень гидратации экстрагируемого соединения по суммарному количеству воды, извлеченной в органическую фазу, не представляется возможным без специальных исследований.

С повышением температуры экстракции степень извлечения соляной кислоты ВЖС (например, изомерами C₈) несколько снижается, что может быть связано со снижением степени гидратации кислоты в органической фазе [66]. При этом растворимость спиртов C₈ в водной фазе с повышением температуры от 20 до 80 °C ожидаемо увеличивается (с 0.05 до 0.12 мас. % в 10.2 моль/л HCl). Установлено, что с ростом температуры процесса экстракции на каждые 10 °C потери экстрагента с водной фазой возрастают на 6–7 % [60]. Следовательно, экстракцию HCl целесообразно проводить без подвода тепла.

Анализ данных [60, 65, 67] (табл. 4) показал, что солевой фон заметно влияет как на экстракцию HCl, так и на растворимость экстрагента. В присутствии 50 г/л солей в исходном растворе при прочих равных условиях коэффициенты распределения HCl при экстракции ИАС возрастают в ряду: Na₂SO₄ < NH₄Cl < NaCl < CaCl₂ < LiCl, как и в присутствии 0.5 моль/л хлоридов металлов: NaCl < FeCl₃ < MnCl₂ ≈ CaCl₂ < NiCl₂ ≈ CrCl₃ ≈ SnCl₂.

В работах [67, 70] более подробно изучено распределение соляной кислоты между ее растворами и ИАС в присутствии хлорида кальция. Показано, что эффективность экстракции кислоты возрастает с ростом концентрации высаливателя и при снижении кислотности исходного раствора. Коэффициенты распределения превышают единицу уже при содержании CaCl₂ > 300 г/л и могут достигать достаточно высоких значений на высоком солевом фоне даже при низкой кислотности раствора. Например, коэффициент распределения HCl при экстракции ИАС из 0.4 моль/л HCl на фоне 450 г/л CaCl₂ составляет 8.5. Экстракция хлористого кальция во всех рассмотренных случаях незначительна, коэффициенты его распределения не превышали 0.03.

В работе [60] показано, что увеличение концентрации FeCl₃ при экстракции соляной кислоты ОКЛ1 из 10 % раствора HCl (~3 моль/л) с 0 до 88 г/л повышает коэффициенты распределения примерно в 4 раза (с ~0.1 до ~0.4), одновременно в той же степени снижая растворимость экстрагента в водной фазе (с 0.049 до 0.012 мас. %). Растворимость ОКЛ1 в воде и в 10 % растворах некоторых высаливателей представлена в табл. 7.

Таблица 7

Влияние солевого фона на растворимость ОКЛ1 при 20 ± 1 °C [60, 72]

Высаливатель	При концентрации в водной фазе 10 мас. % HCl				
	–	HCl	NaCl	CaCl ₂	FeCl ₃
Концентрация ОКЛ1 в водной фазе, мас.%	0.045	0.049	0.043	0.031	0.029

Таким образом, по способности снижать растворимость алифатического спирта в водной фазе рассмотренные соли в зависимости от заряда катиона можно расположить в ряд NaCl < CaCl₂ ≈ FeCl₃, практически совпадающий с рядом высаливания при экстракции HCl [65], приведенным выше.

Следует отметить, что в работах [65, 67] установлен эффект высаливания при введении в водную фазу органических соединений в процессе экстракции HCl ИАС. В частности, добавка 20 % низкомолекулярных спиртов (метилового или этилового)

увеличивала коэффициенты распределения HCl до двух раз (0.67 против 0.32). Однако в случае добавления метилового спирта в этих условиях наблюдалось полное смешивание фаз уже при концентрации HCl 4.4 моль/л.

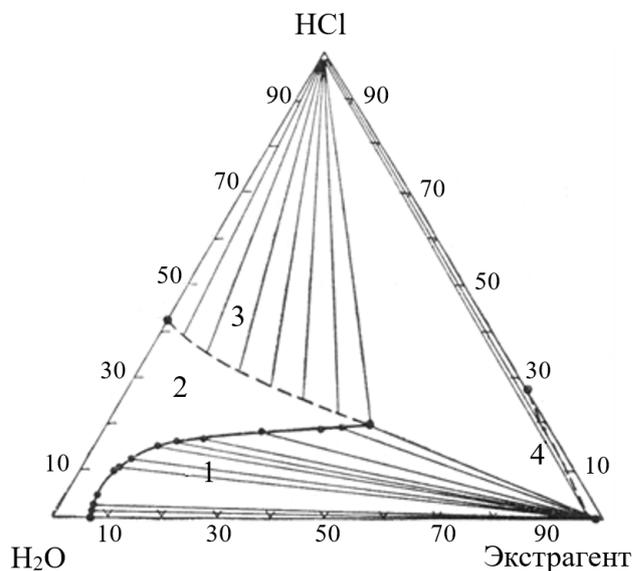


Рис. 7. Фазовая диаграмма для системы «1-пентанол – HCl – H₂O» при 20 °С, 0.1 МПа [75]: 1 — область расслоения на 2 фазы; 2 — ненасыщенные водные растворы HCl; 3, -- — линия растворимости HCl в водных растворах; 4, -- — линия растворимости HCl в спиртовых растворах

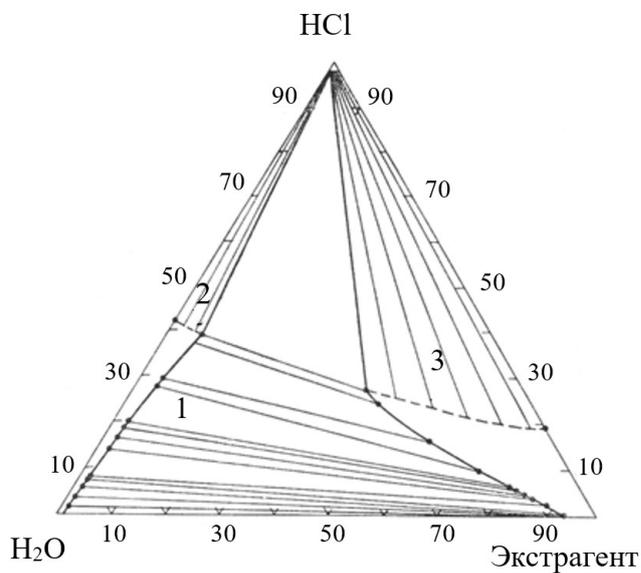


Рис. 8. Фазовая диаграмма для системы «1-гептанол – HCl – H₂O» при 20 °С, 0.1 МПа [75]: 1 — область расслоения на 2 фазы; 2, -- — линия растворимости HCl в водных растворах; 3, -- — линия растворимости HCl в спиртовых растворах

Установленные закономерности свидетельствуют о сложном процессе перераспределения компонентов экстракционной системы при извлечении соляной кислоты алифатическими ВЖС с изменением, в зависимости от состава системы, не только основных экстракционных параметров (коэффициентов распределения), но и физико-химических свойств (взаимной растворимости) компонентов системы, что следует учитывать при проведении технологических расчетов. Для расчетов процессов экстракции удобно использовать треугольные фазовые диаграммы равновесия [74]. Однако подобного рода данные для распределения соляной кислоты в системах с алифатическими спиртами в литературе ограничены трехфазными системами для спиртов C₅–C₇ (рис. 2, 7, 8) [46, 75].

Таблица 8

Водная реэкстракция HCl из солянокислых экстрактов ВЖС C₅–C₁₀ [60]*

C(HCl) _{в. ф.} , моль/л/E(HCl), %	№ ступени реэкстракции							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1-пентанол C(HCl) в экстракте = 5.1 моль/л								
C(HCl)	7.42	6.92	6.45	3.74	2.72	1.98	1.39	0.94
E(HCl)	40.22	22.36	16.38	7.76	4.77	2.83	1.92	1.22
ИАС C(HCl) в экстракте = 4.7 моль/л								
C(HCl)	6.76	6.38	5.66	5.63	3.47	2.72	1.98	1.39
E(HCl)	39.78	22.35	15.51	7.81	5.18	3.07	2.08	1.32
1-гексанол C(HCl) в экстракте = 7.2 моль/л								
C(HCl)	9.41	8.28	6.89	5.70	4.63	3.72	2.76	2.15
E(HCl)	35.79	28.15	13.19	8.47	5.45	3.59	2.48	1.51
1-гептанол C(HCl) в экстракте = 6.1 моль/л								
C(HCl)	9.75	8.21	6.61	5.27	4.05	2.83	1.76	0.83
E(HCl)	30.49	23.64	16.44	11.28	7.19	5.18	2.88	1.20
ОКЛП C(HCl) в экстракте = 5.1 моль/л								
C(HCl)	9.64	7.82	6.09	4.41	2.16	1.61	1.17	0.36
E(HCl)	30.76	25.18	18.95	12.70	5.57	3.67	2.60	0.72
2ЭГ C(HCl) в экстракте = 4.3 моль/л								
C(HCl)	8.77	7.19	5.75	4.13	2.48	0.83	0.08	0.02
E(HCl)	35.89	26.49	16.66	10.01	5.35	1.61	0.15	0.03
1-нонанол C(HCl) в экстракте = 4.5 моль/л								
C(HCl)	9.58	8.10	5.70	4.13	2.68	1.65	0.40	0.03
E(HCl)	32.25	27.92	16.49	10.23	5.97	3.03	0.67	0.04
1-деканол C(HCl) в экстракте = 3.7 моль/л								
C(HCl)	7.48	6.89	5.64	2.41	1.12	0.27	0.14	0.1
E(HCl)	35.79	28.29	19.78	6.81	2.88	0.57	0.29	0.03

* O:B = 10:1; T = 20 ± 2 °C.

В результате экстракции ВЖС C₅–C₁₀ могут быть получены экстракты, содержащие до 3.7–7.2 моль/л HCl (табл. 6). В работе [60] показано, что вода является эффективным реэкстрагентом для извлечения соляной кислоты из экстрактов. Установлено, что ~80–90 % кислоты извлекается из экстрактов уже за 3–4 ступени реэкстракции даже малыми объемами воды (O:B = 10:1) при температуре 20 ± 2 °C с получением концентрированных растворов HCl в реэкстрактах. Состав полученных

из экстрактов на основе спиртов C_5 – C_{10} водных реэкстрактов и извлечение кислот в реэкстракт с учетом изменения объемов водной фазы приведены в табл. 8. Очевидно, что при варьировании числа ступеней и отношения О:В возможно получить требуемые концентрации HCl в реэкстракте и достичь максимально возможной степени ее реэкстракции.

На примере ОКЛ1 была изучена устойчивость алифатических спиртов в присутствии HCl во времени при различных температурных нагрузках в многократном режиме «экстракция – реэкстракция» [60]. ИК-спектроскопические исследования свидетельствуют об отсутствии видимых изменений в структуре отмытых 1-октанольных экстрактов, содержащих HCl , после 6-месячного контакта фаз в интервале температур 50–90 °С в нескольких циклах при сохранении основных физико-химических и экстракционных характеристик растворителя (показателя преломления, плотности, вязкости, емкости по металлу и минеральной кислоте). С повышением температуры процесса до 90 °С наблюдалось лишь незначительное уширение полосы поглощения в области частот 3400–3600 cm^{-1} , соответствующей полосе связанной воды, что может свидетельствовать об образовании при повышенных температурах полиассоциатов с участием водородных связей (рис. 9).

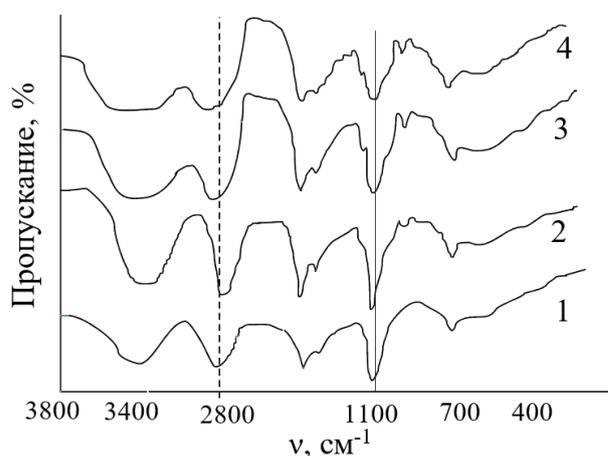


Рис. 9. ИК-спектры исходного (1) и отмытого (2–4) ОКЛ1 после обработки концентрированными растворами HCl при различных температурах: 1 – исходный; 2 - 50°C; 3- 80°C; 4 - 90°C (продолжительность контакта — 6 мес.) [60]

Опыт и перспективы применения экстракции галогенводородных кислот ВЖС в технологии

В химической технологии экстракция соляной кислоты алифатическими ВЖС на сегодняшний день не нашла применения, хотя некоторые наработки для технологического использования имеются.

Еще в начале 50-х гг. XX в. был предложен вариант экстракционной технологии регенерации солянокислотных стоков, утилизация которых термическими методами (отгонкой/упариванием) затруднена из-за их высокой коррозионной активности [65]. Описаны результаты укрупненных испытаний экстракции HCl технической смесью спиртов C_5 разветвленного строения (“Sharples pentanols”, Sharples Chemicals Co.) из 5–10 % растворов HCl в экстракторе колонного типа. Установлена принципиальная возможность получения достаточно

концентрированных продукционных растворов HCl из экстракта, причем для выделения водной фазы из экстракта применяли метод разбавления его бензолом с последующей разгонкой органической фазы на компоненты методом дистилляции для последующего использования в обороте.

Высокомолекулярные жирные спирты C₅–C₉ предложены для регенерации HCl из реакционной массы, полученной при солянокислотном гидролизе целлюлозы. Согласно патенту [76], применение таких спиртов, их смесей или растворов в разбавителях позволяет эффективно выделить соляную кислоту из продукционного раствора, полученного при гидролизе лигноцеллюлозного материала и содержащего 20–45 % HCl, сахара и лигнин. Например, применение смесей 60–90 % 2ЭГ с 10–40 % 1-гексанола для выделения кислоты из реакционной массы обеспечивает высокую селективность экстракции за счет 2ЭГ, малорастворимого и не извлекающего сахара и высокую емкость экстрагента по кислоте за счет более емкого спирта C₇. Процесс предложено проводить в противоточном режиме в экстракторе колонного типа. Полученный сахаросодержащий водный рафинат очищают от унесенного экстрагента отгонкой с паром и направляют на рафинирование. Экстракт, содержащий HCl, поступает в дистилляционную колонну, где соляная кислота отгоняется в виде азеотропной смеси с водой, после чего экстрагент направляют в оборот. Регенерированную кислоту также возвращают на стадию гидролиза целлюлозы.

Способность спиртов C₄–C₅ эффективно извлекать HCl при высоких концентрациях минеральной кислоты и солевого фона использовалась для отделения HCl при азотнокислой конверсии KCl в KNO₃ в технологии удобрений, разработанной Israel Mining Industries (Израиль) [77]. Поскольку спирты C₄–C₅ предпочтительно экстрагируют HCl из смеси концентрированной HNO₃ и KCl, равновесие сдвигается в сторону образования KNO₃, являющегося целевым продуктом. В результате конверсии при 5–10 °С в реакторе, куда подавали 60–70 % HNO₃, твердый хлорид калия, экстрагент и оборотный рассол, образующаяся HCl и непрореагировавшая HNO₃ переходили в органическую фазу, а KNO₃ выпадал в виде твердой фазы. Экстракт далее разделяли водной реэкстракцией на нескольких экстракционных ступенях в противоточном режиме с получением ~10 % HCl реэкстракта, который, после дополнительного концентрирования до 22 %, использовался в производстве фосфорной кислоты по солянокислотной схеме (IMI-процесс). По данной технологии в 1960 г. в Хайфе было запущено производство мощностью 100 тыс. т/год KNO₃ [77].

Как было отмечено ранее, другой потенциальной областью использования экстрактов галогенводородных кислот на основе ВЖС в химической технологии являются сольвометаллургические процессы [52–59, 61–63, 78]. В частности, в ИХТРЭМС КНЦ РАН разработан и запатентован ряд способов селективного сольвометаллургического вскрытия комплексного редкометального сырья, а также отходов цветной металлургии с помощью спиртовых экстрактов, насыщенных плавиковой или соляной кислотами. В частности, метод опробован для извлечения ниобия и тантала из первоскитового, лопаритового, плумбомикролитового, пирохлорового и висмутотанталитового концентратов [52, 54–57, 59–61, 63], меди из конвертерных шлаков медно-никелевого производства [53], железа и ванадия из титаномагнетита [58, 60, 78]. Применение насыщенных плавиковой кислотой экстрактов на основе алифатических спиртов

C₅–C₈ и их смесей в качестве выщелачивающего агента позволяет селективно перевести в органическую фазу основные количества Ta и Nb из различных концентратов, совмещая операции кислотного вскрытия и экстракционного разделения компонентов. Хлористоводородные экстракты на основе спиртов C₇–C₈ также оказались пригодны для селективного перевода в органическую фазу меди, ванадия и железа из отходов цветной металлургии даже при температуре окружающей среды, что снижает энергетические затраты, а также позволяет исключить стадию кислотного вскрытия сырья.

2.2. Экстракция неорганических кислородсодержащих кислот

2.2.1. Серная кислота

Серная кислота экстрагируется кислородсодержащими экстрагентами относительно плохо из-за повышенной гидрофильности сульфат-иона [79]. Она не извлекается из растворов кетонами, простыми и сложными эфирами; но экстрагируется алифатическими спиртами за счет их способности сольватировать анион путем образования водородных связей с участием ОН-группы [80, 81]. Среди минеральных кислот слабее серной экстрагируется только фосфорная [82].

В литературе имеются данные по экстракции серной кислоты ВЖС C₄–C₁₀ различного строения [48, 50, 60, 66, 71, 80, 83–85].

В работе [84] сообщается, что экстракционная способность ВЖС по отношению к H₂SO₄ в зависимости от строения возрастает в ряду: бензиловый < ИАС < 1-бутанол, что соответствует росту диэлектрической проницаемости растворителей. Из данных исследований [48, 83] следует, что заметная экстракция серной кислоты ИАС и 1-гексанолом начинается при содержании H₂SO₄ порядка 3 моль/л и достигает максимального значения (~3 моль/л) при концентрации H₂SO₄ в исходном растворе более 8 моль/л. При более высокой кислотности прекращается расслаивание фаз с образованием гомогенных систем (табл. 9), причем с ростом молекулярной массы начало полного смешивания фаз смещается с 4.3 моль/л для 1-бутанола до 8.5 моль/л H₂SO₄ для 1-гексанола.

Полное смешивание фаз характерно также для экстракции H₂SO₄ 1-пентанолом из растворов с концентрацией выше 850 г/л [86]. По результатам экстракции из концентрированных растворов H₂SO₄ (8.7–11.6 моль/л) построена диаграмма, представляющая зоны существования одной фазы (полное смешивание органической и водной фаз), а также зоны существования двух и трех фаз (для растворов спирта в разбавителе), что свидетельствует об изменении состава экстрагируемых гидратно-сольватных комплексов. Кроме того, отмечена деградация 1-пентанола при концентрации H₂SO₄ выше 11.6 моль/л в результате сопутствующих реакций с изменением цвета (потемнением) и потерей первоначальных экстракционных свойств.

При экстракции H₂SO₄ изомерами ВЖС C₈ [85, 87] из сильно кислых растворов (8.0–12.2 моль/л) наблюдалось ухудшение как гидродинамических (плохое расслаивание, полное смешивание фаз при кислотности >10 моль/л H₂SO₄), так и физико-химических (увеличение плотности, изменение цвета и запаха) свойств экстрагента, что свидетельствует о малой их пригодности для извлечения H₂SO₄ из сильноокислых растворов.

Образование гомогенных систем при высокой кислотности связано с возрастающей экстракцией кислоты и воды и повышением взаимной

растворимости водной и органической фаз; кроме того, вероятно обратимое химическое взаимодействие кислоты со спиртами в сильно кислых условиях («сульфатирование алканолов») с образованием продуктов, обладающих поверхностно-активными свойствами [88], способствующими гомогенизации фаз, что подтверждено данными ИК-спектроскопии (рис. 10) [60, 85].

Таблица 9

Влияние кислотности водной фазы на показатели экстракции H_2SO_4 ВЖС C_4-C_6 [48, 83]*

$C(H_2SO_4)_{исх.}$ моль/л	$C(H_2SO_4)_{орг.}$	$V_{в. ф.}$ мл	$V_{о. ф.}$ мл	D	$E, \%$
1-бутанол					
1.0	0.105	8.90	11.00	0.11	11.55
2.1	0.421	8.45	11.35	0.22	22.75
3.2	0.802	7.50	12.30	0.27	30.83
4.2	1.345	5.80	13.95	0.34	44.67
5.1	Смешивание фаз				
ИАС					
0.95	0.022	9.60	10.40	0.02	2.41
2.05	0.11	9.40	10.50	0.05	5.63
3.15	0.288	9.20	10.70	0.09	9.78
4.2	0.658	8.80	11.10	0.17	17.39
5.1	0.98	8.05	11.10	0.20	21.33
6.1	1.628	7.10	12.80	0.29	34.16
6.9	1.98	5.50	14.40	0.27	41.32
8.2	3.065	3.35	16.50	0.33	61.67
9.0	Смешивание фаз				
1-гексанол					
1.0	0.012	21.05	18.95	0.01	1.14
1.9	0.059	21.1	18.9	0.03	2.93
2.96	0.2	21.2	18.8	0.08	6.35
3.95	0.5	22.2	17.9	0.16	11.33
4.86	0.937	23.1	16.9	0.27	16.29
5.76	1.42	24.4	15.6	0.37	19.23
6.76	2.04	26.3	13.7	0.50	20.67
7.6	2.63	28.5	11.5	0.62	19.90
8.5	3.19	30.3	9.7	0.70	18.20
9.5	Смешивание фаз				

* O:B = 1:1; T = 20 °C; τ = 3 мин.

Наиболее характерными для первичных спиртов являются полосы поглощения групп С–ОН в области 1050–1060 $см^{-1}$ и полосы валентных колебаний ОН-группы в области 3400–3300 $см^{-1}$, появляющиеся вследствие образования ассоциатов спирта за счет водородных связей. После контакта с водой в спектрах появляется слабоинтенсивная симметричная полоса деформационных колебаний воды (ν_{max} при 1640 $см^{-1}$). В спектрах кислых экстрактов в области деформационных колебаний воды проявляется более интенсивная полоса поглощения при 1710–1720 $см^{-1}$, принадлежащая иону гидроксония H_3O^+ , и ее интенсивность с ростом содержания кислоты в экстракте увеличивается. Увеличивается также поглощение в области 3300–3100 $см^{-1}$, свидетельствующее о появлении сильно связанной воды, входящей в состав экстрагируемых комплексов. Причем в спектрах экстрактов с максимальным

содержанием H_2SO_4 практически исчезает полоса ОН-группы в области $3320\text{--}3340\text{ см}^{-1}$, что может быть обусловлено структурными превращениями спиртов с появлением в органической фазе эфиров серной кислоты (алкилсульфоэфиров), которые могут образовываться в присутствии H_2SO_4 уже при н. у. [89, 90]. Соединения такого класса способны проявлять поверхностно-активные свойства, и высшие их представители ($\geq\text{C}_{10}$) относятся к группе анионогенных ПАВ.

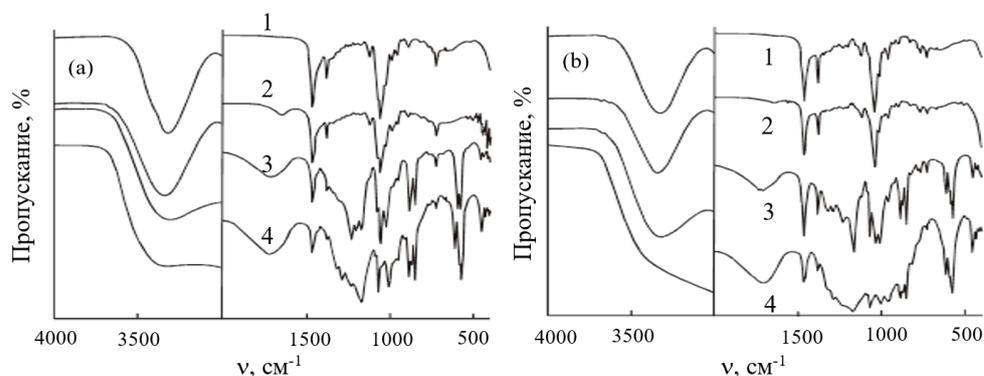


Рис. 10. ИК-спектры сернокислых экстрактов на основе изомеров ОКЛ1 [60]: *1a* — исходный ОКЛ1; *2a* — насыщенный водой; *3a* — содержащий 1.5 моль/л H_2SO_4 ; *4a* — содержащий 4.0 моль/л H_2SO_4 ; *1b* — исходный 2ЭГ; *2b* — насыщенный водой; *3b* — содержащий 1.0 моль/л H_2SO_4 ; *4b* — содержащий 4.8 моль/л H_2SO_4

Анализ спектров экстрактов на основе ВЖС $\text{C}_5\text{--}\text{C}_{10}$ различного строения, содержащих разные концентрации H_2SO_4 , обнаружил отличия в интенсивности полос, относящихся к колебаниям сульфат- и бисульфат-ионов. Так, в спектрах пентанольного и октанольного экстрактов, полученных при экстракции из ~ 3 моль/л H_2SO_4 и содержащих 1.1–1.5 моль/л кислоты, наиболее интенсивными являются полосы SO_4^{2-} (ν_3 1232, 1055 см^{-1} , ν_4 600–580 см^{-1} и, по-видимому, ν_1 1001, 1024 см^{-1}), а также группа интенсивных полос в области 880–840 см^{-1} , которые могут быть отнесены к частотам ОН-групп HSO_4^- -иона. В спектрах экстрактов на основе 2ЭГ и более высокомолекулярного 1-деканола, полученных в аналогичных условиях и содержащих 1.0–1.8 моль/л H_2SO_4 , наиболее интенсивны полосы, относящиеся к частотам ν_3 HSO_4^- -иона при 1170 см^{-1} , а полосы SO_4^{2-} с ν_{max} 1230 и 1288 см^{-1} менее интенсивны, чем в спектрах 1-пентанола и ОКЛ1. Это свидетельствует о различной способности спиртов экстрагировать SO_4^{2-} - и HSO_4^- -ионы в зависимости от строения. По-видимому, ВЖС разветвленного строения хуже извлекают крупный гидратированный двухзарядный сульфат-ион из-за стерических затруднений [66]. Способность извлекать двухзарядные анионы у ВЖС нормального строения снижается с ростом длины углеводородной цепи в ряду 1-пентанол > ОКЛ1 > 1-деканол.

В спектрах экстрактов с максимальным содержанием H_2SO_4 (4–4.8 моль/л) преобладающей экстрагируемой формой является HSO_4^- , поскольку при высоком содержании H_2SO_4 в системе она практически полностью переходит в водной (и, по-видимому, в органической) фазах в форму бисульфат-ионов [66].

На основе данных ЯМР- и ИК-спектроскопии установлен состав экстрагируемых ВЖС C_8 гидратно-сольватных комплексов, соответствующих соотношению компонентов 1:3:3 — $[\text{H}_2\text{SO}_4]:3(\text{H}_2\text{O}):3[\text{ROH}]$. В зависимости

от кислотности, в состав комплекса могут входить ионы HSO_4^- или SO_4^{2-} , а также ион гидроксония в форме H_3O^+ , $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или H_2O_5^+ [85].

В работе [84] отмечено, что экстракция серной кислоты ВЖС сопровождается значительной соэкстракцией воды, которая уменьшается с ростом молекулярной массы спирта; предложен метод расчета степени гидратации при экстракции H_2SO_4 ОКЛ1; показано, что рост температуры в пределах $15 - 50 \pm 1$ °С снижает экстракцию кислоты; увеличение концентрации кислоты и снижение температуры сопровождается ростом соэкстракции воды. На основе термодинамических расчетов сделан вывод, что экстракция H_2SO_4 ОКЛ1 обусловлена энтропийным фактором, изменение энтропии при этом незначительное, $\Delta S_{\text{экстр.}} = 1.9$ кал/(моль·°С); сольватация кислоты осуществляется во внешней координационной сфере. Установлено, что основными причинами отклонения экспериментальных данных при экстракции H_2SO_4 ВЖС $\text{C}_4\text{--C}_8$ от уравнения линейной регрессии являются гидратация и электролитическая диссоциация кислоты в фазе экстрагента, причем роль последней уменьшается с ростом молекулярной массы спиртов.

В работах [60, 85] показана важность учета распределения воды в процессе экстракции H_2SO_4 ВЖС при разработке технологических решений из-за значительного изменения объемов фаз. В частности, при экстракции H_2SO_4 ОКЛ1 в интервале кислотности 1–6 моль/л наблюдалось уменьшение объема водной фазы в среднем на ~20 % в зависимости от соотношения О:В, связанное с соэкстракцией и механическим уносом воды. Кроме того, важно учитывать взаимную растворимость водной и органической фаз.

Результаты изучения растворимости ВЖС $\text{C}_5\text{--C}_{10}$ в водной фазе в зависимости от концентрации H_2SO_4 представлены на рис. 11. Полученные данные в определенной степени коррелируют со значениями коэффициентов активности серной кислоты в водных растворах (рис. 11а).

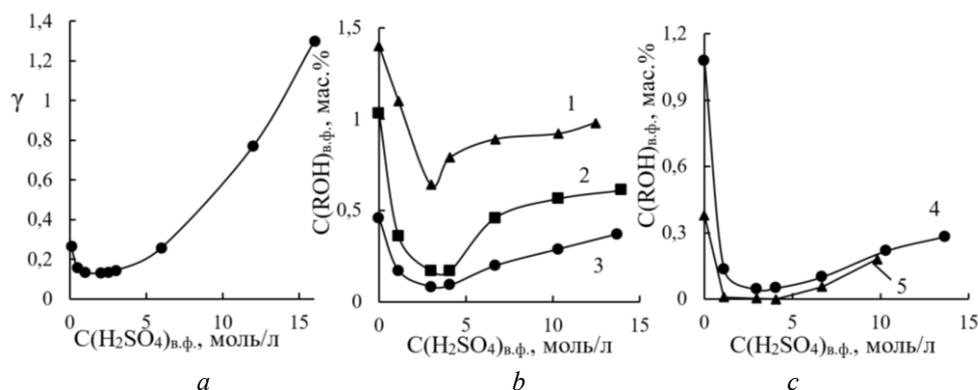


Рис. 11. Сопоставление значений растворимости ВЖС $\text{C}_7\text{--C}_{10}$ в растворах H_2SO_4 с коэффициентами активности H_2SO_4 [60]: 1 — 1-гексанол; 2 — 2ЭГ; 3 — ОКЛ1; 4 — 1-нонанол; 5 — 1-деканол

Как видно из представленных в табл. 10 данных, с ростом концентрации кислоты в сернокислых экстрактах содержание воды также возрастает, при этом соотношение $[\text{H}_2\text{SO}_4]:(\text{H}_2\text{O})$ в органической фазе уменьшается с ростом длины цепи и при разветвлении углеводородного радикала. Незначительный переход воды в органическую фазу наблюдается при $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4) < 4$ моль/л. С ростом концентрации

кислоты уменьшается содержание растворенной воды, обусловленной взаимодействием экстрагента с водой, что компенсируется гидратной водой, переходящей в фазу спирта в составе гидратно-сольватных комплексов.

Таблица 10

Зависимость содержания воды и H_2SO_4 в органической фазе от концентрации кислоты в исходном растворе [60]*

$C(H_2SO_4)_{исх.}$, моль/л	Органическая фаза							
	C_{1-5}	$C_{ИАС}$	C_{1-6}	C_{1-7}	C_{1-8}	$C_{2ЭГ}$	C_{1-9}	C_{1-10}
$C(H_2SO_4)_{о.ф.}$, моль/л								
1.12	0.11	0.06	0.07	0.05	0.03	0.01	0.01	0.02
2.97	0.52	0.36	0.20	0.18	0.08	0.02	0.03	0.07
4.09	1.05	0.79	0.61	0.47	0.36	0.07	0.26	0.26
6.69	2.79	2.50	2.01	1.69	1.52	1.02	1.39	1.30
10.32	**	**	**	4.18	4.01	3.04	3.70	**
13.98	**	**	**	**	**	4.83	**	**
16.87	**	**	**	**	**	6.60	**	**
Насыщ.	4.33	4.46	4.55	5.95	6.54	7.29	6.12	3.03
$C(H_2O)_{о.ф.}$, моль/л								
0	0.62	0.56	0.44	0.39	0.37	0.28	0.11	0.09
1.12	2.68	2.56	2.39	1.66	1.98	0.76	2.13	2.34
2.97	3.09	3.35	2.07	1.54	1.10	0.99	1.40	1.67
4.09	4.89	5.18	3.56	2.25	2.43	0.30	2.32	1.34
6.69	10.90	10.51	7.49	5.52	5.58	2.18	5.38	4.27
10.32	**	**	**	8.25	9.24	3.94	7.68	**
13.98	**	**	**	**	**	4.37	**	**
16.87	**	**	**	**	**	5.20	**	**
Насыщ.	16.48	19.41	11.61	11.24	8.74	6.70	8.64	7.22

* O:B = 1:1; T = 20 ± 1 °C.

Примечание. ** — полное смешивание фаз.

По результатам изучения растворимости для высокомолекулярных алифатических спиртов C_5 – C_{10} установлены следующие концентрационные границы образования гомогенных систем (полного смешивания фаз) (табл. 11).

Отмечено, что для спирта разветвленного строения 2ЭГ в изученной области концентраций H_2SO_4 гомогенные системы не образовывались, что обусловлено, по-видимому, его меньшей склонностью к этерификации из-за стерических затруднений. Снижение порога образования гомогенной эмульсии в ряду ОКП1 ≥ 1-нонанол > 1-деканол, вероятно, связано с увеличением поверхностно-активных свойств соответствующих алкилсульфоэфиров с ростом длины углеводородной цепи [88].

Для применения в качестве промышленных экстрагентов H_2SO_4 рекомендованы ВЖС, содержащие от C_7 до C_{12} атомов углерода в цепи как менее растворимые и огнеопасные [85]. Спирты C_7 – C_{10} широко производятся химической промышленностью, достаточно доступные и относительно недорогие. В промышленных масштабах выпускаются фракции жирных спиртов C_7 – C_9 и C_8 – C_{12} . Кроме того, в качестве промежуточных продуктов имеются углеводородные фракции, содержащие смесь ВЖС с различной молекулярной массой. Спирты C_4 – C_6 имеют достаточно низкую температуру вспышки и высокую растворимость в кислых

растворах, поэтому мало пригодны для использования в промышленных процессах с точки зрения современной техники безопасности.

Таблица 11

Граничные концентрации H_2SO_4 полного смешивания фаз [60]

Спирт	Концентрация H_2SO_4 в водной фазе, $C(H_2SO_4)_{в. ф.}$, моль/л
1-пентанол	8.29
ИАС	8.54
1-гексанол	9.93
1-гептанол	12.47
ОКЛ1	13.71
1-нонанол	13.64
1-деканол	9.81

В ИХТРЭМС КНЦ РАН в рамках разработки экстракционной технологии регенерации серной кислоты из кислых стоков (упаренного обезмеженного электролита медного производства, гидролизной кислоты производства титана, отсечного электролита медно-никелевого производства и др.) изучена экстракция H_2SO_4 изомерами ВЖС C_8-C_{10} различного строения и смесями на их основе [66, 71, 72, 85, 87, 91, 92].

Экстракция серной кислоты указанными ВЖС отличается быстрой кинетикой. Время контакта фаз, достаточное для установления экстракционного равновесия, не превышает 5 мин [60, 69, 71]. Отмечено, что изотермы экстракции, полученные для этих спиртов при экстракции из 5.1 моль/л H_2SO_4 , мало отличаются; в ряду ОКЛ1 > ОКЛ2 > 2ЭГ степень извлечения кислоты незначительно снижается [85]. С ростом молекулярной массы спиртов наблюдается небольшое снижение экстракционной способности спиртов за счет т. н. «эффекта углеводородного разбавления» [60, 69, 71]. В целом для серной кислоты характерен ряд экстракционной способности, аналогичный такому для соляной: 1-пентанол > ИАС > 1-гексанол > 1-гептанол > ОКЛ1 > 1-деканол \approx 1-нонанол \approx 2ЭГ.

Однако большее влияние оказывает не только строение углеводородного радикала, но и положение функциональной группы спирта. Как видно из рис. 12, вторичные ВЖС заметно хуже экстрагируют кислоту в сравнении с их аналогами нормального строения. Причем тем хуже, чем дальше функциональная группа находится от терминального атома углерода (например, 1-гептанол \approx 2-гептанол > 3-гептанол > 4-гептанол) [60, 71]. По-видимому, данный эффект также связан со стерическими затруднениями, создаваемыми углеводородными радикалами.

При сопоставлении рис. 12 и 13 очевидно, что ход изотерм экстракции серной кислоты для всех рассмотренных ВЖС имеет сходный характер независимо от строения углеводородных радикалов. Как и для спиртов C_4-C_7 , заметная экстракция кислоты начинается с концентраций 3–4 моль/л H_2SO_4 и значительно возрастает с дальнейшим увеличением концентрации H_2SO_4 . Это, вероятно, связано с ионным состоянием H_2SO_4 при различной кислотности [93]. При концентрации кислоты менее 5–6 моль/л равновесные концентрации $[HSO_4^-]$ и $[SO_4^{2-}]$ сопоставимы, однако при ее увеличении > 6 моль/л H_2SO_4 преобладающей формой в растворе становится однозарядный анион HSO_4^- . Как было показано выше (при описании ИК-спектров из рис. 10), спирты в различной степени экстрагируют разные ионные формы H_2SO_4 в зависимости

от кислотности системы и строения спирта. Нами также установлено, что в общем случае двухзарядные анионы намного хуже извлекаются спиртами, чем однозарядные [66].

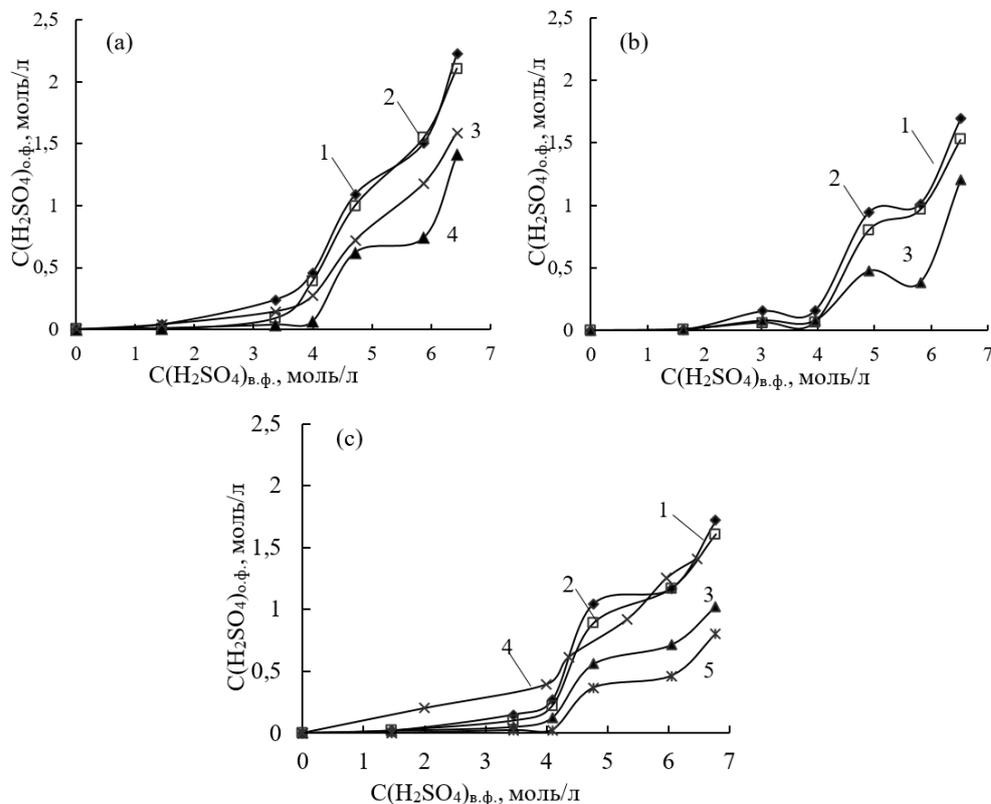


Рис. 12. Изотермы экстракции H_2SO_4 первичными и вторичными ВЖС C_7-C_{10} линейного строения [66, 69]: $O:B = 1:1$; $T = 20 \pm 1$ °C; $\tau = 5$ мин; 1а — 1-гептанол; 2а — 2-гептанол; 3а — 3-гептанол; 4а — 4-гептанол; 1b — ОКЛ1; 2b — ОКЛ2; 3b — ОКЛ3; 1с — 1-нонанол; 2с — 4-нонанол; 3с — 4-нонанол; 4с — 1-деканол; 5с — 4-деканол

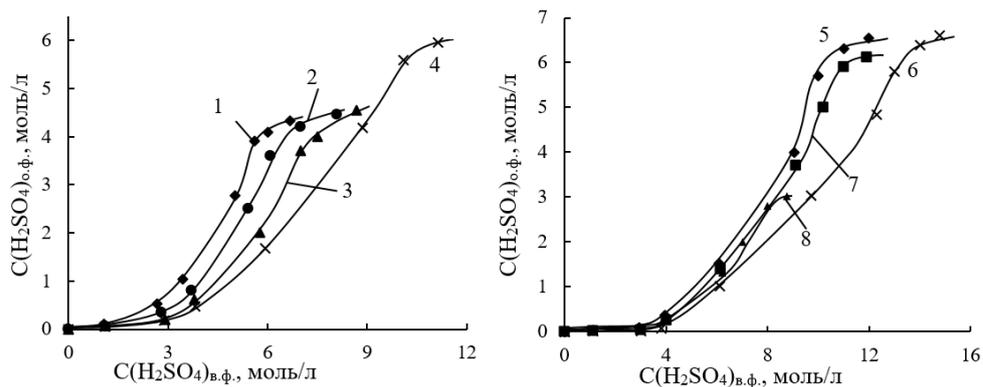


Рис. 13. Изотермы экстракции H_2SO_4 ВЖС C_5-C_{10} с углеводородными радикалами линейного и разветвленного строения [60]: $O:B = 1:1$; $T = 20 \pm 1$ °C; $\tau = 5$ мин; 1 — 1-пентанол; 2 — ИАС; 3 — 1-гептанол; 4 — 1-гексанол; 5 — ОКЛ1; 6 — 2ЭГ; 7 — 1-нонанол; 8 — 1-деканол

Таким образом, незначительная экстракция H_2SO_4 ВЖС до ее содержания $\sim 2-3$ моль/л, по-видимому, связана с преимущественным образованием слабо экстрагируемых двухзарядных анионов SO_4^{2-} , а увеличение коэффициентов распределения в более кислых условиях — с переходом в хорошо экстрагируемую однозарядную форму HSO_4^- . Вторичные спирты и спирты разветвленного строения хуже извлекают двухзарядный сульфат-анион из-за стерических затруднений, поэтому изотермы экстракции кислоты такими экстрагентами на графике лежат ниже, чем изотермы экстракции спиртами нормального строения [60, 66]. Экстракция H_2SO_4 также закономерно снижается с ростом длины углеводородной цепи.

Следует отметить, что при высоких концентрациях H_2SO_4 в водной фазе (>4 моль/л) наблюдались колебания экспериментальных значений на изотермах, ведущие к значительному отклонению точек от аппроксимирующей линии. По-видимому, последнее связано с непостоянством состава образующихся в органической фазе гидратно-сольватных комплексов.

В целом, областью эффективной экстракции серной кислоты ВЖС ряда C_5-C_7 можно считать >4 моль/л H_2SO_4 , спиртами C_8-C_{10} — >6 моль/л [60]. Максимальные концентрации H_2SO_4 в органической фазе (емкость экстрагента по H_2SO_4), полученные путем многоступенчатой экстракции, могут достигать 6.0–6.6 моль/л для ВЖС C_7-C_9 (табл. 12), что позволяет получить достаточно концентрированные по кислоте растворы при водной реэкстракции.

Изучение экстракции серной кислоты ОКЛ1, ОКЛ2 и 2ЭГ в присутствии технологических примесей (10–30 г/л Cu, Ni и Fe при кислотности порядка 6 моль/л H_2SO_4) показало незначительное их влияние на распределение кислоты. В пределах растворимости сульфатов при равновесной концентрации серной кислоты в водном растворе до 5 моль/л изотерма экстракции в зависимости от состава и концентрации примесных элементов может быть смещена по сравнению с изотермой для чистых растворов серной кислоты. При концентрациях кислоты более 6 моль/л изотермы практически не отличаются от изотерм экстракции чистой кислоты. Переход примесей в водный реэкстракт в изученных условиях не превышал 2 % [85].

Таблица 12

Емкость ВЖС C_5-C_{10} различного строения по H_2SO_4 [71]

Спирт	Концентрация H_2SO_4 в насыщенном экстракте, $C(H_2SO_4)_{o. ф.}$, моль/л
1-пентанол	4.33
ИАС	4.46
1-гексанол	4.55
1-гептанол	5.95
ОКЛ1	6.54
2ЭГ	6.60
1-нонанол	6.12
1-деканол	3.03

Рост температуры в пределах 20–70 °С влияет на экстракцию H_2SO_4 спиртами C_8 незначительно, коэффициенты распределения кислоты несколько снижаются с увеличением температуры более 30 °С, несколько уменьшая степень ее извлечения за одну ступень (рис. 14).

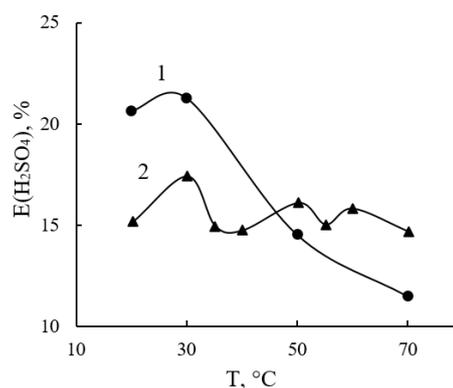


Рис. 14. Влияние температуры на экстракцию H_2SO_4 октанолами различного строения [69, 71]: $C(H_2SO_4)_{исх.} = 6$ моль/л; $O:B = 1:1$; 1 — ОКЛ1; 2 — ОКЛ2

Увеличение соотношения $O:B$ с 1:5 до 5:1 повышает степень извлечения H_2SO_4 ОКЛ1 с 5.8 до 45.2 % за одну ступень экстракции [71].

Выбор соотношения фаз во многом определяется физическими свойствами экстрагента, влияющими на расслаивание фаз, такими, как вязкость и плотность. Данные по влиянию содержания H_2SO_4 в экстракте на вязкость в зависимости от строения спиртов представлены на рис. 15.

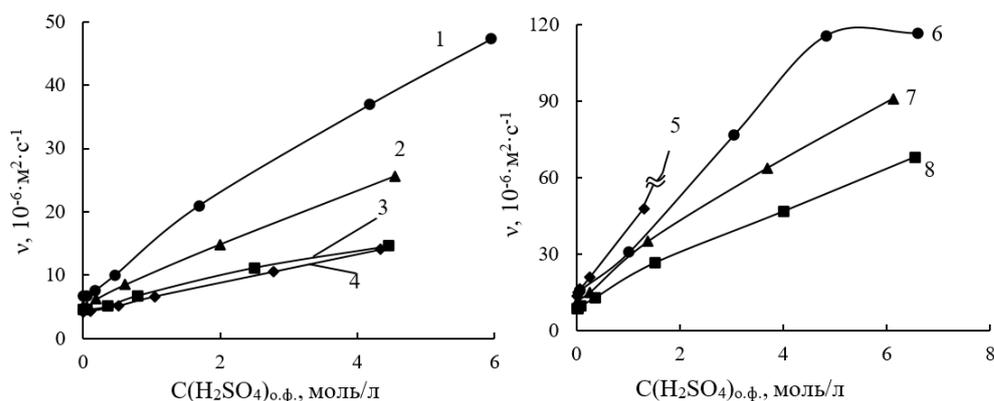


Рис. 15. Влияние концентрации H_2SO_4 в экстрактах на основе ВЖС C_5-C_8 на их кинематическую вязкость [60]: 1 — 1-гептанол; 2 — 1-гексанол; 3 — ИАС; 4 — 1-пентанол; 5 — 1-деканол; 6 — 2ЭГ; 7 — 1-нонанол; 8 — ОКЛ1

Из рисунка видно, что вязкость экстрактов во всей рассмотренной области концентраций H_2SO_4 закономерно возрастает в ряду: 1-пентанол \leq ИАС < 1-гексанол < 1-гептанол < ОКЛ1 < 1-нонанол < ИАС < 1-деканол и коррелирует с их экстракционной способностью по отношению к H_2SO_4 . При прочих равных, вязкость ВЖС с разветвленной структурой выше вязкости линейных спиртов. Это объясняется тем, что линейные макромолекулы ВЖС могут достигать высокой степени ориентации относительно друг друга и иметь большую плотность упаковки, что приводит к возникновению многочисленных межмолекулярных связей с высокой суммарной энергией.

Аналогичные зависимости были получены и при измерении плотности серноокислых экстрактов [60, 85, 87]. Следует отметить, что зависимости вязкости и плотности экстрактов от концентрации H_2SO_4 носят практически линейный характер до содержания H_2SO_4 в экстракте ~5–6 моль/л, поэтому были рассчитаны коэффициенты для соответствующих эмпирических уравнений (табл. 13) [71]:

$$\eta_{o. ф.} = \eta_{o. ф., исх.} + a \cdot C(H_2SO_4)_{o. ф.}, \quad (1)$$

$$\rho_{o. ф.} = \rho_{o. ф., исх.} + b \cdot C(H_2SO_4)_{o. ф.}, \quad (2)$$

где $\eta_{o. ф.}$ и $\rho_{o. ф.}$ — вязкость и плотность экстрактов, $\eta_{o. ф., исх.}$ и $\rho_{o. ф., исх.}$ — вязкость и плотность исходных экстрагентов (спиртов C_8 – C_{10} без разбавления). Приведенные данные могут быть полезны для расчета технологических параметров процесса.

Таблица 13

Параметры эмпирических уравнений вязкости и плотности серноокислых экстрактов на основе ВЖС C_8 – C_{10} [71]*

Экстрагент	Вязкость экстрагента, $\eta_{исх.}$, мПа·с	Плотность экстрагента, $\rho_{исх.}$, г/см ³	Эмпирический коэффициент, a	Эмпирический коэффициент, b
ОКЛ1	8.48	0.826	0.095	0.675
2ЭГ	9.35	0.834	0.225	0.612
1-нонанол	11.60	0.827	0.137	0.677
1-деканол	13.15	0.829	0.275	0.746
Смесь спиртов C_8 – C_{10}	7.96	0.831	0.160	0.650

* O:B = 1; τ = 5 мин; $C(H_2SO_4)_{o. ф.}$ = 1.0–15.8 моль/л; R^2 = 99.2–99.8.

Реэкстракция H_2SO_4 из фазы алифатических спиртов C_5 – C_{10} достаточно легко осуществима с помощью дистиллированной воды. В таблице 14 приведены данные по многоступенчатой реэкстракции кислоты из ее насыщенных спиртовых экстрактов [60]. Очевидно, что основная часть (>90 %) кислоты из экстрактов при O:B = 1:1 извлекается за первые 1–3 ступени, практически полная реэкстракция H_2SO_4 осуществима за 4–5 ступеней. При варьировании отношения фаз и количества ступеней возможно получить необходимые концентрации кислоты в реэкстракте и достичь требуемой полноты ее реэкстракции.

Следует отметить, что при реэкстракции из концентрированных по кислоте экстрактов на основе первичных ВЖС нормального строения с ростом длины цепи ухудшается расслаивание фаз, особенно для спиртов C_9 – C_{10} . Если при реэкстракции из 1-гептанола и ОКЛ1, содержащих ~1.5–2.0 моль/л H_2SO_4 , водно-органическая смесь расслаивается в течение 3–5 мин, то в случае концентрированных кислых экстрактов на основе 1-нонанол и 1-деканол после встряхивания с дистиллированной водой в течение 5 мин образовывалась достаточно устойчивая кремообразная эмульсия, расслаивающаяся от 20–30 мин (1-нонанол) до нескольких часов (1-деканол). Наблюдаемый эффект также согласуется с усилением поверхностно-активных свойств, образующихся в результате экстракции H_2SO_4 спиртами алкилсульфоэфиров с ростом длины углеводородной цепи [88].

Вторичным ВЖС C_9 – C_{10} процессы эмульгирования при реэкстракции кислот водой не свойственны, по-видимому, из-за меньшей склонности к этерификации. При реэкстракции кислот из вторичных спиртов для расслаивания водно-органических смесей во всех случаях было достаточно 5–10 мин.

Таблица 14

Реэкстракция H_2SO_4 водой из насыщенных экстрактов на основе ВЖС C_5-C_{10} *

$C(H_2SO_4)$, моль/л/ $E(H_2SO_4)$, %	№ ступени реэкстракции					
	1	2	3	4	5	6
1-пентанол $C(H_2SO_4)$ в экстракте = 4.33 моль/л						
$C(H_2SO_4)$	2.91	0.25	0.085	0.057	0.038	0.019
$E(H_2SO_4)$	93.11	4.07	1.15	0.71	0.45	0.21
ИАС $C(H_2SO_4)$ в экстракте = 4.15 моль/л						
$C(H_2SO_4)$	2.61	0.18	0.065	0.032	0.023	0.009
$E(H_2SO_4)$	93.69	3.86	1.14	0.52	0.35	0.13
1-гексанол $C(H_2SO_4)$ в экстракте = 4.55 моль/л						
$C(H_2SO_4)$	3.15	0.22	0.08	0.062	0.037	0.019
$E(H_2SO_4)$	93.75	3.15	1.15	0.81	0.46	0.23
1-гептанол $C(H_2SO_4)$ в экстракте = 5.95 моль/л						
$C(H_2SO_4)$	4.11	0.32	0.10	0.062	0.037	0.019
$E(H_2SO_4)$	93.51	3.58	1.10	0.62	0.35	0.18
ОКЛІ $C(H_2SO_4)$ в экстракте = 6.54 моль/л						
$C(H_2SO_4)$	4.59	0.26	0.10	0.072	0.027	0.012
$E(H_2SO_4)$	94.99	2.64	1.02	0.71	0.23	0.11
2ЭГ $C(H_2SO_4)$ в экстракте = 6.60 моль/л						
$C(H_2SO_4)$	4.47	0.36	0.26	0.10	0.057	0.033
$E(H_2SO_4)$	91.62	3.64	2.53	1.00	0.50	0.28
1-нонанол $C(H_2SO_4)$ в экстракте = 6.12 моль/л						
$C(H_2SO_4)$	4.24	0.36	0.10	0.067	0.029	0.015
$E(H_2SO_4)$	93.62	3.93	1.09	0.70	0.25	0.12
1-деканол $C(H_2SO_4)$ в экстракте = 3.03 моль/л						
$C(H_2SO_4)$	2.07	0.16	0.091	0.057	0.018	0.01
$E(H_2SO_4)$	92.49	3.48	1.94	1.21	0.35	0.17

* O:B = 1:1; T = 20 ± 1 °C.

Поскольку ВЖС эффективны при экстракции H_2SO_4 из растворов с ее концентрацией выше 2–3 моль/л, их возможно применять лишь для снижения кислотности растворов до указанных значений.

Значительно увеличить эффективность и глубину извлечения серной кислоты возможно при использовании экстракционных смесей ВЖС с третичными аминами. Однако при этом может ухудшаться водная реэкстракция кислоты за счет более высокой основности таких экстрагентов.

Авторами работ [94–96] показано, что для облегчения водной реэкстракции целесообразно использовать в составе смесей третичные амины с разветвленными углеводородными радикалами, например триэтилгексиламин (ТЕНА), а также амины несимметричного строения с арильными радикалами [97, 98], снижающие стабильность экстрагируемых комплексов за счет стерических факторов. При этом алифатические спирты как сольватирующие разбавители/модификаторы способствуют лучшей реэкстракции [95]. Кроме того, водная реэкстракция более эффективна при повышенной температуре (60 °C) [96, 99–101] (табл. 15).

На экстракцию кислоты подобными смесями повышение температуры в интервале 20–70 °C влияет незначительно, несколько снижая ее эффективность. Установлено [101–103], что извлечение H_2SO_4 является экзотермическим процессом с тепловым эффектом реакции ΔH от –6.34 до –13.2 кДж/моль в зависимости от состава экстрагента.

Таблица 15

Влияние строения третичного амина на водную реэкстракцию H_2SO_4 [101]*

$C(H_2SO_4)_{o.ф.}$, г/л	Состав экстрагента, в об. %	
	50 ТАА (Alamine 336) 20 изодеканол (ИДС) 30 Shellsol D70	50 ТЕНА 50 ОКЛ
В экстракте	71.0	84.3
В отмытом экстракте	63.2	2.0
Степень реэкстракции, %	10.5	97.6

* O:B = 2:1; τ = 60 сек; T = 60 °C.

На рисунке 16 представлены данные по влиянию концентрации третичных аминов с углеводородными радикалами различного строения (разветвленного (ТЕНА) и линейного (смесь триалкиламинов C_8 – C_{10} , ТАА, марки Alamine 336)) на экстракцию H_2SO_4 из модельных растворов [101].

Как видно из рисунка, строение амина мало влияет на степень извлечения H_2SO_4 , максимальная степень извлечения достигается при высоких содержаниях амина в экстрагенте (~60–64 об. %). Однако с ростом концентрации амина в смеси со спиртом наблюдались проблемы с расслаиванием фаз [101] и образование третьей фазы [102]. Причем для аминов линейного строения Alamine 336 проблема с расслаиванием (эмульгация) отмечена при более низких концентрациях (~40 об. %), чем для разветвленного ТЕНА (~60 об. %). Для улучшения гидродинамических характеристик рекомендовано вводить в экстрагент инертный разбавитель (и. р. — керосин, Shellsol A150) [99, 101].

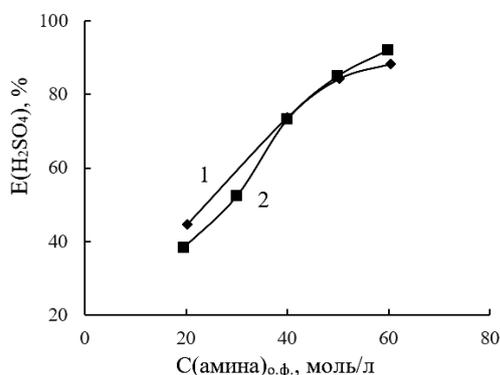


Рис. 16. Влияние концентрации третичных аминов в экстракционной смеси на степень извлечения H_2SO_4 [101]: $C(H_2SO_4)_{исх.}$ = 200 г/л; O:B = 2:1; τ = 30 сек; T = 22 °C; 1, \blacklozenge — ТЕНА/ОКЛ; 2, \blacksquare — Alamine 336 + 20 % ИДС в Shellsol D70

Установлено, что вид разбавителя в некоторой степени влияет на экстракционные свойства, степень извлечения кислоты несколько возрастает с увеличением ароматического компонента в разбавителях: Shellsol D70 (100 % алифатический) < Shellsol 2046 (19 % ароматики) < Shellsol A150 (100 % ароматический) [101].

Влияние содержания модификатора (октилового спирта) в экстрагентах на основе ТЕНА на степень извлечения H_2SO_4 при различной кислотности водной фазы показано в табл. 16 [101] и на рис. 17 [102].

Таблица 16

Влияние концентрации ОКЛ в экстракционной смеси на основе ТЕНА на экстракцию H_2SO_4 из модельного раствора [101]*

Состав экстрагента, в об. %			Степень извлечения, %
ТЕНА	ОКЛ	Shellsol A150	
50	20	30	72.34
50	30	20	76.37
50	40	10	82.24
50	50	0	84.23

* $C(H_2SO_4)_{исх.} = 200$ г/л; О:В = 2:1; $\tau = 30$ сек; $T = 22$ °С.

Как видно из представленных данных, при увеличении концентрации ОКЛ в экстракционной смеси степень извлечения кислоты возрастает, что более заметно в слабокислой области, при $C(H_2SO_4) < 1.5$ моль/л, и нивелируется в более кислых растворах. Таким образом, бинарная смесь ВЖС/третичный амин является перспективным экстрагентом H_2SO_4 из растворов широкого диапазона кислотности. Двухкомпонентная система без использования и. р. предпочтительна для использования в технологии с точки зрения контроля и корректировки состава органической фазы.

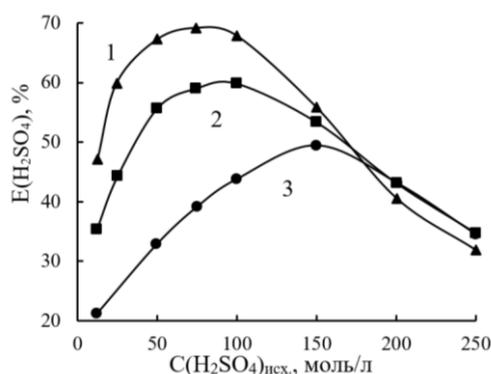


Рис. 17. Влияние содержания ОКЛ в экстрагенте на основе 43 % ТЕНА в керосине на степень извлечения H_2SO_4 из растворов различной кислотности [102]: О:В = 1:1; $\tau = 45$ мин; $T = 20$ °С; 1 — 43 об. % ТЕНА + 57 об. % ОКЛ; 2 — 43 об. % ТЕНА + 40 об. % ОКЛ в керосине; 3 — 43 об. % ТЕНА + 20 об. % ОКЛ в керосине

Опыт и перспективы применения экстракции H_2SO_4 ВЖС и смесями на их основе

На основе полученных данных разработан и запатентован ряд технологических процессов с использованием ВЖС C_8-C_{10} для регенерации серной кислоты из кислых стоков различного происхождения [50, 85, 87, 91, 104, 105].

Первоначально внимание исследователей было направлено на использование для этих целей спиртов с относительно невысокой молекулярной массой, содержащих от 4 до 7 атомов углерода в углеводородной цепи. Например, для решения

технологической задачи переработки цинкового электролита с целью извлечения H_2SO_4 в 1980-х гг. был предложен 2-метилпропанол-1 [85]. Экстракционный метод в сочетании с высаливанием использовался при очистке сернокислых растворов от органических примесей. В качестве экстрагентов опробованы кубовые остатки сырых фенолов, жирные или ароматические спирты (растворы в толуоле) и др. Если регенерированная кислота используется далее для улавливания аммиака из коксового газа, то в качестве высаливающего агента целесообразно использовать сульфат аммония [4]. Экстрагенты на основе ВЖС C_4-C_7 предложены для извлечения H_2SO_4 из кислых стоков гидролиза целлюлозы [106]. Для разделения кислоты и спирта из экстракта предложено его извлечение растворителем (бензол, толуол, четыреххлористый углерод) с последующей разгонкой дистилляцией. Выделенная H_2SO_4 пригодна для использования в цикле гидролиза целлюлозы.

Большой вклад в разработку технологических решений с применением экстракции H_2SO_4 ВЖС и смесями на их основе преимущественно для переработки кислых стоков Заполярных комбинатов (АО «Кольская ГМК», ПАО «ГМК Норникель») сделан авторским коллективом ИХТРЭМС КНЦ РАН [2, 71, 85, 87, 91, 92, 104, 105, 107–110].

В частности, запатентован способ переработки промывных сернокислых растворов системы мокрого пылеулавливания (МПУ) [104] образующихся в процессе очистки газов пирометаллургических операций переработки сульфидного медно-никелевого сырья (комбината «Североникель», АО «Кольская ГМК» ПАО «ГМК Норникель»), включающей две стадии очистки газов в промывных башнях, одна из которых работает в режиме испарения, другая — в режиме конденсации. Согласно изобретению, растворы предварительно концентрируют упариванием в первой промывной башне до содержания серной кислоты 4.1–6.6 моль/л, затем проводят экстракцию кислоты ОКЛ2 с получением экстракта, содержащего преимущественно кислоту, и рафината в виде раствора цветных металлов. После разделения органической и водной фаз часть рафината возвращают на стадию концентрирования, а реэкстракцию кислоты ведут конденсатом второй промывной башни, образовавшимся на стадии упаривания исходного раствора, с получением раствора очищенной H_2SO_4 с концентрацией 3.6 моль/л, содержащей незначительные количества цветных металлов (~5.0 г/л Ni, 1.4 г/л Cu), которая может быть использована в медном производстве. Регенерированный экстрагент возвращается на экстракцию. Таким образом, предлагаемый способ позволяет одновременно решить несколько задач: получение из кислых растворов, содержащих цветные металлы, раздельно растворов кислоты и металлов, а также произвести концентрирование данных растворов за счет теплоты газов сернокислотного производства.

Первичный спирт ОКЛ1 опробован в качестве экстрагента для разделения H_2SO_4 и HF из фторидно-сернокислых рафинатов, образующихся при переработке колумбито-танталитовых, пирохло-микролитовых и лопаритовых концентратов [50]. Авторы отмечают, что физико-химические свойства ОКЛ1 выделяют его среди экстрагентов как один из наиболее перспективных благодаря высокой химической устойчивости при длительном контакте с фторсодержащими технологическими растворами.

В исследованиях [85, 87] разработаны экстракционные схемы регенерации серной кислоты из упаренных обезмеженных электролитов медного цеха (маточных растворов медного цеха (МЦ) комбината «Североникель») и гидролизной

серной кислоты (ГСК) производства диоксида титана (АО «Химпром», Украина) октиловыми спиртами различного строения (ОКЛ1, ОКЛ2, 2ЭГ).



Рис. 18. Внешний вид лабораторной экстракционной установки ЭСОТ-0,0032-0,0004 (конструкции и производства ИХТРЭМС КНЦ РАН)

Показано [85], что строение спиртов мало влияет на эффективность и селективность экстракции H_2SO_4 из технологических растворов МЦ. Для укрупненных лабораторных испытаний в качестве экстрагента выбран ОКЛ1. Процесс проводили на лабораторном каскаде экстракторов смешительно-отстойного типа ЭСОТ-0,0032-0,0004 (конструкции и производства ИХТРЭМС КНЦ РАН) в режиме противотока; объем камеры смешения на каждой ступени составлял $V_{с.к.} = 0.06$ л, рабочий объем отстойной камеры $V_{о.к.} = 0.34$ л, рабочая площадь расслаивания $S_{о.к.} = 0.0032$ м² (рис. 18).

В качестве исходного раствора использовали маточные растворы МЦ, содержащие 5.1–6.1 моль/л H_2SO_4 и (в г/л): 8–12 Cu; 25–35 Ni; 1–7 Fe; 0.01–0.15 Zn, 0.015 Pb, 0.3 As. Экстракционный каскад включал 6 камер экстракции и 4 камеры реэкстракции. В силу невысоких требований по чистоте к конечному продукту (реэкстракту) операции отстаивания и промывки экстракта перед реэкстракцией не проводили. Принципиальная схема процесса представлена на рис. 19.

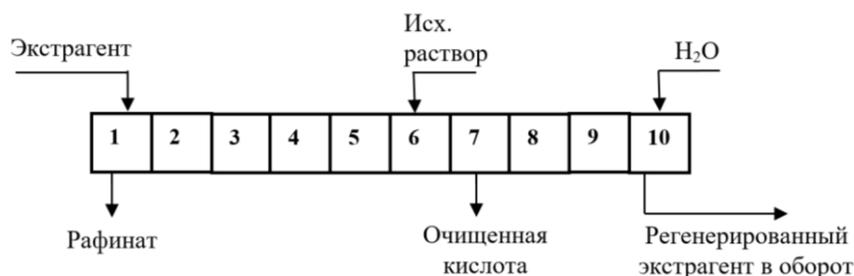


Рис. 19. Схема обвязки экстракторов и подачи реагентов при экстракции H_2SO_4 из маточного раствора МЦ [92]

Экстракцию вели при температуре 20–25 °С и соотношении органической и водной фаз на экстракции и реэкстракции О:В ≈ 3:1; общая производительность по сумме фаз составляла 0.8–1.0 л/ч. Было произведено 2 запуска с растворами МЦ, содержащими разные количества H₂SO₄ (исходный и подупаренный, 5.4 и 6.1 моль/л соответственно); за время работы через каскад было пропущено ~2.5 л каждого раствора.

Таблица 17

Распределение H₂SO₄ по ступеням экстракционного каскада (разрез каскада по водной фазе) при экстракции ОКЛ1 из маточных растворов МЦ [85]*

C(H ₂ SO ₄) _{исх.}	Концентрация H ₂ SO ₄ в водной фазе, моль/л									
	экстракция					реэкстракция				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5.4	3.30	4.20	4.18	4.21	4.86	5.29	2.07	0.32	0.09	0.05
6.1	3.50	4.30	4.69	5.10	5.48	5.91	3.61	–	–	–

* О:В ≈ 3:1; Т = 20–25 °С.

После достижения равновесия при каждом запуске каскада отбирали пробы рабочих растворов — рафината, реэкстракта и экстракта и анализировали на содержание H₂SO₄, а также основных примесей. Результаты распределения H₂SO₄ по ступеням экстракционного каскада (разрез каскада) представлены в табл. 17, примесный состав исходного и полученных растворов в табл. 18.

Таблица 18

Состав растворов экстракционного каскада на испытаниях регенерации H₂SO₄ из маточного раствора МЦ [85]

Тип раствора	Концентрация компонентов: H ₂ SO ₄ — в моль/л; металлов — в г/л				
	H ₂ SO ₄	Cu	Ni	Fe	Zn
Исходный	5.41	11.2	33.0	4.2	0.15
Рафинат	3.15	17.4	53.3	4.8	0.22
Реэкстракт	2.50	0.44	1.15	0.17	0.01

Как видно из приведенных результатов, с ростом кислотности исходного раствора увеличивается степень извлечения H₂SO₄ и ее концентрация в реэкстракте; в условиях укрупненного эксперимента удалось извлечь порядка 40–42 % H₂SO₄ из маточных растворов МЦ с получением очищенного от основного количества примесей раствора серной кислоты. Установлены следующие оптимальные параметры процесса: экстракция ОКЛ1 в противоточном режиме с использованием 3–6 экстракционных ступеней при соотношении фаз О:В = (2–4):1; реэкстракция на 3–4 ступенях при соотношении фаз О:В = (3–6):1. Полученный в результате раствор очищенной серной кислоты (степень очистки — 96.4 % по сумме металлов (табл. 18)) удовлетворяет производственным требованиям и может быть использован в обороте в цикле электролиза меди или, при доукреплении его до концентрированного, может быть отнесен к кислоте марки «техническая 1-й сорт». Отмечено, что степень извлечения и очистки регенерированной кислоты в случае необходимости может регулироваться использованием различных вариантов технологических схем, включающих операцию промывки экстракта и рецикл части рафината на операцию упаривания.

Результаты укрупненных испытаний на лабораторном экстракционном каскаде непрерывного действия послужили основой для проведения балансовых

расчетов и составления аппаратурно-технологической схемы опытно-промышленной установки (ОПУ) извлечения экстракционным методом серной кислоты из упаренного раствора отработанного электролита отделения электролиза цеха меди комбината «Североникель» [85].

В рамках опытно-промышленных испытаний произведен монтаж и пуско-наладочные работы ОПУ на основе титановых экстракторов ящичного типа ЭСО-1,42-0,70 (конструкция ВНИИХиммаш) с габаритами 2000×1000×600 мм, изготовленный из титана, с объемами (м³): рабочий — 0,7; смесительной камеры — 0,11; отстойной камеры — 0,59 и площадью раскисаивания 1,42 м² (объемы камер рассчитаны исходя из проектной производительности и с необходимым запасом в случае ее увеличения). Время контакта фаз в камере смешения 50–90 сек. Высота налива в отстойной камере — 0,4–0,45 м. Конструкция экстрактора типа смеситель-отстойник изображена на рис. 20.

Принципиальная технологическая схема извлечения экстракционным методом серной кислоты из упаренного раствора отработанного электролита отделения электролиза цеха меди комбината «Североникель» представлена на рис. 21.

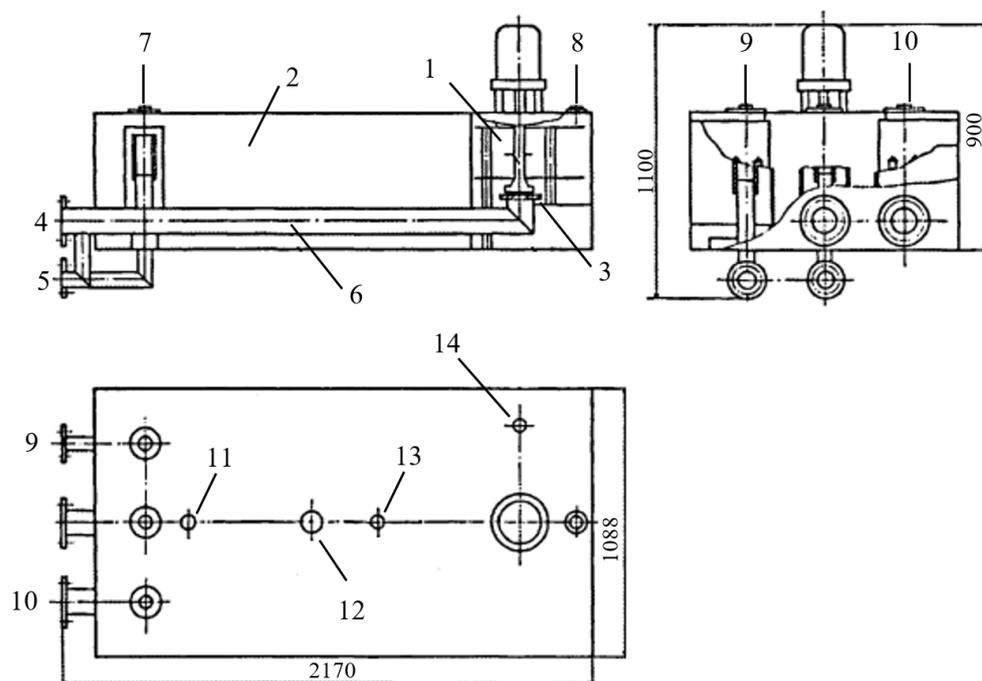


Рис. 20. Конструкция экстрактора ЭСО-1.42.-0.70: 1 – камера смешения; 2 – камера отстоя; 3 – турбинная мешалка; 4 - патрубок ввода органической фазы; 5 - патрубок ввода водной фазы; 6 – транспортирующая труба; 7 – штуцер регулировки рециркуляции водной фазы; 8 – штуцер отбора проб эмульсии; 9 – патрубок гидрозатвора; 10 – патрубок свободного перелива органической фазы; 11 – штуцер контроля высоты эмульсии; 12 - штуцер подключения к вентиляционной системе; 13 – аварийный слив (может располагаться в днище); 14 - штуцер контроля аварийного уровня

При реализации процесса согласно схеме (рис. 21) степень извлечения серной кислоты составляла 32,2 % в экстракт-1 и 20,1 % в экстракт-2; суммарное извлечение H₂SO₄ достигало 52,3 %, что позволило получить из исходного маточного раствора

МЦ, содержащего 5.51–5.82 моль/л H_2SO_4 , очищенный раствор кислоты с концентрацией 2.45–2.55 моль/л H_2SO_4 , который может быть возвращен в контур электролиза меди. Рафинат после дополнительной очистки от цинка может быть использован в цехе электролиза никеля. Степень извлечения кислоты может быть увеличена до 90 % и выше при условии выделения из упаренного раствора кристаллического осадка сульфатов металлов и возврата части рафината на выпарку.

При разработке схемы экстракционной регенерации H_2SO_4 ВЖС С₈ из ГСК производства диоксида титана [85, 87] основное внимание было уделено оптимизации операции промывки экстракта из-за более сложного примесного состава исходного раствора. Результаты испытаний экстракции ОКЛ1 на каскаде лабораторных экстракторов представлены в табл. 19. Установлено, что в условиях непрерывного процесса при подборе оптимальных О:В на стадиях промывки и реэкстракции могут быть получены реэкстракты, содержащие до 5.1 моль/л H_2SO_4 , а использование части реэкстракта для промывки экстракта также позволит поддерживать высокие концентрации кислоты в экстракционной системе.

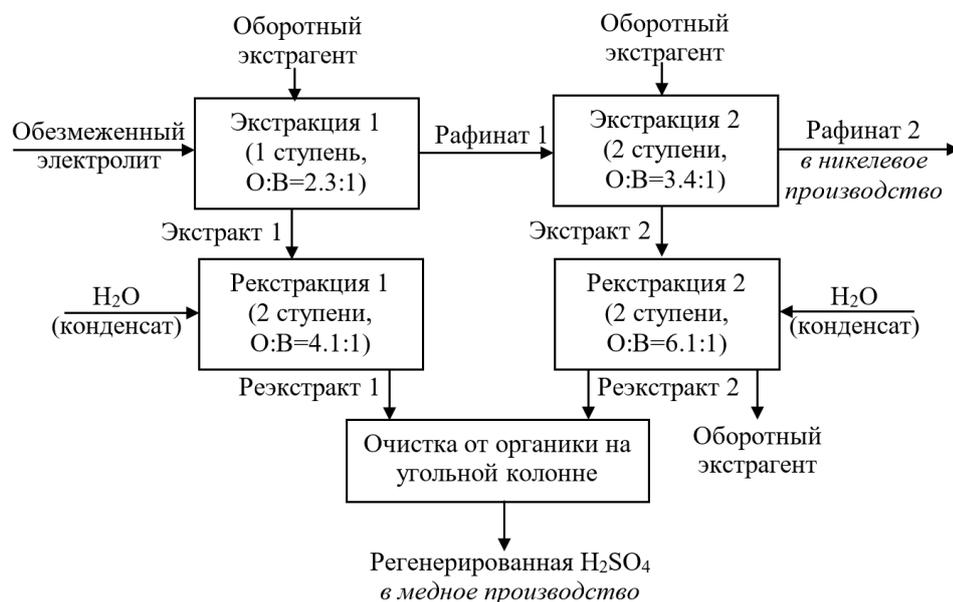


Рис. 21. Принципиальная технологическая схема испытаний на ОПУ технологии регенерации H_2SO_4 из маточного раствора МЦ экстракцией ОКЛ1 [85]

Таблица 19

Состав растворов экстракционного каскада на испытаниях регенерации H_2SO_4 из ГСК производства диоксида титана [85]

Тип раствора	Концентрация компонентов: H_2SO_4 — в моль/л; металлов — в г/л								
	H_2SO_4	Fe	Ti	Mn	Al	Mg	V	Cr	Ca
Исходный	7.06	27.0	5.1	1.2	1.1	0.83	0.7	0.35	0.05
Реэкстракт без промывки (О:В = 1:2)	0.84	0.53	0.17	0.03	0.01	0.01	0.02	0.004	0.002
Промывной раствор (О:В = 10:1)	5.55	6.0	1.6	0.29	0.15	0.15	0.22	0.04	0.01
Реэкстракт с промывкой (О:В = 2:1)	1.57	0.18	0.12	0.008	0.003	0.005	0.008	0.002	0.003

Авторами работы [71] в качестве экстрагента H_2SO_4 из упаренного отсежного электролита медно-никелевого производства опробована техническая смесь спиртов

C₈–C₁₀. Экстракцию проводили в противоточном режиме на 3-х ступенях лабораторного экстрактора, промывку — на 2-х ступенях, реэкстракцию — на 3-х ступенях при скорости подачи реагентов, мл/мин: экстрагента — 12, маточного раствора — 2–4, промывной воды — 0.5, реэкстрагента — 1.5. В результате была показана возможность регенерации 60–70 % кислоты по данной схеме (табл. 20).

Таблица 20

Состав растворов экстракционного каскада на испытаниях регенерации H₂SO₄ из упаренного отсечного электролита медно-никелевого производства [71]

Тип раствора	Концентрация компонентов: H ₂ SO ₄ — в моль/л; металлов — в г/л			
	H ₂ SO ₄	Cu	Ni	Fe
Исходный	6.63	7.2	18.4	1.4
Рафинат	4.12	9.4	23.0	2.0
Промывной раствор	5.18	1.7	3.6	0.4
Реэкстракт	4.28	0.05	0.10	0.01

Суммарное извлечение H₂SO₄ может быть повышено до 85 %, если рафинат частично или полностью упаривать и возвращать на стадию экстракции. Упаривание отработанного рафината до солей с получением никелевого купороса может позволить исключить операцию его нейтрализации. Принципиальная технологическая схема представлена на рис. 22.

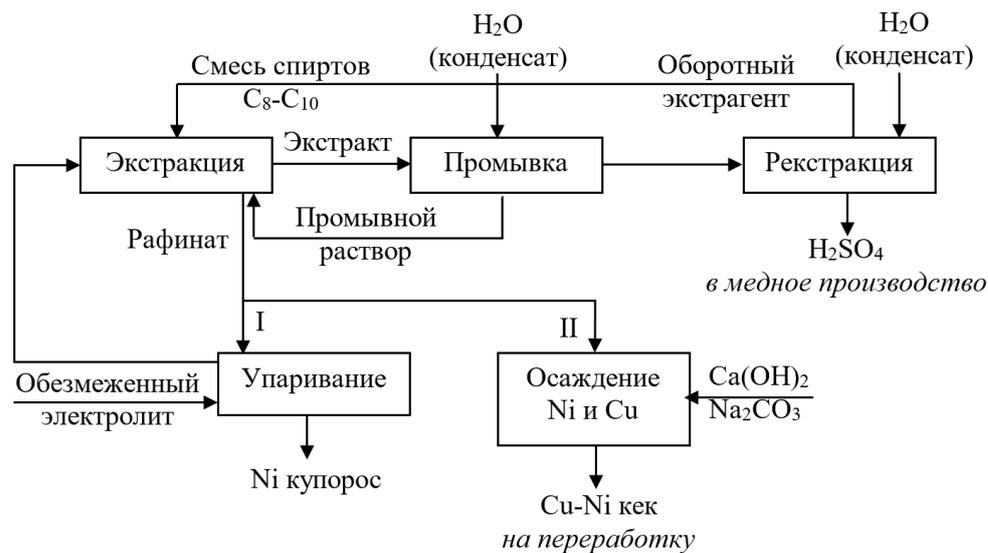


Рис. 22. Принципиальная схема экстракционной регенерации H₂SO₄ из отсечных электролитов медно-никелевого производства [71]

При необходимости более глубокого обескислочивания сернокислых технологических стоков перспективно применение экстракционных смесей ВЖС и третичных аминов [7, 87, 97, 99, 103, 105, 111, 114–118].

Традиционно ВЖС использовали в составе экстрагентов на основе третичных аминов в качестве модификатора, повышающего растворимость соли

амина в разбавителе [15]. Например, в одном из первых патентов по экстракционному обескислочиванию сточных травильных растворов [97], содержащих 0.3–1.2 моль/л H_2SO_4 , в качестве экстрагента предложена смесь на основе третичных аминов с углеводородными радикалами C_8 – C_{10} разветвленного строения, в том числе с арильными (*n*-бензил-ди(2-этилгексил) амин и т. п.), с добавкой ИДС в алифатическом разбавителе Amsco 125-82. Отмечено, что наличие арильного радикала в строении амина обуславливает более легкую водную реэкстракцию кислоты по сравнению с симметричными аминами [98].

Авторами работы [111] изучалась возможность регенерации H_2SO_4 из ГСК производства пигментного диоксида титана с помощью экстрагента, содержащего 40 об. % ТАА + 18 об. % ОКЛ1 в додекане. Показана возможность снижения кислотности стоков, содержавших (в г/л): 100 H_2SO_4 и 20 Fe до 5 г/л H_2SO_4 с получением в очищенном реэкстракте 100 г/л H_2SO_4 .

В исследованиях [113, 114] установлено, что применение экстракционной смеси на основе амина разветвленного строения, содержащей 30–43 об. % ТЕНА + 25 об. % ОКЛ1 или изотридеканола в Shellsol 2046, позволяет извлекать до 90 % H_2SO_4 из отсечного медного электролита, содержащего 1.84 моль/л H_2SO_4 и 38 г/л Cu, снижая кислотность рафината до 0.18 моль/л H_2SO_4 .

Смесь 35 об. % Alamine 336 с 10 об. % ИДС в керосине опробована для экстракции H_2SO_4 из травильных растворов [99]. Отмечено, что водная реэкстракция кислоты из такого экстрагента не достаточно эффективна даже при повышенной температуре (60 °C).

Экстрагенты на основе 10 об. % третичных аминов различного строения с добавкой 5 об. % ИДС в ароматическом разбавителе Shellsol A150 опробованы для извлечения серной кислоты из отсечного электролита производства Anglo Platinum BMR (Rustenburg, ЮАР), содержащего 0.37 моль/л H_2SO_4 , 40 г/л Ni и 1.7 г/л В [116]. В результате пилотных испытаний на каскаде экстракторов смесительно-отстойного типа установлены лучшие гидродинамические характеристики смеси на основе амина разветвленного строения (три-изо-октиламина, ТиОА, марки Alamine 308) по сравнению с амином с линейными радикалами (Alamine 336) для экстракции H_2SO_4 . В результате 4 ступеней противоточной экстракции (О:В ~ 1:1), 1 ступени водной промывки (О:В ~ 21:1) и 2 ступеней щелочной реэкстракции (О:В ~ 15–20:1) был получен реэкстракт, в среднем содержащий ~265 г/л $(NH_4)_2SO_4$, из которого может быть выделен сульфата аммония, пригодный для сельскохозяйственного использования. При этом процесс не имеет проблем с расслаиванием фаз при низкой кислотности системы, как было при использовании экстрагента на основе Alamine 336, и обеспечивает достаточно высокую селективность экстракции по отношению к бору.

В работе [117] показано, что экстрагент на основе 25 об. % Alamine 336 с 25 об. % ИДС в разбавителе Shellsol 2325 может обеспечить извлечение 99 % H_2SO_4 за 3 ступени при О:В = 2.5:1 из отсечного электролита, содержащего 0.34 моль/л H_2SO_4 . При этом для эффективной реэкстракции необходимы щелочные условия (0.1 N Na_2CO_3 при 50 °C и О:В = 5:1), не позволяющие регенерировать и вернуть в процесс серную кислоту.

Нами показана эффективность применения двухкомпонентных смесей, содержащих алифатические амины и ВЖС в качестве соэкстрагента и растворителя, для регенерации H_2SO_4 из кислых промрастворов [2, 71, 92, 105, 115, 118].

В частности, предложена и испытана в укрупненном лабораторном масштабе схема экстракционной регенерации H_2SO_4 из промывных растворов

МПУ комбината «Североникель» с одновременным концентрированием микропримесей осмия и рения [2]. В качестве экстрагента для извлечения H_2SO_4 , осмия и рения тестировались смеси ОКЛ2 с 20–30 об. % третичных и вторичных аминов различного строения. С точки зрения оптимального извлечения кислоты с одновременным концентрированием микропримесей ценных металлов для укрупненных испытаний был выбран экстрагент на основе амина разветвленного строения, содержащий 30 об. % ТиОА марки Hostarex A324 в ОКЛ2 [115, 118, 119].

В результате испытаний на лабораторном экстракционном каскаде (рис. 18) из раствора первой промывной башни сернокислотного цеха, содержащего 4.59 моль/л H_2SO_4 и (в г/л) 7.5 Cl⁻, ~0.005 Os и Re, за 4 ступени экстракции – водной реэкстракции в противоточном режиме удалось извлечь до 75 % кислоты (в зависимости от О:В = (4–6):1) с получением в реэкстракте кислоты, содержащей >4.08 моль/л H_2SO_4 . Извлечение основных примесей (Cu и Ni) не превышало 5 % (табл. 22). Поскольку коэффициенты распределения осмия и рения значительно выше остальных сопутствующих примесей, они селективно извлекались в экстрагент. Обработка полученных экстрактов водой приводит к реэкстракции H_2SO_4 сначала из спирта, затем из амина. При этом осмий и рений остаются в органической фазе и накапливаются в цикле «экстракция – водная реэкстракция кислоты». В ходе укрупненных испытаний содержание рения в реэкстрактах составляло <0.1 мг/л, а содержания осмия сначала не превышало 0.2 мг/л, но по мере его накопления в органической фазе несколько увеличивалось. При достижении концентрации осмия в кислом реэкстракте 0.59 мг/л, был проведен анализ оборотного экстрагента на осмий и рений; в результате в органической фазе было найдено 13.5 мг/л осмия и 22.5 мг/л рения, что подтверждает возможность концентрирования ценных примесных металлов из растворов МПУ в процессе регенерации H_2SO_4 [2].

Распределение H_2SO_4 по ступеням экстракционного каскада в ходе укрупненных испытаний показано в табл. 21, анализ продукционных растворов на H_2SO_4 и основные примеси — в табл. 22. Как видно из представленных данных, наиболее проблемной примесью является мышьяк, извлечение которого сравнимо с экстракцией кислоты. Полученный реэкстракт может использоваться в медном производстве для приготовления медного электролита или при производстве технической серной кислоты, где содержание мышьяка не нормируется [2, 107, 115]. При необходимости мышьяк может быть дополнительно удален из кислоты экстракционными методами [120–122]. По мере накопления осмия и рения органическая фаза периодически должна выводиться на щелочную реэкстракцию с получением черного концентрата ценных металлов, которые далее могут быть выделены известными способами [2].

Таблица 21

Распределение H_2SO_4 по ступеням экстракционного каскада при экстракции 30 об. % ТиОА в ОКЛ2 [2]*

Операция	Экстракция				Водная реэкстракция			
	1	2	3	4	5	6	7	8
$C(H_2SO_4)_{о.ф.}$, г/л	17.3	25.8	49.2	75.6	44.6	17.6	11.3	9.4
$C(H_2SO_4)_{в.ф.}$, г/л	251.1	332.0	404.8	512.7	410.6	239.3	74.9	27.9

* $C(H_2SO_4)_{исх.} = 450$ г/л; $C(Os)_{исх.} = 4.4$ мг/л; $C(Re)_{исх.} = 6.0$ мг/л; О:В=6:1.

Аналогичная экстракционная система (на основе амина линейного строения ТАА и 2ЭГ) была разработана в ИХТРЭМС КНЦ РАН и испытана в укрупненном лабораторном и полупромышленном (на промплощадке АО «Кольская ГМК», ПАО «ГМК Норникель») масштабах для извлечения серной кислоты из маточных растворов после упарки и кристаллизации медного купороса из некондиционных кислых стоков (обезмеженных отсечных электролитов) комбината «Североникель» [92].

Таблица 22

Состав растворов экстракционной переработки раствора МПУ и степень извлечения сопутствующих примесей в очищенную серную кислоту [2]

Компонент	Содержание, в г/л		Степень извлечения в водный реэкстракт, %
	рафинат	реэкстракт	
H ₂ SO ₄	251.1	410.6	73.5
Os	1.2·10 ⁻³	5.9·10 ⁻⁴	8.4
Re	<0.2·10 ⁻³	<1·10 ⁻⁴	<1.0
As	0.034	0.75	76.3
Zn	0.027	0.021	54.5
Fe	0.54	0.050	13.5
Cu	1.5	0.046	4.3
Ni	3.6	0.036	1.2

На первом этапе для разработки регламента и получения исходных данных для запуска ОПУ были проведены непрерывные укрупненные лабораторные испытания экстракции – реэкстракции серной кислоты в противоточном режиме на каскаде лабораторных экстракторов смесительно-отстойного типа (рис. 18). Подачу реагентов осуществляли с помощью микродозировочных насосов. Расход реагентов в ходе испытаний составлял (мл/ч): водной — 120–180 на стадии экстракции и 120–720 на стадии реэкстракции; органической — 720–1080 на обеих стадиях.

В качестве экстрагента использовали смесь 30–40 % ТАА в 2ЭГ (отечественного производства). Температура при экстракции составляла 20 ± 1 °С, на стадии реэкстракции — 37 ± 2 °С. Количество ступеней экстракции и реэкстракции в ходе испытаний составляло: 3 ступени экстракции и 4 реэкстракции. Схема подачи реагентов представлена на рис. 23. В соответствии с данной схемой было испытано 9 режимов экстракции, в ходе которых варьировали соотношение фаз на экстракции и реэкстракции, а также концентрацию амина в смеси со спиртом.

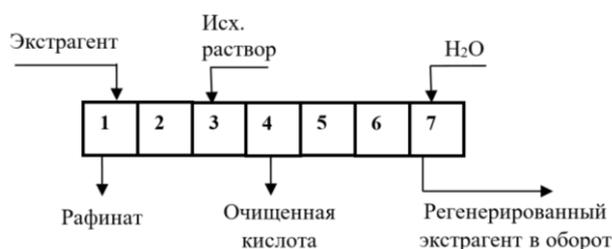


Рис. 23. Схема обвязки экстракторов и подачи реагентов при испытаниях в режимах 1–9 [92]

В двух случаях количество задействованных экстракторов в схеме было увеличено. В режиме 10 (рис. 24) была введена операция промывки экстракта, а в 11 — добавлена одна ступень на экстракции и две на реэкстракции (рис. 25).

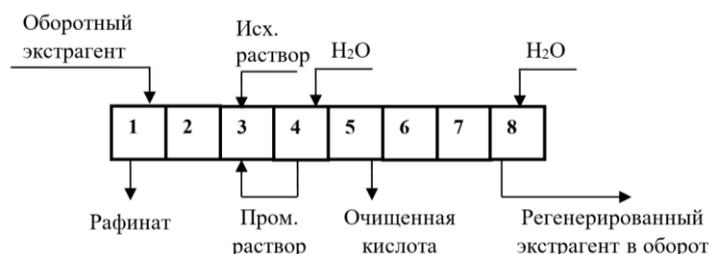


Рис. 24. Схема обвязки каскада экстракторов и подачи реагентов при испытании режима 10 (с промывкой) [92]

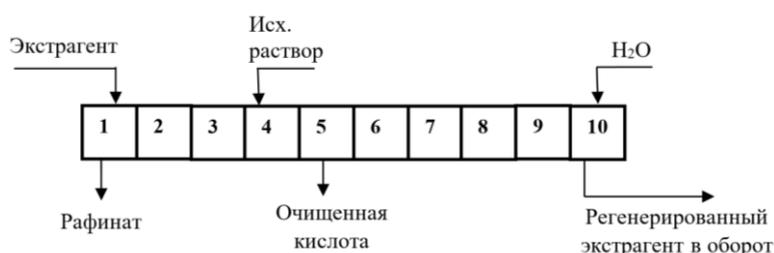


Рис. 25. Схема обвязки каскада экстракторов и подачи реагентов при испытании режима 11 (с увеличенным числом ступеней экстракции) [92]

Экстракцию проводили из трех видов растворов следующего состава:

– упаренный электролит (после электрообезмеживания): 4.59 моль/л H_2SO_4 и (в г/л) 26.2 Ni; 12.8 Cu; 5.3 Fe; 4.0 As; 0.15 Sb;

– фильтрат после отделения медного купороса из упаренного электролита, прошедшего первую стадию обезмеживания: 2.76 моль/л H_2SO_4 и (в г/л) 37.1 Ni; 16.3 Cu; 2.0 Fe; 0.9 As;

– смесь рафинатов после предварительной экстракции кислоты: 2.23 моль/л H_2SO_4 и (в г/л) 30.2 Ni; 15.3 Cu; 5.5 Fe; 1.2 As; 0.12 Sb.

Результаты разрезов экстракционного каскада по водной фазе представлены в табл. 23 и 24.

Из таблицы 23 видно, что остаточная концентрация серной кислоты в рафинатах зависит от соотношения фаз на стадиях экстракции и реэкстракции. Минимальное содержание H_2SO_4 было получено в режиме 3, т. е. при максимальном соотношении О:В = 9:1 на стадии экстракции. Снижению остаточного содержания H_2SO_4 способствует увеличение объема подачи реэкстрагента.

Аналогичные зависимости были получены и при переработке менее кислых растворов. Особенно хорошо это видно при проведении экстракции в режимах 8 и 9. Увеличение концентрации третичного амина в смеси, как видно из табл. 23, не приводит к существенному снижению концентрации кислоты в рафинатах, но повышает вязкость экстрагента (табл. 27 [92, 110]).

Таблица 23

Изменение концентрации серной кислоты в водной фазе каскада экстракции и реэкстракции в зависимости от условий процесса (режимы экстракции 1–9) [92]

Режим	Исх. конц. H ₂ SO ₄ , моль/л	Состав экстрагента, об. %		O:B		Изменение содержания H ₂ SO ₄ по ступеням каскада, моль/л						
		ТАА	2ЭГ	экстр.	режстр.	экстракция			реэкстракция			
						1	2	3	4	5	6	7
1	4.59	30	70	6:1	6:1	1.77	2.70	3.48	2.96	1.93	1.01	0.44
2	4.59	-		6:1	4.5:1	1.71	2.58	3.35	2.24	1.84	0.52	0.21
3	4.59	-		9:1	6:1	1.59	2.44	3.44	2.94	1.75	1.04	0.52
4	2.76	-		6:1	6:1	1.46	2.01	2.53	1.69	1.15	0.75	0.52
5	2.24	-		6:1	6:1	1.38	1.87	2.13	1.33	0.80	0.57	0.38
6	2.76	40	60	6:1	6:1	1.39	1.95	2.32	1.84	1.07	0.73	0.41
7	2.76	-		6:1	3:1	1.31	2.00	2.41	1.03	0.55	0.37	0.24
8	2.76	-		6:1	1:1	0.77	1.19	2.37	0.42	0.23	0.16	0.12
9	2.76	-		8:1	4:1	0.77	1.34	2.20	1.09	0.67	0.46	0.30

Таблица 24

Изменение концентрации серной кислоты в водной фазе экстракционного каскада в режиме с промывкой экстракта (режим экстракции 10) и с увеличенным числом ступеней экстракции и реэкстракции (режим экстракции 11) [92]

Режим	Исх. конц. H ₂ SO ₄ , моль/л	Состав экстрагента, об. %		Изменение содержания H ₂ SO ₄ по ступеням каскада, моль/л									
		ТАА	2ЭГ	экстракция (O:B = 6:1)			промывка (O:B = 24:1)	реэкстракция (O:B = 6:1)					
				1	2	3	4	5	6	7	8		
10	2.76	40	60	1.54	2.14	2.34	1.89	1.18	0.83	0.60	0.41		
11	4.59	30	70	экстракция (O:B = 6:1)				реэкстракция (O:B = 6:1)					
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
				1.66	2.23	2.98	3.53	3.24	2.58	1.72	1.09	0.57	0.34

Увеличение количества ступеней в экстракционном каскаде также способствует повышению извлечения кислоты и, особенно, получению более концентрированных реэкстрактов. При проведении промывки экстракта с целью удаления из него примесей тяжелых металлов концентрация серной кислоты снижается как в рафинате, так и в реэкстракте. Однако это связано не с увеличением степени извлечения H₂SO₄, а с разбавлением исходного раствора промывным.

Из таблицы 23 также следует, что с понижением исходной концентрации кислоты в растворах эффективность ее экстракционного извлечения падает. Так, если сравнить экстракцию в режимах 1, 4 и 5, то по сравнению с исходной концентрацией 4.59, 2.76, 2.24 моль/л H₂SO₄, концентрация в рафинате снижается в 2.6, 1.88 и 1.6 раза соответственно.

Следует отметить, что степень извлечения серной кислоты нельзя вычислить исходя только из результатов, представленных в табл. 23 и 24. Это связано с тем, что при экстракции происходит соэкстракция воды. Степень уменьшения объема рафината примерно пропорциональна количеству извлеченной серной кислоты (уменьшение объема раствора на 8 % при снижении концентрации H₂SO₄ на 1.02 моль/л). С учетом изменения объемов фаз была определена степень извлечения серной кислоты и тяжелых металлов (табл. 25).

Влияние условий экстракции H_2SO_4 на степень ее извлечения и соэкстракцию тяжелых металлов [92]

Режим	Степень извлечения H_2SO_4 и элементов в экстракт, %					
	H_2SO_4	Ni	Cu	Fe	Sb	As
1	70.4	9.3	9.7	10.6	8.0	75.0
2	71.8	9.6	8.8	10.5	5.3	70.7
3	74.2	15.9	13.3	13.2	10.7	61.5
4	52.9	–	–	–	–	–
5	42.0	–	–	–	–	–
6	55.7	9.0	11.5	12.5	9.0	63.2
7	58.3	9.2	11.2	11.8	7.3	77.5
8	77.0	14.2	15.0	14.6	10.1	87.4
9	77.1	–	–	–	–	89.3
10	48.9	3.9	4.0	6.6	<5	77.0
11	74.2	8.7	9.2	9.7	7.5	90.0

Как видно из таблицы, цветные металлы частично извлекаются в очищенную кислоту, что в первую очередь связано с переходом металлов в реэкстракт за счет уноса исходного раствора, который велик на лабораторных экстракторах в сравнении с промышленными. По предыдущему опыту эксплуатации ОПУ унос на промышленных экстракторах снижается в 5–10 раз. Проведение операции промывки (режим 10) позволяет уменьшить примерно в 2 раза содержание цветных металлов в очищенной кислоте, однако это сопровождается падением степени извлечения серной кислоты.

Поведение сурьмы при экстракции из растворов сходно с Ni, Cu и Fe, и поэтому при организации регенерации кислоты ее накопление в медном электролите происходить не будет. Сложнее обстоит дело с мышьяком, т. к. его извлечение даже несколько превосходит экстракцию самой серной кислоты (табл. 25). В связи с чем использование реэкстрактов вместо продукционной кислоты приведет к повышению его содержания в медном электролите. Избежать этого возможно, если проводить дополнительную очистку реэкстрактов от мышьяка.

Стабилизировать процесс накопления мышьяка на определенном уровне также возможно, если суммарный вывод из цеха будет превышать возврат на электролиз с реэкстрактом. Очевидно, что это возможно при выводе на экстракционное обескислочивание лишь части упаренных электролитов. Другая часть растворов должна отводиться из цеха, минуя стадию экстракции.

С учетом полученных результатов, для расчетов опытно-промышленных испытаний было принято, что при извлечении из растворов, содержащих 4.59 моль/л H_2SO_4 , будет регенерировано ~70 % кислоты, а при переработке растворов, полученных при купоросном обезмеживании — 55 %. В этом случае рецикл Cu, Ni и Fe в среднем составит не более 10 %, а As — около 75 %.

Промышленные испытания экстракционной технологии извлечения серной кислоты из упаренных электролитов проводили на ОПУ комбината «Североникель», ранее использованной для испытаний экстракции кислоты из маточных растворов МЦ ОКЛ1 (рис. 21). Аппаратурно-технологическая схема процесса представлена на рис. 26.

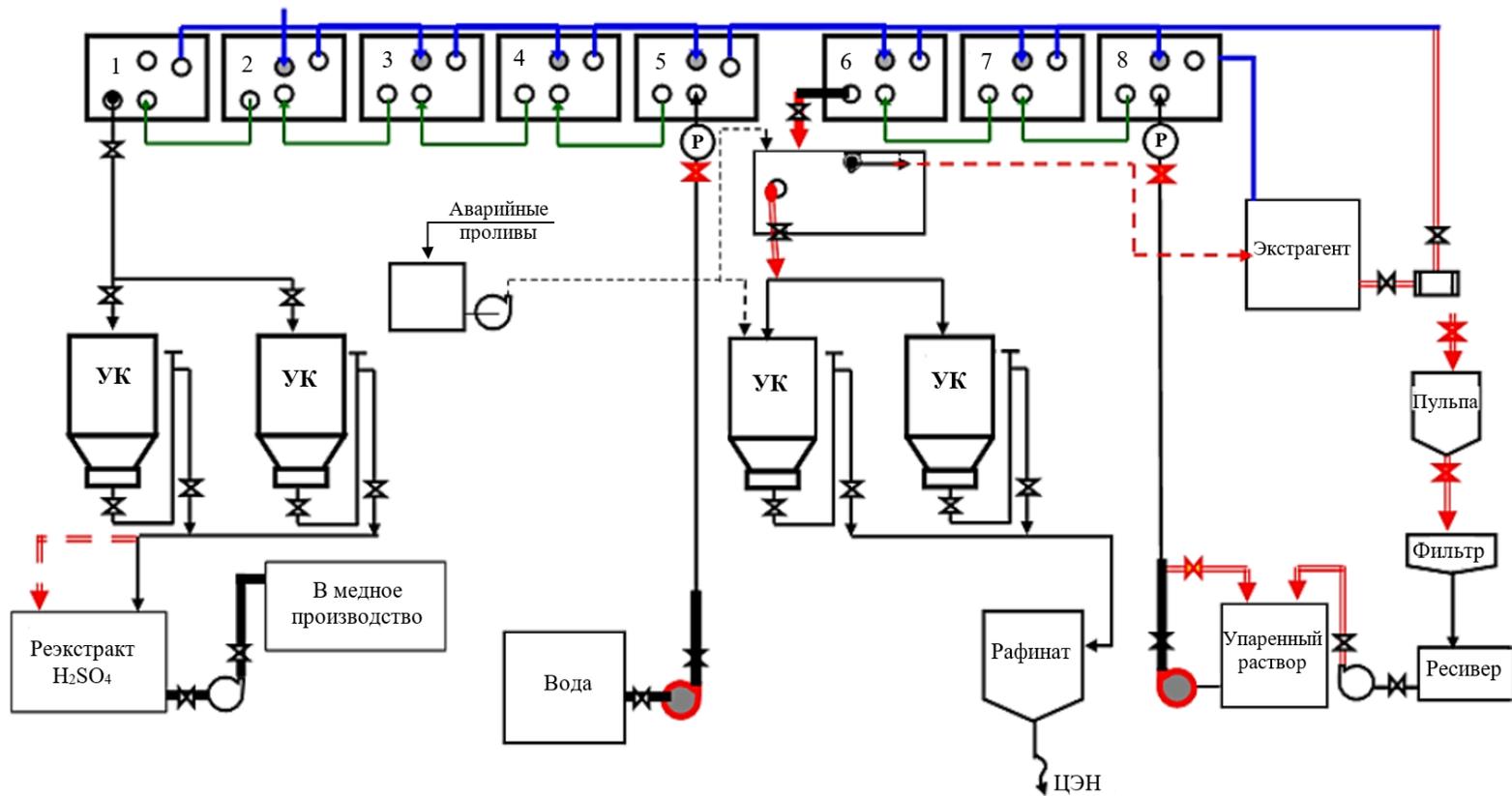


Рис. 26. Схема цепи аппаратов и технологических трубопроводов ОПУ экстракции серной кислоты из обезмеженного упаренного электролита [92]

Согласно схеме пульпа медного купороса подается на нутч-фильтр, а фильтрат сливается в накопительную емкость, которая выполняет роль ресивера. Далее раствор поступает в емкость упаренного раствора, а из нее насосом через дозатор подается на экстракцию серной кислоты в экстрактор № 8. Рафинат после извлечения серной кислоты поступает в отстойник для удаления унесенной органики, а затем дополнительно очищается на угольных колонках (УК) от растворенной органики. После трехступенчатой противоточной экстракции кислоты экстракт перетекает в каскад реэкстракции серной кислоты с помощью воды (экстракторы 2–4). Аппарат № 1 выполняет роль отстойника. Реэкстракт, представляющий собой очищенную серную кислоту, также направляется на дополнительную очистку от примесей экстрагента, а затем используется вместо чистой серной кислоты при приготовлении медного электролита.

На первом этапе испытаний на экстракционную установку подавали раствор после выделения медного купороса из упаренных электролитов металлургического цеха, содержащий 3.11–3.78 H_2SO_4 моль/л и (в г/л) 15–17 Cu; 40–42 Ni; 2.2–2.4 Fe. При проведении испытаний вначале были заданы следующие потоки: водная фаза — 360 л/ч, органическая фаза — 900 л/ч. Затем поток органической фазы постепенно увеличили до ~1.2 м³/ч. Результаты по распределению серной кислоты при экстракции приведены в табл. 26.

Таблица 26

Результаты первых трех серий промышленных испытаний извлечения кислоты на ОПУ металлургического цеха [92]

№ п/п	Вид раствора	H_2SO_4 , моль/л	Cu, г/л	Ni, г/л	Fe, г/л	As, г/л	Степень регенерации H_2SO_4 с учетом изменения объемов фаз, %
1	Исходный	3.78	16.8	41.9	2.4	0.44	66.0
	Рафинат	1.51	15.8	40.4	1.85	—	
	Реэкстракт	0.93	3.1	4.0	0.31	0.18	
2	Исходный	3.11	17.0	40.9	2.2	0.44	50.4
	Рафинат	1.82	—	—	—	—	
	Реэкстракт	1.33	—	—	—	—	
3	Исходный	3.62	—	—	—	—	67.0
	Рафинат	1.41	—	—	—	—	
	Реэкстракт	1.57	—	—	—	—	

Из таблицы видно, что проведение экстракции из маточного раствора смесью 2ЭГ с ТАА позволило обеспечить снижение концентрации кислоты в растворе с 3.11–3.78 до 1.41–1.82 моль/л. С учетом того, что при экстракции объем рафинатов по сравнению с исходным раствором уменьшался в среднем в 1.2 раза, извлечение серной кислоты в ходе испытаний составило 50.4–67.0 %.

Однако в процессе работы столкнулись с невозможностью устойчивого поддержания расходов реагентов, что, как видно из таблицы, отразилось и на колебаниях в результатах извлечения кислоты. Кроме того, в ходе испытаний визуально наблюдали достаточно большой унос органической фазы как с рафинатом, так и реэкстрактом. Судя по высокому содержанию цветных металлов в регенерированной кислоте, имел место также и значительный унос исходной водной фазы с экстрактом.

Взаимный унос фаз при жидкостной экстракции является обычным явлением, т. к. обусловлен частичной растворимостью и неполнотой расслоения. Если частичная растворимость фаз неизбежна и определяется обычно физико-химическими

свойствами экстрагента, то неполнота расслоения в значительной степени зависит от характеристик эмульсии, образующейся при смешении фаз, времени расслоения и типа отстойного оборудования.

С учетом того, что во время испытаний проводилась рециркуляция по водной фазе, которая позволяла поддерживать в камере смешения соотношение органической и водной фаз близким к единице, повышенный унос фаз можно объяснить их переизмельчением при смешивании (на экстракторах установлены двигатели с частотой вращения 705 об/мин, что примерно в два раза выше нормы), а также недостаточной площадью расслоения фаз в отстойниках, установленных на ОПУ из-за более высокой вязкости смесей ВЖС с ТАА по сравнению с ВЖС без добавок (табл. 27).

Таблица 27

Влияние состава экстрагента на степень извлечения H_2SO_4 (E), плотность (ρ) и вязкость (η) экстрактов, полученных из модельного раствора упаренного медного электролита [92]*

Состав экстрагента, об. %	$\rho_{\text{исх.}}$, г/см ³	$\rho_{\text{э-та}}$, г/см ³	$\eta_{\text{исх.}}$, мПа·с	$\eta_{\text{э-та}}$, мПа·с	C(H ₂ SO ₄), моль/л		E, %
					в. ф.	о. ф.	
100 2ЭГ	0.833	0.862	7.19	12.21	4.51	0.49	62.4
100 смесь спиртов C ₈ -C ₁₀	0.821	0.876 0.887*	7.96	17.33 13.88*	4.98	0.51	65.2
90 смесь спиртов C ₈ -C ₁₀ + 10 ТАА	0.820	0.870	8.50	20.64	4.63	0.58	43.0
70 смесь спиртов C ₈ -C ₁₀ + 30 ТАА*	—	0.888*	6.47	33.48*	4.98	0.67	65.8
90 2ЭГ + 10 ТАА	0.825	0.867	7.18	15.84	4.80	0.51	45.3
90 смесь спиртов C ₈ -C ₁₀ + 10 ТиОА	0.820	0.876	8.79	20.59	4.80	0.58	36.7
90 2ЭГ + 10 ТиОА	0.825	0.876	7.74	16.60	4.86	0.50	41.0

* O:B = 3:1; T = 40 ± 1 °C.

Примечание. Состав исходного раствора (в г/л): 646 H₂SO₄; 20.4 Ni; 5.9 Cu; 1.7 Fe(III); O:B = 5:1; T = 30 ± 1 °C.

С учетом предварительных испытаний было рекомендовано проведение дальнейшей переработки обезмеженных электролитов по схеме, приведенной на рис. 27.

Как видно из рисунка, образующийся после упарки растворов сульфатный продукт на основе CaSO₄ выводится из схемы. Если после упарки и охлаждения наблюдается большой выход осадка, то его можно, вероятно, направить в оборот с целью растворения сульфатов никеля и меди.

Испытания по экстракции кислоты из упаренных обезмеженных электролитов были возобновлены после проведения основной части реконструкции отстойного оборудования. Не были только установлены колонки для улавливания унесенной органической фазы.

Экстракцию кислоты из упаренных и отфильтрованных растворов проводили вначале при прежних расходах экстрагента и водной фазы: водная фаза — ~350 л/ч, органика — ~1200 л/ч. Результаты распределения кислоты, а также элементов по продуктам экстракции представлены в табл. 28.

Из данных таблицы следует, что в первой серии испытаний (пусковой период), несмотря на модернизацию отстойников, в реэкстрактах было обнаружено очень высокое содержание всех примесных элементов. Обследование работы экстракционного оборудования позволило сделать вывод, что повышенный переход металлов

в реэкстракт можно объяснить только еще большим возрастанием уноса водной фазы с экстрагентом. Данный вывод основывается на том, что в камерах смешения не было еще отрегулировано соотношение фаз и содержание органики было в несколько раз большим, чем водной фазы.

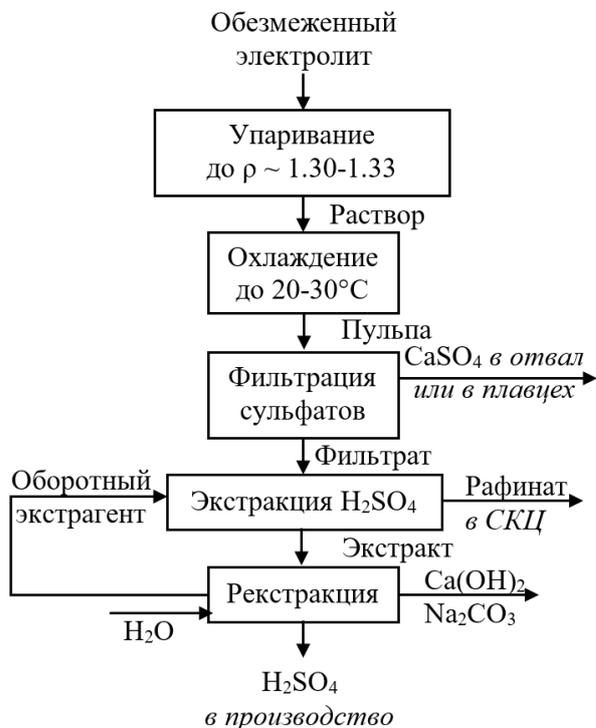


Рис. 27. Принципиальная технологическая схема переработки растворов после обезмеживания электролитов металлургического цеха [92]

Таблица 28

Составы растворов, полученных при экстракции серной кислоты из упаренных электролитов,* и степень извлечения элементов в экстракт [92]

№ п/п	Наименование растворов	Состав растворов: H ₂ SO ₄ — в моль/л, металлов — в г/л					
		H ₂ SO ₄	Cu	Ni	Fe	Ca	As
1	Исходный раствор	3.40	12.7	36.3	1.7	0.19	0.30
	Рафинат	1.63	15.6	35.4	1.7	0.13	0.15
	Реэкстракт	1.14	3.6	7.0	0.6	0.05	83.3
	Извлечение в реэкстракт, %	0.35	28	19	60	50	70
2	Исходный раствор	3.73	10.8	31.9	2.2	0.09	0.32
	Рафинат	1.85	12.2	35.3	1.9	0.09	0.12
	Реэкстракт	1.54	1.1	2.5	0.17	0.015	0.27
	Извлечение в реэкстракт, %	0.42	9	7	8.9	16.9	84.0

* При фильтрации упаренного электролита перед экстракцией на фильтр-прессе был получен осадок состава (мас. %): 18.0 Ca; 0.52 Ni; 1.9 Cu; 4.5 H₂SO₄.

После увеличения объема рециркуляции водной фазы на экстракторах и доведения О:В в камерах смешения до ~1:1, как видно из результатов второй серии испытаний (табл. 28), извлечение Ni, Cu и Fe в реэкстракт существенно снизилось и составило 7–9 %. В то же время извлечение хорошо экстрагируемых компонентов (H₂SO₄, As) не уменьшилось.

С целью повышения степени извлечения кислоты и увеличения нагрузки на экстракционную установку в дальнейшем было проведено постепенное увеличение расходов исходного раствора до ~0.5 м³/ч и органической фазы до 2.3 м³/ч, что обеспечило соотношение фаз О:В ~ 4.6:1. Результаты работы установки при этих режимах приведены в табл. 29.

Таблица 29

Усредненные составы растворов и степень извлечения основных компонентов в реэкстракт, полученные в условиях максимального расхода реагентов (~2.8 м³/ч по сумме фаз) [92]

№ п/п	Наименование раствора	Концентрация компонентов: H ₂ SO ₄ — в моль/л; металлов — в г/л			
		H ₂ SO ₄	Cu	Ni	Fe
1	Исходный раствор 1	3.82	12.2	36.8	2.2
	Рафинат	1.78	9.7	29.0	1.8
	Реэкстракт	1.84	1.0	4.4	0.26
	Степень извлечения в реэкстракт, %	0.59	11.2	11.8	12.2
2	Исходный раствор 2	4.06	11.5	33.8	2.3
	Рафинат	1.57	9.6	28.2	2.0
	Реэкстракт	1.76	1.4	3.8	0.22
	Степень извлечения в реэкстракт, %	0.67	12.1	11.2	11.0
3	Исходный раствор 3	3.90	12.2	33.8	1.90
	Рафинат	1.70	9.7	28.5	1.86
	Реэкстракт	1.47	1.1	3.0	0.32
	Степень извлечения в реэкстракт, %	0.62	11.3	8.9	17.0
4	Исходный раствор 4	3.35	13.3	39.2	2.6
	Рафинат	1.60	11.4	32.5	2.0
	Реэкстракт	1.34	1.4	4.2	0.14
	Степень извлечения в реэкстракт, %	0.58	10.5	10.7	5.4
5	Исходный раствор 5	3.78	13.1	37.2	2.60
	Рафинат	1.70	11.6	37.1	2.56
	Реэкстракт	1.38	0.93	2.8	0.14
	Степень извлечения в реэкстракт, %	0.61	8.0	7.5	5.6
Средняя степень извлечения за период испытаний		0.61	10.7	10.0	10.2

Из таблицы видно, что в ходе испытаний степень извлечения кислоты колебалась от 57.0 до 65.3 %. При этом среднее содержание кислоты в реэкстрактах составило 1.58 моль/л. С учетом соотношения фаз на экстракции из полученных данных следует, что максимальная емкость экстрагента по H₂SO₄ в ходе испытаний колебалась в интервале 0.41–0.51 моль/л. Усреднение всех результатов анализа показало, что извлечение в реэкстракт Cu, Ni и Fe практически не отличалось друг от друга и составило около 10 %.

Таким образом, получены результаты, сходные с первым этапом испытаний, при удвоенной нагрузке на узел экстракции. Следовательно, усовершенствование системы отстойного оборудования способствовало некоторому снижению уноса металлов в регенерированную серную кислоту. Тем не менее извлечение в кислоту

и рецикл на стадию электролиза ~10 % Ni и Fe является довольно значительным, поэтому увеличение суммарного потока по сумме более 2.8 м³/ч не проводили.

Всего в ходе второго этапа испытаний было переработано около 430 м³ упаренного электролита и получено примерно 400 м³ реэкстракта. Опробование полученной кислоты в технологических операциях комбината «Североникель» показало возможность их использования в медном производстве.

В ходе дополнительных экспериментов было показано, что снизить переход металлов в реэкстракт за счет взаимного уноса фаз возможно путем снижения числа оборотов мешалок на экстракторах, установленных на ОПУ экстракции кислоты (табл. 30). Также было установлено, что на скорость разделения фаз очень сильно может влиять их соотношение в камере смешения. Причем, как видно из табл. 31, скорость расслаивания фаз падает скачкообразно при превышении их соотношения О:В > 2.2.

Следовательно, при отсутствии рециркуляции водной фазы в экстракторах при О:В > 2.2 возможен резкий всплеск уноса водной фазы в экстракт, что и наблюдалось при пуске установки во время второго этапа испытаний. Снизить содержание цветных металлов в реэкстрактах, очевидно, можно также за счет проведения отстаивания реэкстракта.

Таким образом, в результате укрупненных полупромышленных испытаний показана возможность достаточно эффективной экстракционной регенерации концентрированных кислых стоков медно-никелевого производства с применением смеси ВЖС с третичными аминами. Основным преимуществом таких экстракционных смесей является возможность более эффективной экстракции H₂SO₄ из растворов с ее концентрацией ниже 3–4 моль/л, где чистые ВЖС малоэффективны. С помощью подобных экстрагентов возможно добиться более глубокого извлечения и получить рафинаты с низким содержанием кислоты.

Таблица 30

Зависимость времени расслаивания фаз (30 % ТАА в ОКЛ) от числа оборотов и вида мешалки при постоянном времени перемешивания [92]*

Скорость перемешивания, об/мин	Время расслаивания, сек	
	мешалка пропеллерная	мешалка турбинная
400	38	40
500	67	54
600	105	67
700	140	77
800	170	82

* О:В = 1:1; τ = 5 мин; C(H₂SO₄)_{в. ф.} = 360 г/л.

Таблица 31

Зависимость времени расслаивания фаз от их соотношения на стадии экстракции [92]

О:В	Время расслаивания, сек
1:1	65
1.5:1	40
2:1	50
2.2:1	59
2.5:1	262
3:1	348

На основе накопленных данных сотрудниками ИХТРЭМС КНЦ РАН была предложена и запатентована «двухкаскадная» экстракционная технология глубокого обескислочивания сернокислых стоков с последовательным использованием сначала ВЖС для экстракции основной части кислоты, затем смеси ВЖС с ТАА для более

полного извлечения H_2SO_4 [105, 110]. Принципиальная технологическая схема процесса представлена на рис. 28.

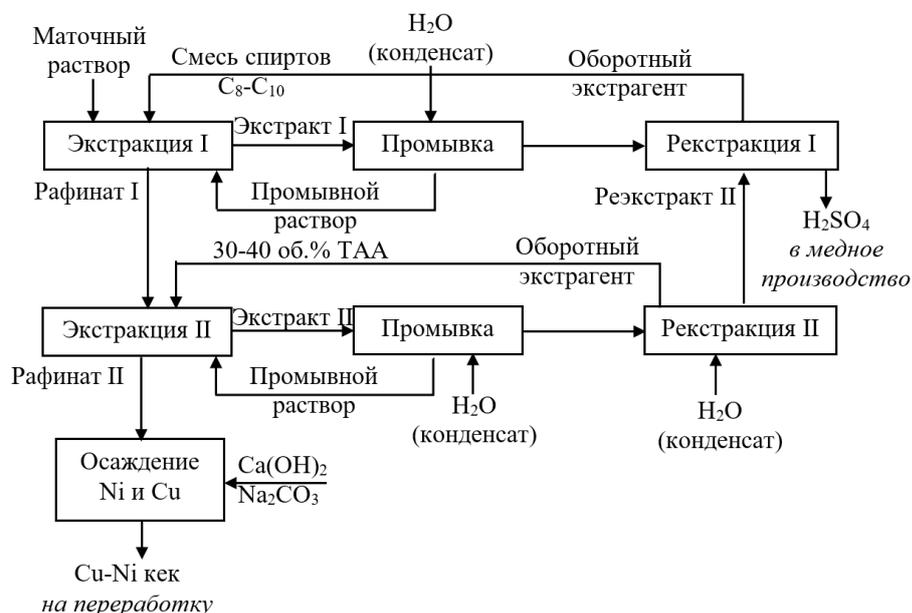


Рис. 28. Принципиальная технологическая схема двухкаскадной экстракции серной кислоты из маточного раствора

Укрупненные лабораторные испытания предложенной технологии проведены на лабораторном каскаде ИХТРЭМС КНЦ РАН (рис. 18) для извлечения кислоты из упаренных отсечных электролитов никелевого производства (комбината «Печенганикель», АО «Кольская ГМК» ПАО «ГМК Норникель»), содержащих 6.63 моль/л H_2SO_4 и (в г/л) 18.4 Ni; 7.2 Cu; 1.4 Fe. В качестве экстрагента на первом экстракционном каскаде использовали техническую смесь ВЖС C_8-C_{10} китайского производства, содержащую 45 % ОКЛ1 и 55 % 1-деканола нормального строения (некоторые физико-химические свойства экстрагента представлены в табл. 27); экстракцию проводили в противоточном режиме на 3-х ступенях экстракционного каскада, водную промывку — на 2-х ступенях, реэкстракцию — на 3-х ступенях; расход реагентов (мл/мин): исходный раствор — 2.4; экстрагент — 12; промывной — 0.5; реэкстрагент — 1.5. Промывные растворы возвращали на стадию экстракции, объединяя с исходным раствором. Процесс проводили при 35–40 °С, т. к. при меньшей температуре в 1 ступени образовывалась плохо расслаивающаяся эмульсия. Результаты анализа фаз экстракционного каскада представлены в табл. 32.

В результате проведенных испытаний установлено, что при использовании смеси ВЖС C_8-C_{10} возможно снизить содержание кислоты в рафинате до 3.57 моль/л, что с учетом уменьшения его объема примерно в 1.5 раза соответствует степени извлечения кислоты в реэкстракт ~64 %.

Для глубокого извлечения серной кислоты из рафината 1-го каскада была проведена многоступенчатая экстракция кислоты технической смесью ВЖС C_8-C_{10} с добавлением 30 об. % ТАА на втором экстракционном каскаде с использованием 3 ступеней экстракции, 1 промывки и 4 ступеней реэкстракции. В результате был

получен рафинат, содержащий 1.71 моль/л H_2SO_4 и 28.8 г/л Ni, и реэкстракт, содержащий 1.12 моль/л кислоты и 0.1 г/л никеля. Последний предложено возвращать на стадию реэкстракции первого каскада экстракции для получения более концентрированного по кислоте реэкстракта.

Таблица 32

Распределение H_2SO_4 и основных примесей по ступеням первого экстракционного каскада при использовании в качестве экстрагента технической смеси ВЖС C_8-C_{10}

N ступени	Операция	О:В	C(H_2SO_4), моль/л		C(Ме), г/л	
			в. ф.	о. ф.	Ni	Cu
1	Экстракция	5:1	5.70	0.88	17.4	7.1
2			4.63	0.58	19.8	8.0
3			4.12	0.31	23.0	9.4
4	Водная промывка	24:1	5.70	0.60	0.68	0.36
5			5.18	0.94	3.6	1.7
6	Реэкстракция	8:1	4.28	0.37	0.10	0.05
7			2.58	0.05	0.01	–
8			0.75	0.03	0.04	–

Сквозное извлечение серной кислоты в реэкстракт составило при этом ~85 %. Следовательно, извлечение кислоты на двух каскадах с использованием 16 единиц экстракционного оборудования позволяет достигнуть глубокой регенерации серной кислоты из отсечных электролитов.

Таким образом, показано, что ВЖС могут быть использованы для глубокого селективного извлечения H_2SO_4 из кислых промышленных растворов в широком диапазоне концентраций кислоты как в чистом виде, так и в составе экстракционных смесей с третичными аминами.

Предложенные экстракционные процессы могут быть использованы в различных гидрометаллургических схемах для «безрегентного» снижения кислотности рабочих растворов. Например, согласно патенту [123] на способ переработки титансодержащего материала (сфена, перовскита, ильменита) по сернокислотной технологии предложено использовать экстракционную смесь, содержащую 65–90 об. % алифатических спиртов и ТАА, для удаления излишков кислоты из растворов выщелачивания, что облегчает получение чистых осадков TiO_2 при термогидролизе после предварительного электровосстановления примеси железа(III).

Авторами работы [103] смесь ОКЛ с 40 % ТЕНА использована для снижения содержания H_2SO_4 в растворах выщелачивания ванадия из каменного угля. Показано, что применение такого экстрагента (после перевод ванадия в не экстрагируемую восстановленную форму) позволяет за три ступени противоточной экстракции при О:В = 2:1 снизить кислотность раствора с 110.7 до 12.74 г/л H_2SO_4 , обеспечивая извлечение 88.49 % кислоты. Ванадий из таких растворов может быть выделен без дополнительной корректировки кислотности. Водная реэкстракция кислоты из экстракта достигала 99.13 % (за три ступени при О:В = 1:3), что свидетельствует о возможности регенерации и возврата части серной кислоты в процесс.

Экстракционные смеси 1-деканола и 30 об. % третичных аминов (Alamine 336 или ТЕНА) опробованы в работе [7] для доизвлечения серной кислоты из слабокислых растворов диализной очистки стоков одного из золотодобывающих заводов Бразилии (штат Minas Gerais), содержащих

~0.1 моль/л H_2SO_4 ($pH = 1.1 \pm 0.1$) и (в г/л) 5.4 Mg, 1.54 Fe, 0.95 Al, 0.37 Ni, 0.29 Cu, 0.11 Zn, 0.07 Co. В результате, установлена возможность одностадийной высокотемпературной ($60\text{ }^\circ\text{C}$) экстракции H_2SO_4 из горячих растворов передела диализа, обеспечивающей извлечение $>90\%$ кислоты за одну ступень экстракции. На основе технико-экономической оценки разработанной технологии в качестве наиболее эффективного экстрагента рекомендована экстракционная смесь 30 об. % ТЕНА в 1-деканале.

2.2.2. Азотная кислота

Несмотря на то, что среди кислородсодержащих кислот азотная кислота демонстрирует довольно высокое сродство к ВЖС, экстракция HNO_3 как самостоятельный процесс вызывает ограниченный интерес, в основном в контексте использования ВЖС в составе экстракционных смесей в качестве модификатора [124]. Вероятно, это связано с достаточно низкой химической устойчивостью одноатомных ВЖС (особенно вторичных) к окислению в присутствии концентрированной HNO_3 (50–60 %) даже при температуре окружающей среды ($20\text{--}30\text{ }^\circ\text{C}$), что сопровождается побочными реакциями с выделением газообразных продуктов нитрования [125–127] и делает процесс малопригодным для применения в технологической практике.

Данные по экстракции HNO_3 ВЖС немногочисленны, основная их часть получена при сравнительном анализе экстракции кислот различными экстрагентами в систематических исследованиях [47, 48, 83]. На рисунке 29 представлены изотермы экстракции HNO_3 изомерами ВЖС $C_4\text{--}C_7$ по данным [48]. Очевидно, что на экстракцию заметно влияет длина углеводородного радикала и его строение.

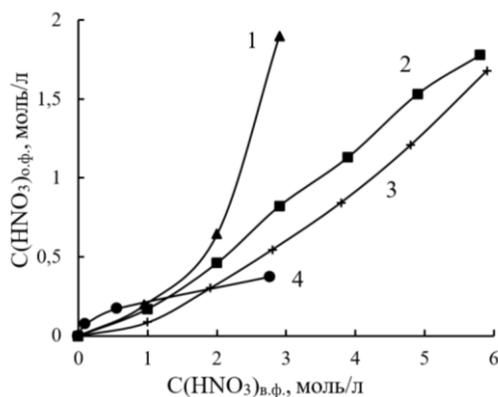


Рис. 29. Изотермы экстракции HNO_3 изомерами ВЖС $C_4\text{--}C_7$ [48]: 1 — 1-бутанол; 2 — ИАС; 3 — бензиловый спирт; 4 — 1-пентанол

В работе [124] представлены данные по экстракции HNO_3 ВЖС $C_7\text{--}C_{10}$ нормального строения, 2ЭГ и их растворами в углеводородных разбавителях. Как видно из рис. 30, в интервале кислотности 3–5 моль/л азотная кислота эффективно экстрагируется даже 30–50 об. % ОКЛ1 в керосине, достигая содержания в органической фазе 0.35–1.0 моль/л HNO_3 . На основе термодинамических расчетов из полученных данных определен состав экстрагируемого, соответствующий соотношению компонентов 1:2 – дисольвата $(HNO_3) \cdot 2(ROH)$.

Установлено, что использование различных разбавителей (изооктан, 1-додекан, керосины различных марок) практически не влияет на экстракцию HNO_3 . Также исходя из данных, приведенных в табл. 33, рост длины цепи незначительно снижает экстракцию спиртами нормального строения одинаковой молярной концентрации,

в то же время разветвление углеводородного радикала заметно подавляет экстракцию HNO_3 . Различия в экстракции азотной кислоты спиртами авторы связывают с различной их способностью экстрагировать воду.

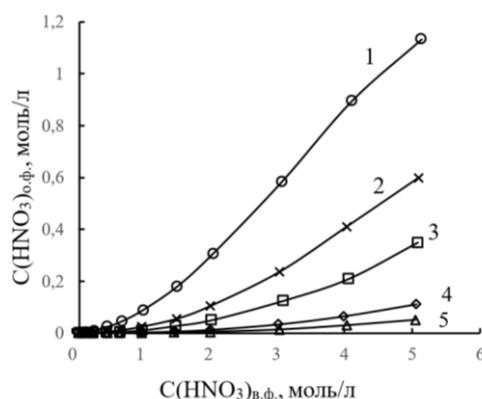


Рис. 30. Изотермы экстракции HNO_3 растворами ОКЛ1 в керосине различной концентрации, в об. %: 1 – 100; 2 – 50; 3 – 30; 4 – 10; 5 – 5 (из данных [124]); O:B = 1; T = 20 ± 0.5 °C.

Таблица 33

Коэффициенты распределения HNO_3
при экстракции 3.1 моль/л растворами спиртов $\text{C}_7\text{--C}_{10}$ в керосине [124]*

Спирт	C(ROH), об. %	$D(\text{HNO}_3)$ при $C_{\text{исх.}}(\text{HNO}_3)$, моль/л				
		0.3	0.5	1.0	2.0	4.0
1-гексанол	40	0.007	0.013	0.026	0.055	0.116
ОКЛ1	50	0.008	0.013	0.025	0.053	0.108
2-ЭГ	50	0.003	0.006	0.013	0.030	0.081
1-деканол	60	0.008	0.013	0.024	0.051	0.107

* O:B = 1:1; T = 20 ± 1 °C.

Предложенная авторами упрощенная равновесная модель позволяет с высокой точностью рассчитать экстракцию HNO_3 растворами алифатических спиртов, особенно при их концентрации в экстрагенте >30 об. %, что продемонстрировано сравнением с данными других авторов [124].

В работе [128] изучалось распределение воды в процессе экстракции HNO_3 ИБС и предложен метод определения гидратного числа при экстракции HNO_3 . Для ИБС получено значение 11, что близко с полученным другими авторами значением 9 для н-бутанола. Также отмечено, что для системы «ИАС – азотная кислота» установлено гидратное число, равное 3.

Как видно из представленных данных, при экстракции азотной кислоты ВЖС просматриваются основные закономерности, аналогичные экстракции других неорганических кислот. Однако более подробно они не изучались, поскольку перспективы практического применения процесса в химической технологии на сегодняшний день не очевидны.

2.2.3. Фосфорная кислота

В отличие от серной кислоты, фосфорная достаточно хорошо извлекается из растворов такими кислородсодержащими растворителями, как алифатические кетоны, простые эфиры, а также органические эфиры фосфорной кислоты (ТБФ и т. п.). Более того, растворители данных классов, (МИБК, ИПЭ и ТБФ) с 1960-х гг. широко

использовались в многотоннажных промышленных экстракционных технологиях очистки экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) [129]. Вероятно, этот факт во многом способствовал изучению экстракции H_3PO_4 ВЖС как доступными альтернативными техническими растворителями, в том числе в виде смесей с ИПЭ [130] и ТБФ [131–134], и их вовлечению в технологическое применение. Несмотря на то, что фосфорная кислота извлекается алифатическими спиртами слабее остальных минеральных кислот, процессы на основе ее экстракции одноатомными ВЖС (одни из немногих) нашли промышленное применение при очистке технической ЭФК [129].

Первые варианты экстракционной технологии фосфорной кислоты с применением одноатомных алифатических спиртов были запатентованы еще в 1930-х гг. [135–142]. С тех пор накоплен большой массив данных по экстракции H_3PO_4 ВЖС различного строения. В последние годы данные были систематизированы и дополнены сотрудниками ИХТРЕМС КНЦ РАН [60, 143, 144].

Для экстракции H_3PO_4 в разное время были опробованы ВЖС с углеводородными радикалами C_4 – C_8 различного строения (1-бутанол, 1-пентанол и ИАС, 1-гексанол, 1-гептанол, ОКЛ1, 2ЭГ, их смеси, циклогексанол (ЦГЛ), бензиловый спирт и др.) [48, 145, 146]. Установлено, что такие спирты наиболее эффективно извлекают H_3PO_4 из концентрированных растворов кислоты (рис. 31) [48]. Максимальная концентрация кислоты при этом ограничена только пределом полного смешивания фаз (табл. 34).

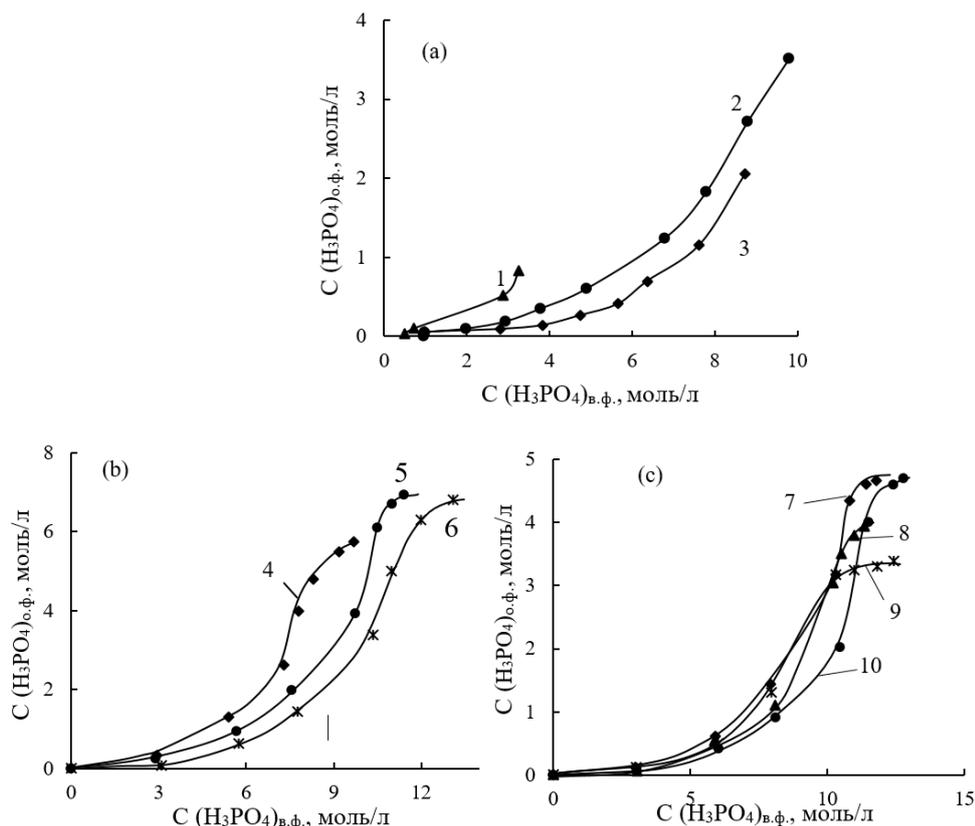


Рис. 31. Изотермы экстракции фосфорной кислоты спиртами C_4 – C_6 по данным работы [48] (a) и [60] (b): $T = 20 \pm 1$ °C; $\tau = 5$ мин; 1 — 1-бутанол; 2 — ИАС; 3 — бензиловый спирт; 4 — 1-пентанол; 5 — 1-гексанол; 6 — 1-гептанол; 7 — ОКЛ1; 8 — 1-нонанол; 9 — 1-деканол; 10 — 2ЭГ

Пределные концентрации полного смешивания водных растворов H_3PO_4 и одноатомных ВЖС $\text{C}_5\text{--C}_{10}$ различного строения [60]

Спирт	$\text{C}(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{в. ф.}}$, моль/л
1-пентанол	11.82
ИАС	12.29
1-гексанол	13.94
1-гептанол	14.63
ОКЛ1	13.31
1-нонанол	12.54
1-деканол	12.85

Процесс экстракции H_3PO_4 одноатомными ВЖС, как и других минеральных кислот, отличается быстрой кинетикой [60, 147]. Экстракционное равновесие обычно устанавливается в пределах 1–5 мин, иногда в работах используют время контакта фаз до 10–15 мин.

На рисунке 31 представлены изотермы экстракции H_3PO_4 ВЖС $\text{C}_4\text{--C}_{10}$ различного строения [48, 60]. Как видно, характер влияния строения углеводородного радикала сходен с данными, полученными для других минеральных кислот: 1-пентанол > ИАС > 1-гексанол > 1-гептанол > ОКЛ1 > 1-деканол >> 1-нонанол > 2ЭГ.

С ростом длины углеводородной цепи и ее разветвлением экстракция фосфорной кислоты ВЖС несколько снижается. Наличие ароматического заместителя в углеводородной цепи существенно не влияет на экстракционные свойства.

Следует отметить, что исторически в технологии H_3PO_4 для ее экстракции применялись относительно низкомолекулярные (в основном $\text{C}_4\text{--C}_5$), достаточно растворимые в водных системах спирты — 1-бутанол, ИАС и 1-пентанол (растворимость в воде 62.3, 26.7 и 22.0 г/л при 25 °С соответственно [148]). Это, вероятно, обусловлено доступностью и достаточным опытом использования процессов дистилляции для отгонки растворенной органики в действующем фосфатном производстве [129]. В случае использования подобных экстрагентов растворенный сольвент может быть достаточно легко выделен из производственных водных растворов путем отгонки и возвращен в оборот. Жизнеспособность технологии лимитируется только необходимостью хорошего разделения фаз после экстракции. Имеются данные о применении для экстракции H_3PO_4 низкомолекулярных спиртов C_3 и ниже, а также содержащих их смесей [129, 149–151] при обеспечении расслаивания фаз за счет высокого содержания высаливающих компонентов в водной фазе.

Из рисунка 31 видно, что 1-пентанол и ИАС способны более эффективно экстрагировать H_3PO_4 уже при исходной кислотности растворов 7–8 моль/л за счет большей концентрации активных ОН-групп. Кроме того, одним из решающих факторов выбора таких экстрагентов, по-видимому, была более низкая вязкость фосфорнокислых экстрактов на их основе. Вязкость фосфорнокислых экстрактов ВЖС, содержащих 8–10 атомов углерода в цепи, резко возрастает с увеличением концентрации в них кислоты (особенно при $\text{C}(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{о.ф.}} > 3$ моль/л) и достигает значений, более чем в 2 раза превышающих значения вязкости соответствующих экстрактов спиртов C_5 (рис. 32).

Тем не менее ВЖС $\text{C}_8\text{--C}_{10}$ отличаются более низкой растворимостью в водной фазе. Причем, в отличие от других минеральных кислот, растворимость спиртов в водных растворах фосфорной кислоты заметно снижается с ростом ее концентрации, что однако в большей степени проявляется для ВЖС C_5

(Рис. 33) [60, 152]. Из ряда изученных изомеров выделяется только спирт разветвленного строения 2ЭГ, растворимость которого несколько повышается в более концентрированных растворах H_3PO_4 .

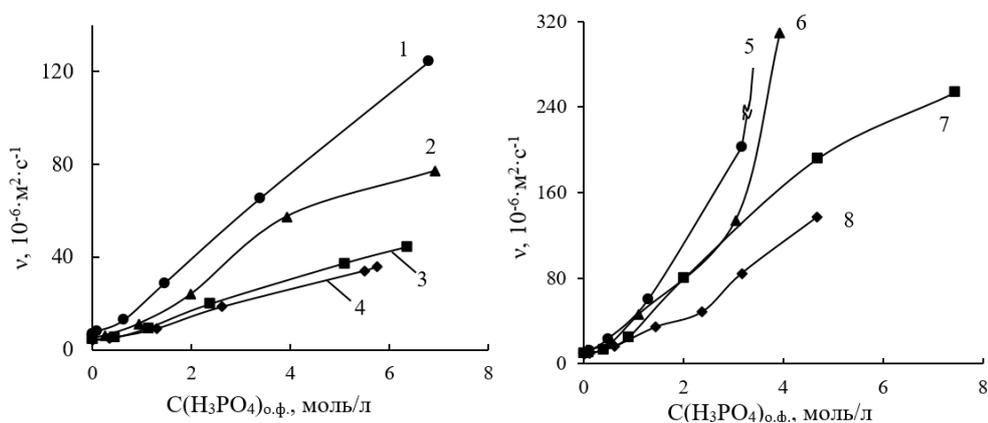


Рис. 32. Вязкость спиртовых экстрактов, содержащих H_3PO_4 при 20 ± 1 °С [60]: 1 — 1-гептанол; 2 — 1-гексанол; 3 — ИАС; 4 — 1-пентанол; 5 — 1-деканол; 6 — 1-нонанол; 7 — 2ЭГ; 8 — ОКЛІ.

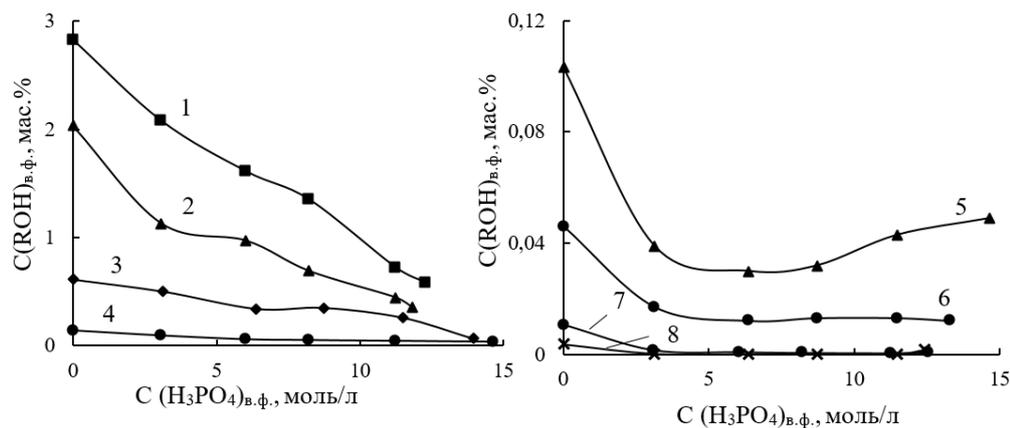


Рис. 33. Растворимость ВЖС в H_3PO_4 при 20 ± 1 °С [60]: 1 — ИАС; 2 — 1-пентанол; 3 — 1-гексанол; 4 — 1-гептанол; 5 — 2ЭГ; 6 — ОКЛІ; 7 — 1-нонанол; 8 — 1-деканол.

Причина такого поведения зависимостей может быть связана с механизмом экстракции H_3PO_4 одноатомными ВЖС.

В работе [153] на основе математической обработки изотерм экстракции H_3PO_4 ИБС установлено, что в процессе экстракции H_3PO_4 образуется минимум два соединения с мольными соотношениями компонентов [ИБС]:[H_3PO_4], равными 22.2 и 7.03 соответственно, что указывает на отсутствие образования стехиометрических сольватов в системе. Путем математического моделирования изотерм экстракции H_3PO_4 одноатомными ВЖС установлено, что процесс наиболее адекватно описывается моделью, предполагающей протекание

экстракции по механизму физического распределения, осложненного диссоциацией кислоты в органической фазе.

В ИХТРЭМС КНЦ РАН механизм экстракции H_3PO_4 ВЖС $\text{C}_5\text{--C}_8$ изучался с применением физико-химических методов, в частности, ИК-спектроскопии [60, 144] (Рис. 34).

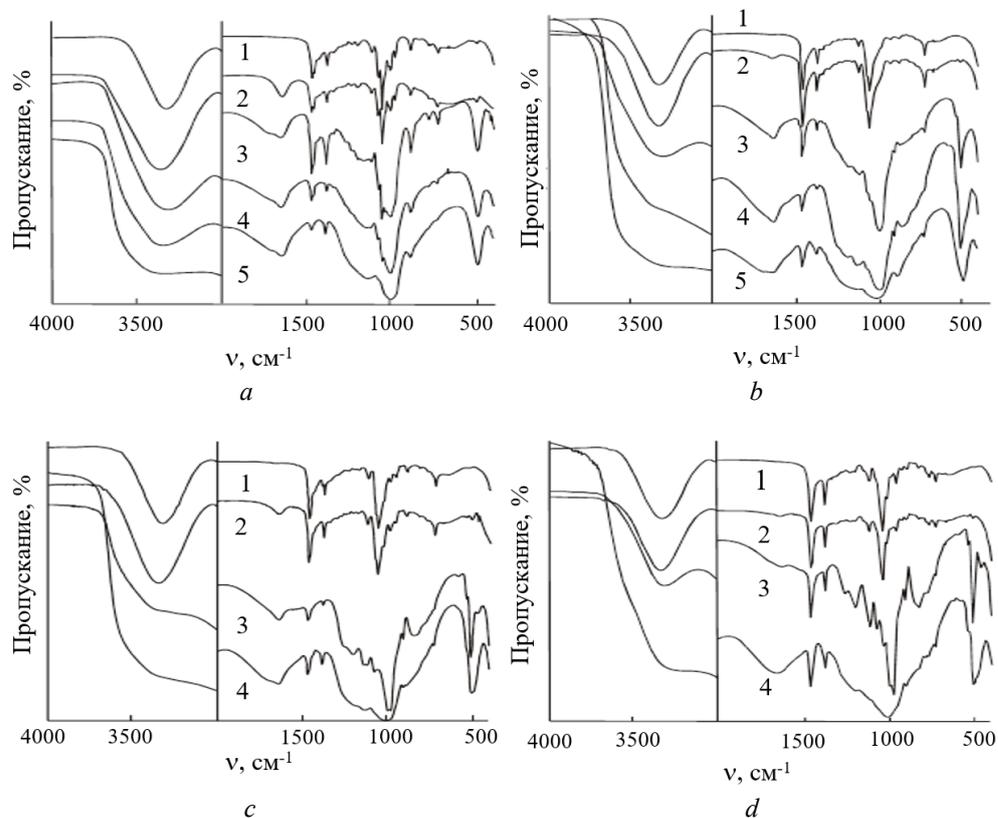
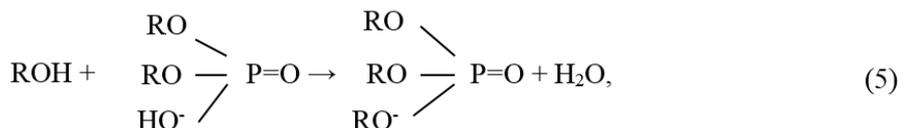
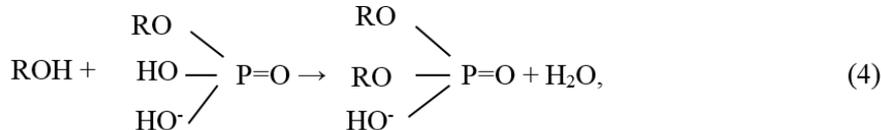
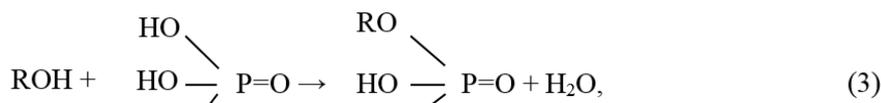


Рис. 34. ИК-спектры ВЖС $\text{C}_5\text{--C}_{10}$ и экстрактов на их основе, содержащих различные концентрации H_3PO_4 [60]: (a) 1 — исходный 1-пентанол; 2 — 1-пентанол + H_2O ; 1-пентанол + H_3PO_4 , моль/л: 3 — 1.3; 4 — 2.6; 5 — 5.7; (b) 1 — чистый 1-деканол; 2 — 1-деканол + H_2O ; 1-деканол + H_3PO_4 , моль/л: 3 — 1.3; 4 — 3.4; 5 — 5.7; (c) 1 — исходный ОКЛ1; 2 — ОКЛ1 + H_2O ; ОКЛ1 + H_3PO_4 , моль/л: 3 — 1.4; 4 — 4.7; (d) 1 — исходный 2ЭГ; 2 — 2ЭГ + H_2O ; 2ЭГ + H_3PO_4 , моль/л: 3 — 0.9; 4 — 4.7

Как видно из рисунка, спектры фосфорнокислых экстрактов (кривые 3, 4, рис. 34) заметно отличаются от спектров исходных спиртов (кривые 1, 2, рис. 34). Уже при концентрации $\text{H}_3\text{PO}_4 \sim 1$ моль/л в спектрах всех экстрактов проявляется сложная полоса с $\nu_{\text{max}} 1000 \text{ cm}^{-1}$, принадлежащая деформационному колебанию группы P--O--R [154]. Появление в спектрах эфирной группировки свидетельствует об образовании в органической фазе сложных эфиров при контакте одноатомных спиртов с H_3PO_4 по реакции этерификации [155]:



где R — 1-C₅H₁₁, 1-C₈H₁₇, изо-C₈H₁₇, 1-C₁₀H₂₁.

С ростом концентрации кислоты в экстрактах полосы эфирных группировок уширяются и несколько размываются, однако ν_{max} при 1000 см⁻¹ сохраняется. Колебание фосфорильной группы P=O, имеющей ν_{max} при 1275 см⁻¹ [156, 157], не проявляется в виде индивидуальной полосы (кривые 3, 4, рис. 34). Однако поглощение в этой области в экстрактах существенно больше, чем в спектрах чистых спиртов. По-видимому, полоса P=O накладывается на полосы 1-, 2- и 3-х замещенных эфиров фосфорной кислоты.

Вероятно, в зависимости от концентрации H₃PO₄ в органической фазе образуется смесь моноалкил-, диалкилфосфорной кислот и триалкилфосфата. По-видимому, при относительно низкой концентрации H₃PO₄ в органической фазе преимущественно образуются моно- и диалкилфосфаты, которые при дальнейшем увеличении кислотности переходят в 2х- и 3х-замещенные производные, что приводит к уширению и размыванию полосы P–O–R. Образование эфиров фосфорной кислоты с различной степенью замещения при экстракции одноатомными спиртами хорошо согласуется с резким увеличением вязкости экстрактов при C(H₃PO₄)_{о. ф.} > 3 моль/л, как и со снижением их растворимости в водной фазе. Например, растворимость в воде 1-бутанола (63.2 г/л) более чем на 2 порядка выше, чем у его полностью замещенного фосфорнокислого эфира ТБФ (0.28 г/л при 25 °С) [148]. Аналогичные значения растворимости для 2ЭГ и его эфира — 1.38 [148] и 0.1 г/л [158] при 25 °С соответственно. При этом вязкость также заметно различается: для 2ЭГ — 9.8 мПа·с [148], а его полного эфира — 12.8–16.7 мПа·с [158].

Тем не менее в спектрах всех экстрактов четко фиксируется и полоса группы PO₄³⁻ при 500 см⁻¹ [159] (кривые 3, 4, рис. 34). Кроме того, значительные изменения претерпевает полоса валентных колебаний воды (кривые 3–5, рис. 34). С ростом концентрации H₃PO₄ в экстрактах нарушается симметрия полосы: увеличивается поглощение как в коротковолновой области (3600–3400 см⁻¹), так и в длинноволновой (3400–3000 см⁻¹). Увеличение поглощения в длинноволновой области в экстрактах со значительной концентрацией кислоты можно объяснить появлением «связанной» воды, переходящей из водной в органическую фазу в виде гидратно-сольватных комплексов [154, 160].

Также в спектрах всех экстрактов присутствует полоса с ν_{\max} при 1640 см^{-1} , принадлежащая $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$. Интенсивность этой полосы в кислых экстрактах значительно выше, чем в спектрах спиртов, содержащих воду, а форма ассиметрична; появляется значительное поглощение в более коротковолновой области (кривые 3, 4, рис. 34). Интенсивность и ассиметрия полос усиливается с ростом концентрации кислоты в экстрактах. Вычитанием из спектра экстракта спектра спирта, содержащего воду, получена полоса с ν_{\max} при 1712 см^{-1} (Рис. 35), которая свидетельствует о присутствии в экстрактах иона гидроксония H_3O^+ [161]. Согласно работам [154, 162], это является доказательством протекания экстракции кислоты по гидратно-сольватному механизму.

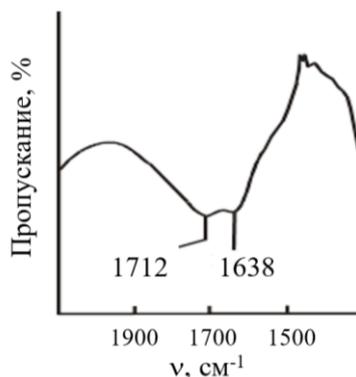


Рис. 35. Результат вычитания из спектра 1-пентанольного экстракта, насыщенного H_3PO_4 , спектра 1-пентанола, содержащего воду [60]: $C(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{о. ф.}} = 5.7 \text{ моль/л}$

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что экстракция H_3PO_4 одноатомными ВЖС протекает одновременно по двум механизмам: химического взаимодействия и гидратно-сольватному.

Следует отметить, что в работах [163, 164] при исследовании ИК- и ЯМР-спектров фосфорнокислых экстрактов на основе ЦГЛ в керосине [163] и н-бутанола в ИПЭ [164] были обнаружены только признаки образования водородных связей в экстрагируемом комплексе. Например, в спектре фосфорнокислого экстракта на основе ЦГЛ (рис. 36) [163] наблюдается уширение полосы и сдвиг валентных колебания $\text{O}-\text{H}$ ЦГЛ в экстрагируемом комплексе в более высокочастотную область с 3345 к 3382 см^{-1} . Также появляется пик при 1642 см^{-1} , относящийся к OH -группе. Пик при 1069 см^{-1} можно отнести к валентному колебанию связи $\text{C}-\text{O}$ в ЦГЛ. В экстрагированном комплексе за счет образования водородных связей электронное облако распределено более равномерно, а частота валентных колебаний связи $\text{C}-\text{O}$ снижена до 1067 см^{-1} . Изменений, характерных для образования эфирной группы, не зафиксировано. В случае бутанола в ИПЭ наблюдалась похожая картина, в ИК-спектре отмечены только сдвиг и уширение полосы валентных колебаний $\text{O}-\text{H}$ в область 3327 см^{-1} , что также авторы связывают с образованием водородных связей между гидроксилом спирта и водородом H_3PO_4 ($\text{HO}\cdots\text{HO}-\text{P}$) [164].

Отличия в описанных спектрах фосфорнокислых экстрактов могут быть в первом случае обусловлены большей химической устойчивостью спирта циклического строения и, следовательно, меньшей его склонностью к участию в процессах этерификации. Во втором случае вероятно влияние разбавителя (ИПЭ), также способного сольватировать H_3PO_4 , на преимущественное протекание процессов экстракции по одному из механизмов. Кроме того, возможно, что в условиях

эксперимента не были достигнуты равновесные концентрации H_3PO_4 , достаточные для начала процесса этерификации.

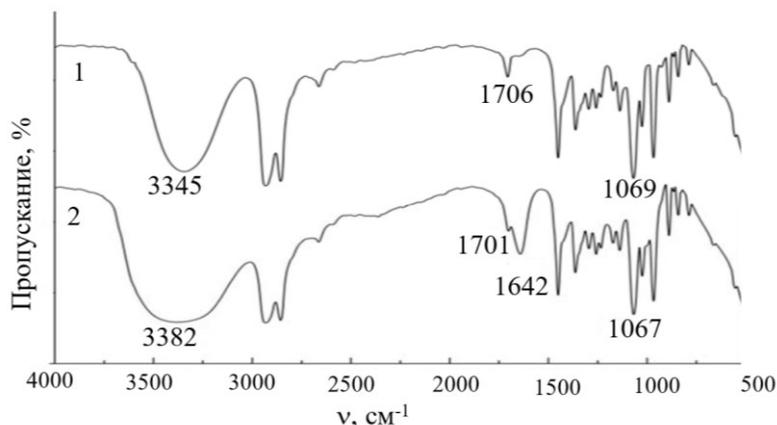


Рис. 36. ИК-спектры ЦГЛ (1) и экстрагируемого комплекса ЦГЛ– H_3PO_4 (2) [163]

Известно, что H_3PO_4 является слабой кислотой с константами диссоциации по трем ступеням $8.1 \cdot 10^{-3}$, $6.0 \cdot 10^{-8}$ и $1.2 \cdot 10^{-12}$ соответственно [165–167]. Так как $K_1 > K_2$, диссоциация H_3PO_4 идет в основном по первой ступени, а степень ее диссоциации по мере разбавления раствора увеличивается, то можно считать, что в растворах исследуемых концентраций часть H_3PO_4 присутствует в диссоциированном виде с выделением соответствующего количества ионов H^+ в раствор, а часть — в недиссоциированном виде. Таким образом, существует возможность реализации двух механизмов: недиссоциированная кислота вступает в реакцию этерификации со спиртами по уравнениям (3–5), диссоциированная переходит в органическую фазу в виде гидратно-сольватных комплексов типа $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n\text{S}_m]^+\text{A}_n^-$, где А — анион кислоты, S — молекулы экстрагента.

Исходя из предложенной модели механизма экстракции фосфорной кислоты ВЖС, в экстрактах должна присутствовать вода трех видов: перешедшая в органическую фазу за счет водородных связей одноатомного спирта с H_2O ; связанная H_2O , перешедшая в органическую фазу в составе гидратно-сольватного комплекса; и H_2O , образующаяся в органической фазе вследствие реакции этерификации [144].

Из результатов, представленных в табл. 35, видно, что с увеличением концентрации фосфорной кислоты наблюдается увеличение содержания воды в органической фазе. При относительно низких исходных концентрациях вследствие более высокой степени диссоциации кислоты по сравнению с более концентрированными растворами вода переходит в органическую фазу в основном в виде гидратно-сольватных комплексов. При более высокой концентрации H_3PO_4 (8–14 моль/л), когда содержание недиссоциированной кислоты становится ощутимым, увеличивается доля воды, образовавшейся в органической фазе по второму механизму — реакции этерификации, и общее содержание воды в экстрактах увеличивается для всех ВЖС по сравнению с менее концентрированными растворами H_3PO_4 .

Таким образом, установленное изменение физико-химических свойств фосфорнокислых экстрактов на основе ВЖС хорошо согласуется с экстракцией H_3PO_4 по механизму обратимой этерификации из сильноокислых растворов.

Как видно из данных табл. 35, несмотря на несколько худшие гидродинамические показатели, более высокомолекулярные ВЖС, в частности 2ЭГ,

обладают емкостью по фосфорной кислоте, сравнимой со спиртами C₅. Из данных таблицы также очевидно, что содержание воды в экстракте при извлечении H₃PO₄ может колебаться от ~0.5 до 5–10 об. % в зависимости от строения спирта и кислотности водной фазы. Соответственно, при этом происходит заметное увеличение равновесного объема органической фазы, что при высоких концентрациях кислоты может приводить к полному смешиванию фаз. Это явление может быть связано с возрастающей экстракцией кислоты, переходящей в органическую фазу в виде гидрато-сольватов, с повышенной растворимостью как спирта в воде, так и воды в спирте, а также с изменением физико-химических свойств экстрагента за счет его этерификации [60]. Концентрационные границы полного смешивания фаз при экстракции H₃PO₄ для изученных спиртов представлены в табл. 36.

Таблица 35

Зависимость содержания воды и фосфорной кислоты в фазе ВЖС от концентрации кислоты в исходном растворе [60]*

C(H ₃ PO ₄) _{исх.} , моль/л	Органическая фаза							
	1-пентанол	ИАС	1-гексанол	1-гептанол	ОКЛ1	2ЭГ	1-нонанол	1-деканол
	C(H ₃ PO ₄) _{о. ф.} , моль/л							
3.13	0.34	0.45	0.26	0.10	0.13	0.10	0.07	0.12
6.39	1.30	1.13	0.94	0.63	0.62	0.42	0.55	0.49
8.71	2.62	2.38	1.99	1.47	1.45	0.90	1.10	1.30
11.47	5.49	5.10	3.92	3.39	3.17	2.03	3.05	3.17
14.64	**	**	**	**	**	4.69	**	**
Насыщ.	5.74	6.37	6.92	6.80	4.67	7.45	3.94	3.39
	C(H ₂ O) _{о. ф.} , моль/л							
0	0.62	0.56	0.44	0.39	0.37	0.28	0.11	0.09
3.13	3.83	2.12	1.80	0.68	0.47	0.34	0.70	0.41
6.39	4.06	3.92	2.59	2.03	1.30	1.20	1.05	0.64
8.71	8.27	7.57	4.70	4.25	2.69	2.13	2.04	1.34
11.47	10.95	10.24	8.07	5.12	3.38	2.67	2.85	2.83
14.64	**	**	**	**	**	2.72	**	**
Насыщ.	11.69	11.85	11.29	5.44	3.76	2.92	3.23	3.45

* O:B = 1:1.

Примечание. ** — полное смешивание фаз.

Таблица 36

Граничные концентрации H₃PO₄ полного смешивания фаз [60]

Спирт	C(H ₃ PO ₄) _{в. ф.} , моль/л
1-пентанол	11.82
ИАС	12.29
1-гексанол	13.94
1-гептанол	14.63
ОКЛ1	13.31
1-нонанол	12.54
1-деканол	12.85

Следует отметить, что условия полного смешивания 2ЭГ с фосфорной кислотой в изученных пределах кислотности не были достигнуты. Очевидно, что аномальное поведение 2ЭГ при экстракции H₃PO₄ связано с его строением. Известно, что разветвленная углеводородная цепь ВЖС заметно понижает начальную скорость реакции этерификации [60, 168], что обусловлено снижением их склонности

к образованию эфирных связей. По-видимому, в данном случае экстракция H_3PO_4 преимущественно протекает по гидратно-сольватному механизму, обеспечивая более высокую емкость экстрагента. Преобладание данного механизма экстракции также согласуется с повышением растворимости 2ЭГ в водной фазе при высоких концентрациях H_3PO_4 (>9 моль/л, рис. 33), как выше это было описано для экстракции HCl и H_2SO_4 . Таким образом, одноатомный разветвленный ВЖС C_8 также может рассматриваться как перспективный экстрагент H_3PO_4 .

Реэкстракция H_3PO_4 из органической фазы, несмотря на химическое взаимодействие при образовании экстрагируемых комплексов, достаточно легко протекает при использовании воды в качестве реэкстрагента. В таблице 37 представлены данные по многоступенчатой реэкстракции кислоты из ее насыщенных спиртовых экстрактов [60].

Таблица 37

Реэкстракция H_3PO_4 водой из насыщенных экстрактов на основе ВЖС C_5-C_{10} *

C(H_3PO_4), моль/л/E(H_3PO_4), %	№ ступени реэкстракции				
	1	2	3	4	5
1-пентанол C(H_3PO_4) в экстракте = 5.74 моль/л					
C(H_3PO_4)	3.73	0.27	0.02	0.02	0.01
E(H_3PO_4)	97.47	2.31	0.07	0.04	0.01
ИАС C(H_3PO_4) в экстракте = 6.37 моль/л					
C(H_3PO_4)	4.12	0.28	0.02	0.02	0.01
E(H_3PO_4)	97.18	2.17	0.15	0.12	0.09
1-гексанол C(H_3PO_4) в экстракте = 6.92 моль/л					
C(H_3PO_4)	4.56	0.30	0.02	0.02	–
E(H_3PO_4)	97.38	2.4	0.14	0.07	–
1-гептанол C(H_3PO_4) в экстракте = 6.8 моль/л					
C(H_3PO_4)	4.55	0.24	0.02	0.01	0.01
E(H_3PO_4)	97.36	1.90	0.09	0.08	0.08
ОКЛП C(H_3PO_4) в экстракте = 4.7 моль/л					
C(H_3PO_4)	4.22	0.08	0.01	0.01	0.01
E(H_3PO_4)	97.27	1.97	0.85	0.25	0.20
2ЭГ C(H_3PO_4) в экстракте = 7.45 моль/л					
C(H_3PO_4)	4.85	0.28	0.03	0.02	0.01
E(H_3PO_4)	97.64	1.75	0.20	0.10	0.05
1-нонанол C(H_3PO_4) в экстракте = 3.43 моль/л					
C(H_3PO_4)	3.11	0.10	0.02	0.01	0.01
E(H_3PO_4)	97.56	2.05	0.24	0.10	0.05
1-деканол C(H_3PO_4) в экстракте = 3.39 моль/л					
C(H_3PO_4)	2.81	0.20	0.02	0.01	0.01
E(H_3PO_4)	96.64	2.92	0.28	0.15	0.12

* O:B = 1:1, T = 20 ± 1 °C.

Из таблицы видно, что при O:B = 1:1 >97 % H_3PO_4 извлекается из всех экстрактов уже за первую ступень даже при комнатной температуре. Имеются данные [169], что при повышении температуры водная реэкстракция H_3PO_4 из фазы спирта более эффективна. Таким образом, при варьировании отношения O:B возможно получить в реэкстракте фосфорную кислоту достаточно высокой концентрации даже при небольшом числе ступеней реэкстракции.

Преодолеть проблему высокой вязкости спиртовых фосфорнокислых экстрактов можно путем разбавления исходного экстрагента подходящим

разбавителем. Например, в работе [169] представлены данные по влиянию концентрации спиртов C_5 – C_8 в керосине на экстракцию H_3PO_4 (рис. 37).

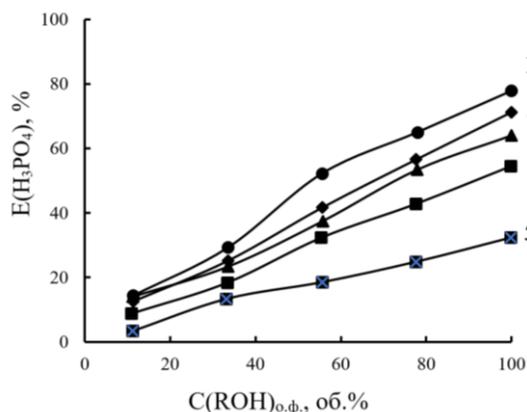


Рис. 37. Влияние концентрации ВЖС C_5 – C_8 в керосине на экстракцию H_3PO_4 из образца ЭФК 57 % P_2O_5 (~4 моль/л H_3PO_4) [169]: 1 — ИАС; 2 — 1-пентанол; 3 — 1-гексанол; 4 — 1-гептанол; 5 — ОКЛ1; O:B = 1:1, $T = 20 \pm 1$ °C; $\tau = 5$ мин

Как видно из рисунка, графики зависимости степени извлечения кислоты от концентрации спиртов носят линейный характер. Степень извлечения H_3PO_4 при разбавлении спиртов до 60 об. % снижается примерно на 30 %. Несмотря на схожий характер данной зависимости для разных спиртов, при разработке экстракционной схемы очистки урансодержащей ЭФК состава (мас. %): 57.0 P_2O_5 , 2.6 Fe, 0.7 F и 50 ppm U(VI), авторы выбрали традиционный для технологии фосфорной кислоты экстрагент — ИАС [169].

Предложенная технологическая схема включает предварительную очистку ЭФК от органических примесей фильтрацией через глину и песок, очистку от железа и урана экстракцией ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК) с последующим извлечением H_3PO_4 экстрагентом на основе 60 об. % ИАС в керосине. Установлено, что повышение температуры имеет негативный эффект на экстракцию ИАС, но положительный на реэкстракцию (рис. 38), поэтому последнюю рекомендовано проводить при температуре 40 °C.

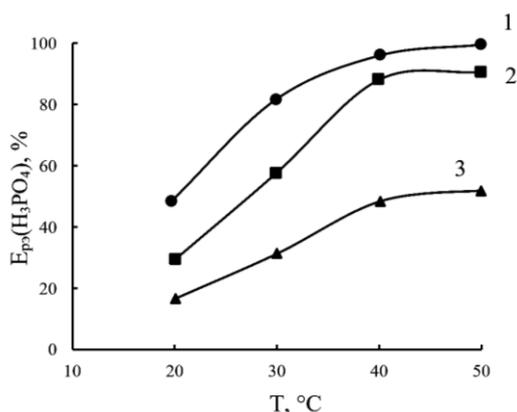


Рис. 38. Влияние температуры и состава реэкстрагента на степень извлечения H_3PO_4 из экстракта на основе изоамилового спирта [169]: 1 — дистиллированная вода; 2 — 0.1 моль/л HNO_3 ; 3 — 0.1 моль/л NaOH

Следует отметить, что данные по влиянию температуры на экстракцию H_3PO_4 одноатомными спиртами достаточно противоречивы [60, 147, 169–172]. В частности, по нашим данным [60], зависимость эффективности экстракции от температуры носит экстремальный характер, оптимальная для экстракции H_3PO_4 ВЖС соответствует 30 °С. Причем характер температурной зависимости сохраняется и при экстракции HCl и H_2SO_4 (табл. 38).

Таблица 38

Зависимость коэффициента распределения (D) и степени извлечения (E) при экстракции минеральных кислот ОКЛ1 от температуры [60]

Температура, °С	$C(\text{HCl})_{\text{исх.}} = 7.77$ моль/л		$C(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{исх.}} = 6.18$ моль/л		$C(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{исх.}} = 10.44$ моль/л	
	D	$E, \%$	D	$E, \%$	D	$E, \%$
20	0.279	21.81	0.202	16.82	0.239	19.27
30	0.288	22.33	0.272	21.39	0.255	20.31
50	0.246	19.73	0.171	14.55	0.225	18.36
70	0.209	17.26	0.132	11.66	0.205	17.03

В ряде публикаций [147, 163, 172, 173] зависимость представлена в виде линейных аппроксимаций, по данным которых рассчитаны тепловые эффекты экстракции. Причем авторами работ [172, 173] при экстракции H_3PO_4 из промышленной ЭФК, содержащей 9.2 моль/л H_3PO_4 (44 % P_2O_5), 1-бутанолом, 1-гексанолом и ОКЛ1 в интервале температур от 5 до 60 °С установлено, что степень извлечения несколько возрастает (например, для ОКЛ1 с 64 до 70.1 % при $\text{O}:\text{B} = 5:1$). В результате термодинамических расчетов получены значения ΔH , равные 3.1, 3.5 и 3.9 кДж/моль соответственно, что свидетельствует об эндотермической реакции экстракции H_3PO_4 спиртами.

В то же время в работе [147] при экстракции H_3PO_4 из промышленной ЭФК, содержащей 36.5 % P_2O_5 (~7 моль/л H_3PO_4), 1-гептанолом в интервале 25–50 °С была получена обратная зависимость, ΔH составил –0.49 кДж/моль, процесс экзотермический. Авторами публикации [163] получены сходные данные для спирта циклического строения при экстракции H_3PO_4 (75 % ЦГЛ в керосине) из ЭФК, содержащей 5.07 моль/л H_3PO_4 . Причем по результатам эксперимента было выделено 2 линейных участка на зависимости $\ln D - 1000/T$, для которых рассчитаны значения ΔH : при температуре 20–35 °С $\Delta H = -0.590$ кДж/моль, более 35 °С $\Delta H = -2.434$ кДж/моль. Отмечено, что экстракция примесей Fe и SO_4^{2-} , в отличие от экстракции кислоты, является эндотермическим процессом ($\Delta H_{\text{Fe}} = 8.072$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{SO}_4} = 5.876$ кДж/моль), поэтому процесс будет более селективен без дополнительного подвода тепла. Кроме того, резкий негативный эффект повышения температуры также отмечался при экстракции H_3PO_4 разбавленным ИБС (60 % в керосине) из ЭФК в работе [169], при ее увеличении с 25 до 55 °С степень извлечения H_3PO_4 снизилась с ~75 до 22 % ($\text{O}:\text{B} = 1:1$).

Исходя из такого набора данных следует, что температурная зависимость экстракции H_3PO_4 из ЭФК сильно зависит от состава как экстрагента, так и примесей ЭФК. В целом данный вопрос требует дополнительных исследований.

За счет уникальных физико-химических свойств (табл. 39) ВЖС могут использоваться в качестве разбавителя для традиционного для технологии фосфорной кислоты экстрагента ТБФ [129]. При использовании экстрагента на основе

ТБФ для экстракции кислоты в процессе эксплуатации может заметно ухудшаться расслаивание фаз за счет увеличения вязкости и/или образования третьей фазы из-за частичного гидролиза ТБФ [134]. В технологии данную проблему часто решают разбавлением ТБФ инертным разбавителем, а также периодическим выводом на регенерацию или заменой на свежий экстрагент. Разбавление ТБФ инертным разбавителем снижает его экстракционную способность и емкость при экстракции кислоты. Применение ВЖС в качестве разбавителя (и соэкстрагента) ТБФ позволяет преодолеть эти затруднения. Спирты отличаются высокой емкостью по H_3PO_4 и относительно низкой исходной вязкостью (табл. 39).

В публикациях [131, 133] изучалась экстракция H_3PO_4 смесями ВЖС C_4-C_7 и ТБФ, обнаружен синергетический эффект при экстракции H_3PO_4 . В исследовании [131] показано, что синергетический эффект увеличивается в зависимости от строения спирта в ряду 1-гептанол < 1-гексанол < ИАС \approx 1-пентанол и с ростом концентрации спирта в экстрагенте. При этом коэффициенты распределения возрастают в 2–3 раза по сравнению с экстракцией H_3PO_4 растворами ТБФ в керосине той же концентрации.

В работе [132] отмечено, что применение ОКЛ1 в качестве разбавителя ТБФ улучшает расслаивание фаз и снижает вероятность образования эмульсий. Проведение процесса при повышенной температуре также улучшает расслаивание фаз, хотя и несколько снижает экстракцию кислоты.

Таблица 39

Вязкость ТБФ, ИПЭ и некоторых ВЖС C_4-C_8 мПа·с при 25 °С [148, 174]

Спирт	Вязкость, мПа·с при 25 °С
1-бутанол	2.54
1-пентанол	3.62
ИАС	3.74
1-гептанол	7.4
ОКЛ1	7.29
ЦГЛ	4.6
ТБФ	3.39
ИПЭ	0.38

Исследование влияния концентрации ТБФ в ОКЛ1 в пределах 10–50 мас. % показало, что увеличение содержания фосфорорганического экстрагента практически не влияет на селективность по отношению к анионам (SO_4^{2-} , F^-), однако несколько увеличивает соизвлечение катионов (Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}), поэтому по совокупности экстракционных и гидродинамических свойств целесообразно использовать смесь с содержанием 20 мас. % ТБФ в ОКЛ1, а процесс проводить при температуре 40 °С.

Изучение влияния кислотности на экстракцию H_3PO_4 синергетической смесью 20 мас. % ТБФ в ОКЛ1 показало, что с ростом концентрации с 15.2 до 37.5 % по P_2O_5 коэффициенты распределения при $O:B = 1:1$ возрастают с ~ 0.12 до 0.31, при этом также заметно возрастает селективность по примесям, поэтому в случае переработки низкосортных фосфатов желательное предварительное концентрирование ЭФК.

В работе [134] в качестве разбавителя ТБФ опробован циклический спирт, обладающий более низкой вязкостью в сравнении с алифатическим (4.6 мПа·с при 25 °С [148]), а также высокой химической стойкостью. Изотермы экстракции H_3PO_4 смесью ТБФ с ЦГЛ и индивидуальными компонентами представлены на рис. 39.

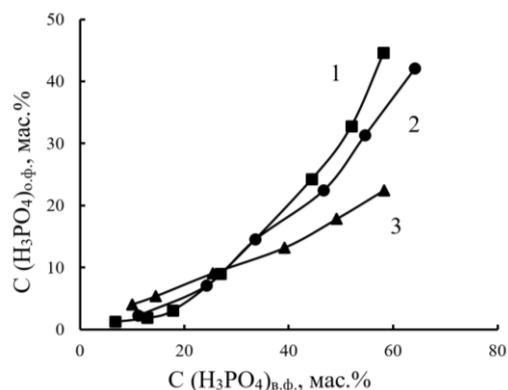


Рис. 39. Изотермы экстракции смесью 34 мас. % ТБФ в ЦГЛ и ее компонентами при 25 °С [134]: 1 — ЦГЛ; 2 — ТБФ + ЦГЛ; 3 — ТБФ

Как видно из рисунка, изотерма для экстракционной смеси лежит между изотермами индивидуальных компонентов. Чистый ЦГЛ экстрагирует H₃PO₄ несколько лучше из концентрированных растворов, ТБФ — из слабокислых. Добавка ЦГЛ позволяет увеличить глубину извлечения кислоты ТБФ в более кислой области (>4 моль/л).

Установлено, что с увеличением концентрации ЦГЛ в смеси более 60 мас. % увеличивается соэкстракция катионных примесей (Fe³⁺, Mg²⁺, Al³⁺) из 9.1 моль/л H₃PO₄, хотя анионных (F⁻, SO₄²⁻) несколько снижается, поэтому для экстракционной очистки ЭФК рекомендована смесь 34 мас. % ТБФ в ЦГЛ.

В результате изучения влияния температуры определены тепловые эффекты реакций экстракции H₃PO₄ смесью 34 мас. % ТБФ в ЦГЛ и основных сопутствующих примесей [134]. В интервале температур 25–40 °С для экстракции H₃PO₄ $\Delta H = -4.21$ кДж/моль, процесс экзотермический. Однако для примесей Fe³⁺, Mg²⁺, Al³⁺, F⁻ и SO₄²⁻ найдены значения ΔH 5.54, 24.54, 22.48, 18.84 и 7.40 кДж/моль соответственно. Экстракция примесей эндотермическая, и с повышением температуры ухудшается селективность экстракционной смеси. Аналогичный температурный эффект установлен в работе [133] при экстракции H₃PO₄ из ЭФК 50 % ТБФ в 1-бутаноле. Найденное значение $\Delta H = -12.59$ кДж/моль свидетельствует об экзотермическом процессе экстракции. Кроме того, данные по водной реэкстракции, $\Delta H = -12.88$ кДж/моль, также соответствуют экзотермической реакции. Следовательно, процессы экстракции – реэкстракции смесями ТБФ с ВЖС целесообразно проводить без дополнительного подвода тепла.

В исследовании [134] установлено, что с ростом отношения О:В при экстракции смесью 34 мас. % ТБФ в ЦГЛ селективность экстракции к катионным примесям увеличивается, однако при этом возрастает вязкость двухфазной системы и ухудшается расслаивание фаз.

Механизм экстракции смесью ТБФ + ЦГЛ изучен методом ИК-спектроскопии (рис. 40) [134]. При сравнении спектров до и после экстракции можно наблюдать сдвиг полосы валентных колебаний связи С–О в ЦГЛ (1067 см⁻¹) в более низкочастотную область (до 1058 см⁻¹) за счет более равномерного перераспределения электронного облака из-за образования водородных связей. Полоса при 1024 см⁻¹, по-видимому, соответствующая валентному колебанию связи Р–О–С ТБФ, уширяется в спектре фосфорнокислого экстракта из-за наложения колебаний Р–О–С и Р–О–Н. Полоса при 1272 см⁻¹ приписывается валентному колебанию связи Р=О ТБФ. Пик при 1272 см⁻¹ сместился в сторону более низких частот при 1253 см⁻¹, что указывает на образование

водородных связей ($P=O \cdots H$) между атомом кислорода фосфорильной группы молекулы ТБФ и атомом водорода молекулы H_3PO_4 .

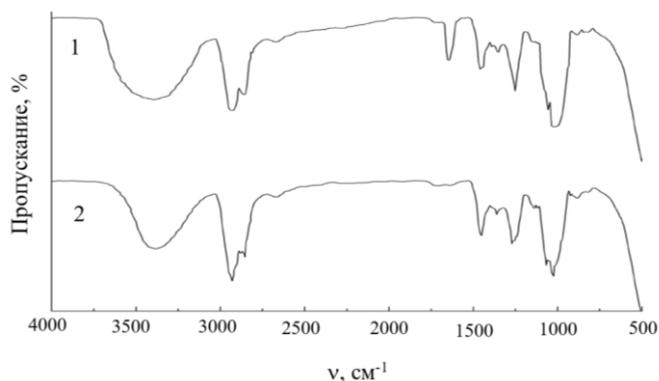


Рис. 40. ИК-спектры исходной смеси 34 мас. % ТБФ в ЦГЛ (2) и экстрагируемого комплекса ТБФ + ЦГЛ – H_3PO_4 (1) [134]

Кроме того, отмечается появление в спектре экстракта полос при 1647 см^{-1} , соответствующих деформационным колебаниям связи $O-H$, связанных с образованием в органической фазе определенного количества связей $O-H$ за счет извлечения H_2O . Более того, валентное колебание связи $O-H$ при 3380 см^{-1} в ЦГЛ смещено в сторону более высокой частоты при 3395 см^{-1} , а полоса уширяется. На основе описанных признаков сделан вывод о протекании экстракции по гидратно-сольватному механизму.

Следует отметить, что общий вид ИК-спектра смешанного экстрагента, содержащего спирт и ТБФ, и изначально имеющего полосы группы $P=O$ (1024 и 1272 см^{-1}) имеет внешнее сходство со спектрами фосфорнокислых экстрактов ВЖС, полученными в работах [60, 144] (рис. 36), что может свидетельствовать о возможности образования эфирной связи в процессе экстракции H_3PO_4 смесями на основе ВЖС.

Изучение стабильности экстрагента в пределах 10 циклов экстракции – реэкстракции из 7 моль/л H_3PO_4 (экстракция при комнатной температуре, реэкстракция при $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $O:V = 1:1$) не обнаружило заметных изменений экстракционных свойств смеси 34 мас. % ТБФ в ЦГЛ [134].

Несмотря на спорные эксплуатационные физико-химические характеристики, до сих пор не теряют актуальности более традиционные экстракционные смеси для очистки ЭФК на основе ИПЭ. В частности, в одной из последних работ [164] изучалась возможность применения для экстракции H_3PO_4 растворов ВЖС нормального строения C_4-C_8 , предпочтительно 1-бутанола, в изопропиловом эфире для очистки ЭФК, полученной по солянокислотной схеме из низкосортного фосфатного сырья и содержащей ≤ 3 моль/л H_3PO_4 . Несмотря на достаточно низкие температуры вспышки компонентов экстрагента, он отличается высокой селективностью, экстракционной способностью и емкостью по H_3PO_4 , а также низкой вязкостью [130, 148, 175]. В то же время имеется богатый опыт промышленной эксплуатации экстрагента на основе ИПЭ для очистки ЭФК (т. н. IMI-процесс) [129].

Установлено, что при экстракции 50 % бутанолом в ИПЭ с увеличением $O:V$ от 1:1 до 5:1 возрастает эффективность очистки H_3PO_4 от примесей Cl^- и Ca^{2+} , поскольку коэффициенты распределения кислоты заметно увеличиваются, а примесей — в меньшей степени. При более высоких соотношениях $O:V$ наблюдается образование эмульсии. Повышение температуры негативно влияет на экстракцию кислоты, процесс экзотермический $\Delta H = -16.41 \text{ кДж/моль}$, поэтому экстракцию

рекомендовано проводить без подвода тепла. Разбавление спирта ИПЭ более 50 об. % несколько снижает степень извлечения H_3PO_4 (с ~60 до 40 %), одновременно снижая вязкость экстрагента и соэкстракцию примеси CaCl_2 . Отмечено, что для водной реэкстракции кислоты из смешанного экстрагента предпочтительна повышенная температура (30 °С). Увеличение температуры мало влияет на извлечение из экстракта H_3PO_4 , но заметно увеличивает реэкстракцию кальция.

Таким образом, смеси на основе ВЖС являются перспективными для применения в экстракционной технологии фосфорной кислоты.

Для расчетов процессов экстракции H_3PO_4 удобно использовать треугольные фазовые диаграммы равновесия, которые достаточно широко представлены в литературе [74, 129].

На рисунке 41 приведены диаграммы для типичных промышленных растворителей, нашедших применение для экстракционной очистки ЭФК, включая ИАС. Ниже представлены диаграммы для одноатомных ВЖС $\text{C}_4\text{--C}_{11}$ различного строения (рис. 42–49).

Данные диаграммы также могут быть использованы для псевдотройных систем, когда один из компонентов (например, экстрагент) представляет собой гомогенную смесь. В частности, в литературе имеются данные для раствора циклогексилового спирта в керосине, а также для синергетических смесей ТБФ с ОКЛ1 и ЦГЛ (рис. 50–52) [132, 134, 163].

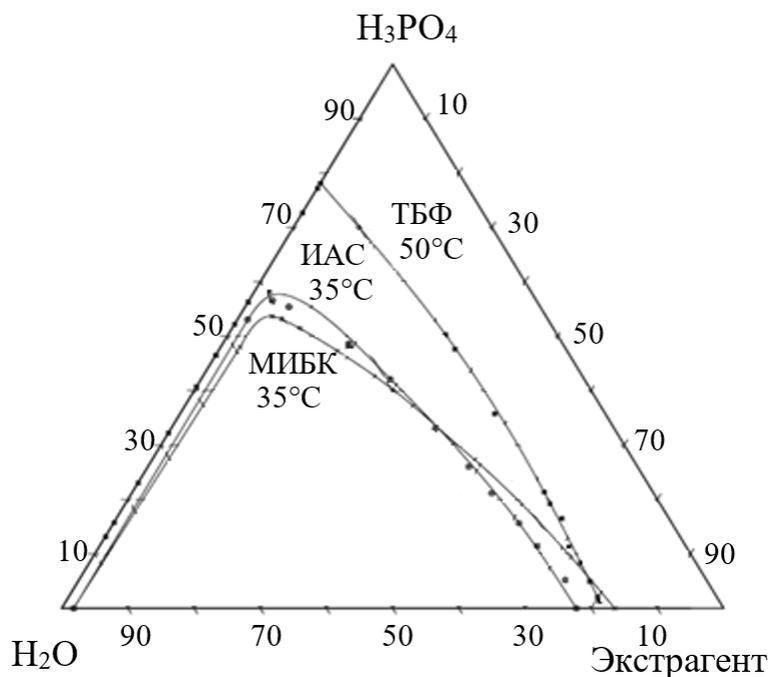


Рис. 41. Фазовая диаграмма для систем «МИБК, ИАС и «ТБФ – H_3PO_4 – H_2O » при температурах 35°С и 50°С [129]

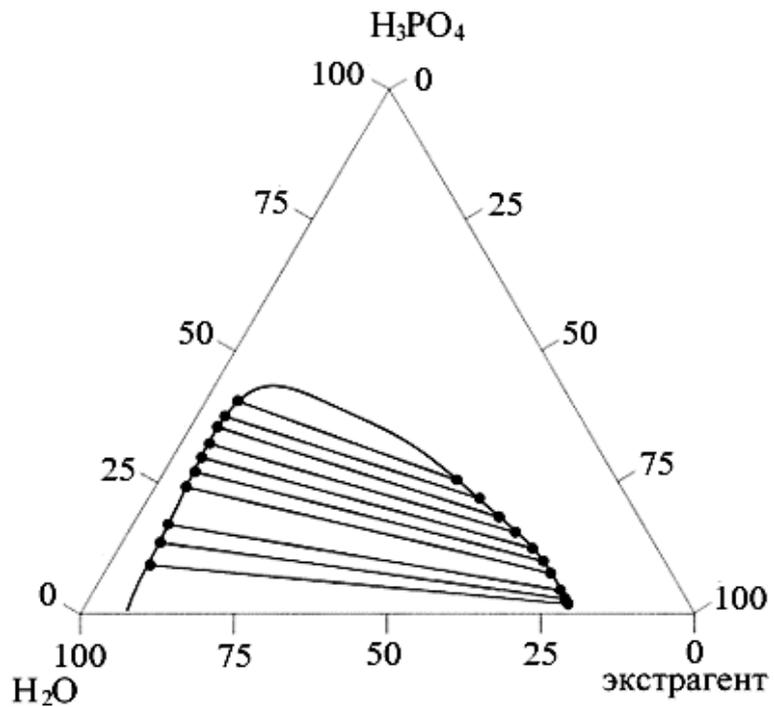


Рис. 42. Фазовая диаграмма для системы «1-бутанол – H_3PO_4 – H_2O » при 25 °С [176]

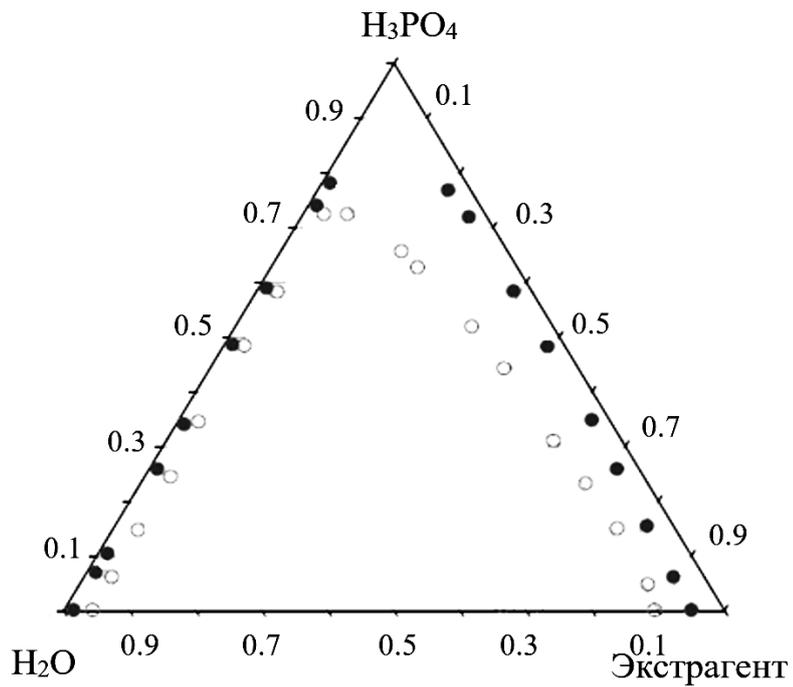


Рис. 43. Фазовая диаграмма для систем «2-пентанол – H_3PO_4 – H_2O » (○) и «4-метил-2-пентанол – H_3PO_4 – H_2O » (●) при 25 °С [177]

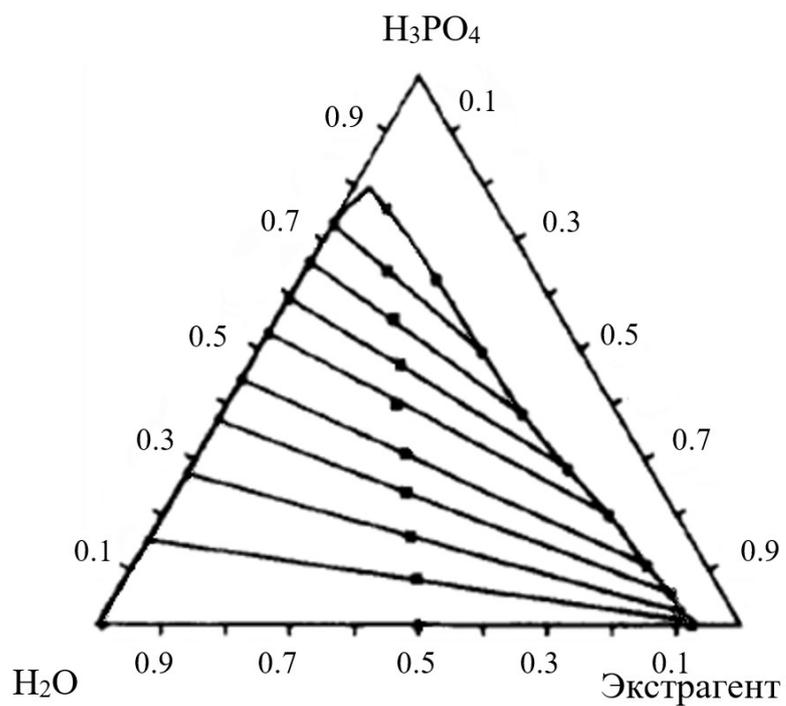


Рис. 44. Фазовая диаграмма для системы «гексанол – H_3PO_4 – H_2O » при 25 °С [178]

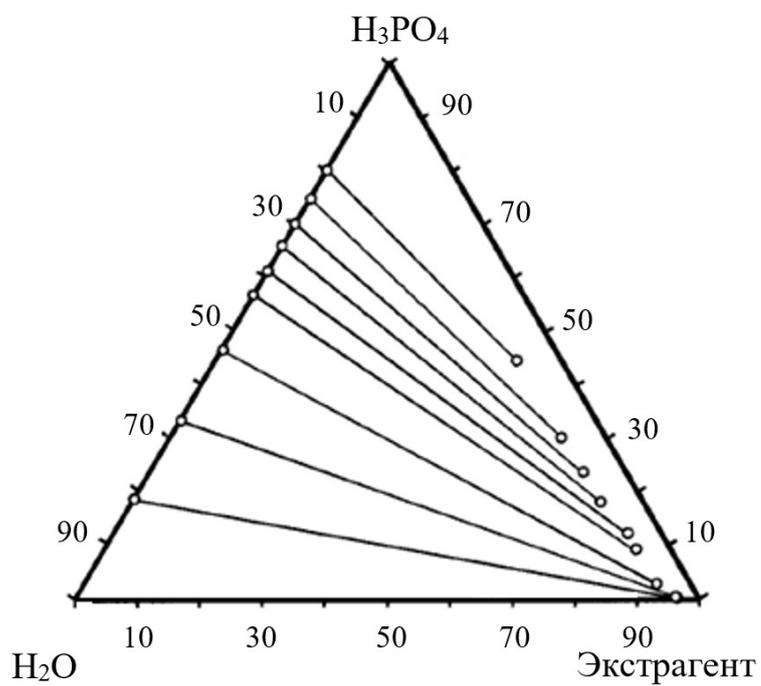


Рис. 45. Фазовая диаграмма для системы «2ЭГ – H_3PO_4 – H_2O » при 25 °С [179]

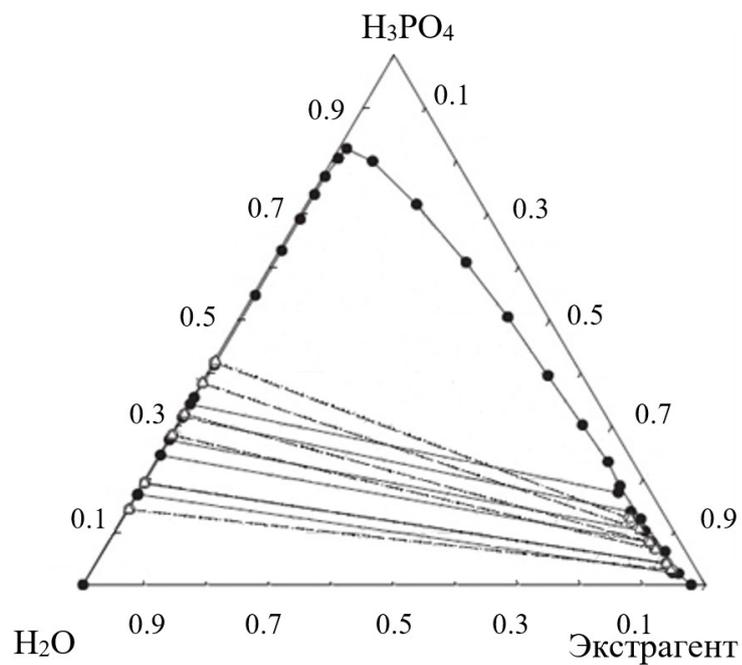


Рис. 46. Фазовая диаграмма для системы «ОКЛ1 – H_3PO_4 – H_2O » при 25 °С [180]

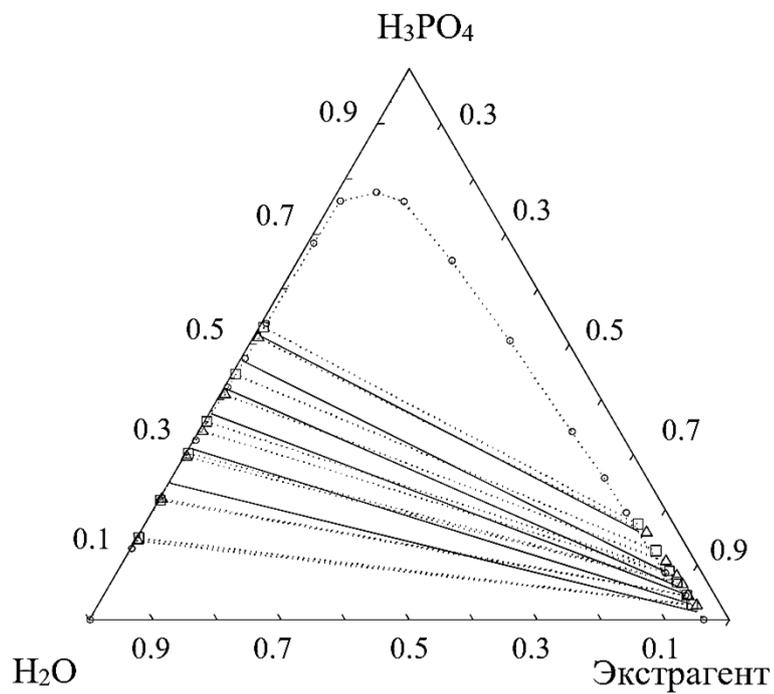


Рис. 47. Фазовая диаграмма для системы «1-нонанол – H_3PO_4 – H_2O » при 25 °С [181]

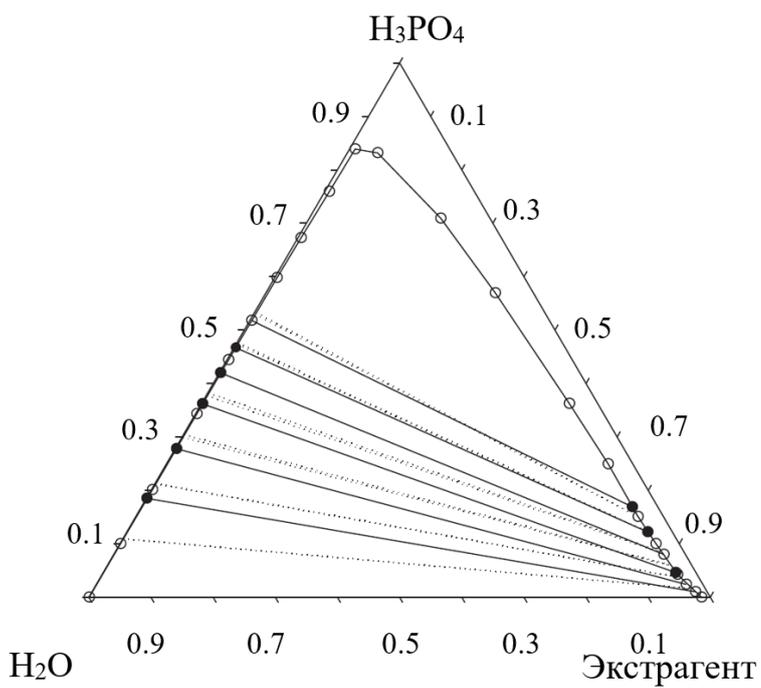


Рис. 48. Фазовая диаграмма для системы «1-деканол – H_3PO_4 – H_2O » при 30 °С [182]

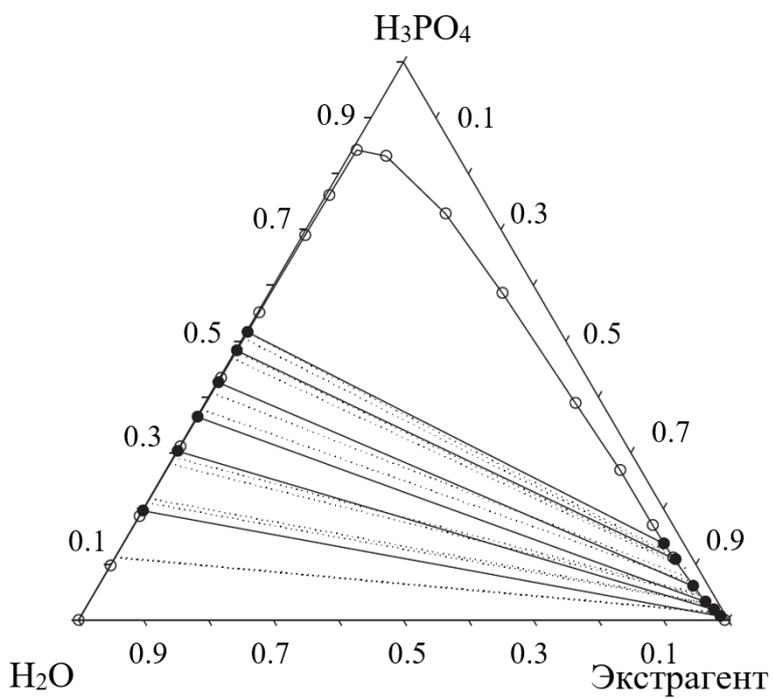


Рис. 49. Фазовая диаграмма для системы «1-додеканол – H_3PO_4 – H_2O » при 30 °С [182]

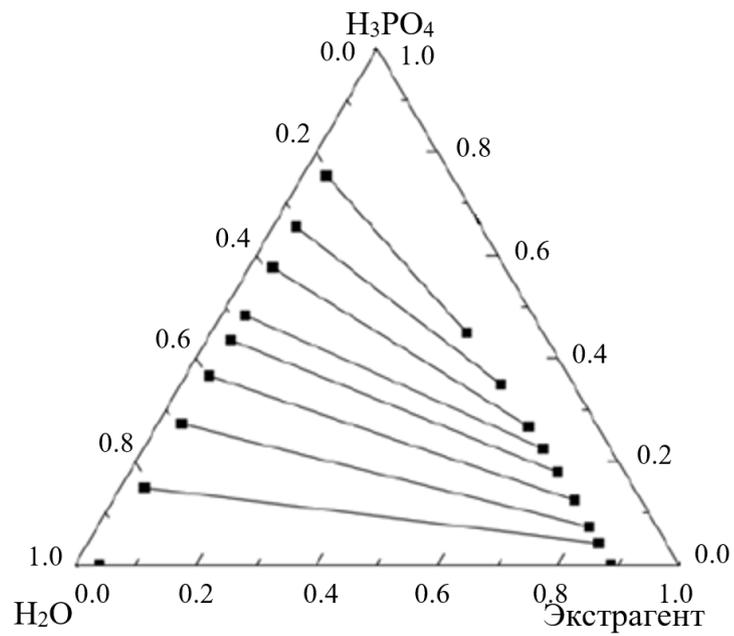


Рис. 50. Фазовая диаграмма для системы «экстрагент (75 мас. % ЦГЛ в керосине)- H_3PO_4 - H_2O » при $40^\circ C$ [163]

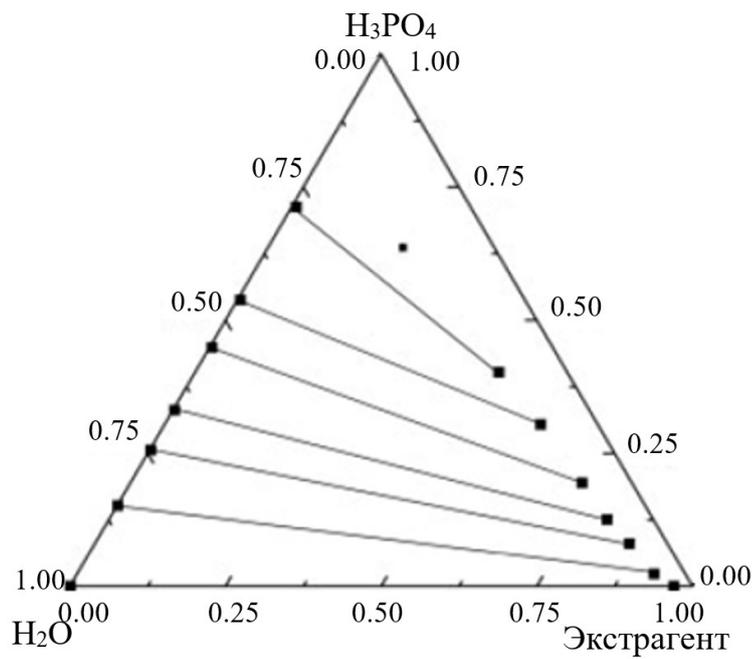


Рис. 51. Фазовая диаграмма для системы «экстрагент (20 мас. % ТБФ в ОКЛ1) – H_3PO_4 – H_2O » при $40^\circ C$ [132]

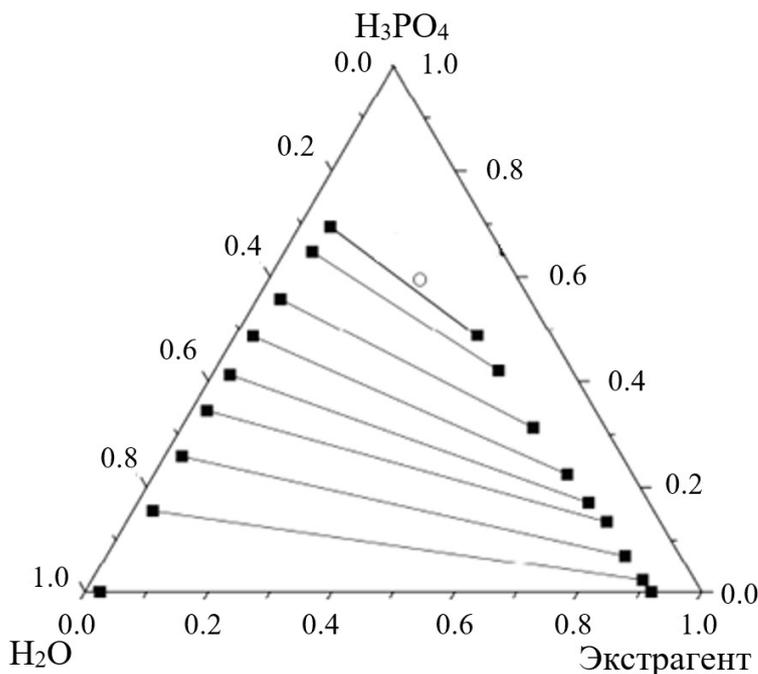


Рис. 52. Фазовая диаграмма для системы «экстрагент (34 мас. % ТБФ в ЦГЛ) – H_3PO_4 – H_2O » при 25 °С [134]

Как видно из диаграмм, все рассмотренные системы имеют широкие области как взаимной растворимости, что обеспечивает достаточно высокие концентрации H_3PO_4 в экстрактах, так и расслаивания. Выбор параметров процесса проведения экстракционной очистки ЭФК зависит от многих факторов (примесного состава ЭФК, вида и состава экстрагента и др.) и определяется, как правило, в индивидуальном порядке.

Опыт и перспективы применения экстракции H_3PO_4 ВЖС и смесями на их основе

На сегодняшний день разработано и запатентовано большое количество экстракционных технологий с применением ВЖС и смесей на их основе для очистки ЭФК и фосфорной кислоты технического качества [129].

Например, ряд способов очистки ЭФК от примесей экстракцией ВЖС C_3 – C_8 запатентован иностранными авторами в [135–142]. В частности, в патенте [135] описан способ очистки «зеленой» ЭФК, полученной выщелачиванием фосфатного сырья серной кислотой, с жидкостной экстракцией H_3PO_4 реагентом на основе амиловых спиртов (сивушным маслом). В патентах [135, 138] предложено два пути реэкстракции H_3PO_4 из фазы спирта: контактом с водой либо разбавлением экстракта углеводородным разбавителем (бензолом). В более поздних патентах этих авторов [136–138] состав экстрагентов, пригодных для извлечения H_3PO_4 , был расширен до ВЖС C_4 – C_8 и их смесей со сложными эфирами, предпочтительным указано применение 1-бутанола [137], ИАС [135] или смеси 20–80 мас. % ИАС с его сложным эфиром [136].

В патенте [139] экстракцию кислоты предложено проводить непосредственно из пульпы в противоточном режиме с извлечением H_3PO_4 подходящим экстрагентом, в том числе ВЖС C_3 – C_8 , предпочтительно 1-бутанолом. Указано, что экстракция

селективна по отношению к основным примесям, содержащимся в фосфатном сырье; кроме того, после удаления H_3PO_4 из пульпы улучшается фильтрация суспензии гипса. При варьировании соотношения фаз на стадии водной реэкстракции может быть получена очищенная 70–72 мас. % фосфорная кислота пищевого качества. Водный реэкстракт может быть очищен от примеси 1-бутанола экстракцией подходящим для этого углеводородным растворителем, например, бензолом. При этом для регенерации спирта необходима стадия дистилляции. Кроме того, путем замены реэкстрагента (на гидроксид или аммиак) из экстракта напрямую могут быть получены другие товарные соли. Также экстракт, содержащий H_3PO_4 , может быть использован для производства алкилфосфатов.

В патенте [141] для повышения эффективности экстракции ЭФК, полученную по сернокислотной схеме, предварительно концентрируют до содержания $H_3PO_4 > 50$ мас. % по P_2O_5 . В качестве экстрагента рекомендованы ВЖС C_6-C_8 (1-гексанол, ОКЛ1, 2ЭГ или их смеси, предпочтительно 1-гептанол). Экстракцию и реэкстракцию ведут в противоточном режиме на 2–4 ступенях в условиях избытка органической фазы и при поддержании ее в качестве непрерывной на всех ступенях, кроме последней ступени водной реэкстракции (для улучшения кинетики расслаивания фаз). Для этих же целей реэкстракция может проводиться при повышенных температурах (предпочтительно 50 °С). После водной реэкстракции отмытую органическую фазу возвращают на стадию экстракции. Часть рафината упаривают до нужной кислотности (54 мас. % по P_2O_5) и объединяют с исходным раствором. Обратный экстрагент, при накоплении в нем 15 % органических примесей, периодически выводят на регенерацию путем промывки щелочным раствором или методом дистилляции. По данному способу заявлена очистка от железа, алюминия, магния и фтора.

В патентах [130, 175] для выделения особо чистой H_3PO_4 из кислоты технического качества и ниже использован т. н. отрицательный температурный градиент, характерный для экстракции кислоты диалкил эфирами с углеводородными радикалами C_2-C_5 (например, ИПЭ), а также и их смесями с алифатическими спиртами C_3-C_8 (1-бутанол, 1-гексанол, ОКЛ1 и др.). Согласно патенту [130], введение 5–25 мас. % ВЖС в эфир повышает степень извлечения и емкость экстрагента по кислоте, незначительно влияя на его физико-химические свойства (эффект отрицательного температурного градиента). При этом, в отличие от ВЖС, простые эфиры практически не экстрагируют воду, что позволяет получить более концентрированные продукционные растворы очищенной H_3PO_4 при экстракции смесями ВЖС и эфира. Для осуществления способа экстракцию H_3PO_4 смешанным экстрагентом проводят при пониженной температуре, преимущественно от 0 до 18–20 °С, а реэкстракцию малыми объемами воды при повышенной температуре (обычно 30–40 °С, до 80 °С). Отмечено, что данная технологии может быть использована как для очистки ЭФК, так и для выделения особо чистой кислоты из технической без значительной потери качества технической, остающейся в рафинате.

В патенте [142] предложен способ очистки ЭФК от фтора до требований пищевой промышленности (не более 10 ppm) путем промывки экстракта на основе ВЖС C_4-C_8 (например, ИБС) или ТБФ фосфорнокислым раствором, содержащим Al, Fe, Ti или Zr. Рафинат и промраствор могут быть использованы после подкисления H_2SO_4 в обороте. При этом необходим дополнительный этап очистки от сульфатов путем обработки экстракта Са-содержащим раствором.

В патенте [150] описан способ очистки ЭФК, полученной сернокислотным вскрытием сырья, и сконцентрированной до 52–72 % P_2O_5 и модифицированной

введением полифосфатов аммония или щелочных металлов, с последующей экстракцией H_3PO_4 экстрагентом на основе смеси низко- ($\text{C}_1\text{--}\text{C}_3$) и высокомолекулярных ($\text{C}_4\text{--}\text{C}_{12}$) алифатических спиртов. Для получения подготовленной (модифицированной) кислоты 5–25 % исходного раствора ЭФК отводят в трубчатый реактор и обрабатывают аммиаком при нагревании, что обеспечивает переход ортофосфатов в полифосфаты. Далее подготовленную ЭФК смешивают с экстрагентом, содержащим 0.5 части гидрофильного спирта $\text{C}_1\text{--}\text{C}_3$ (предпочтительно метанола), на 4 части гидрофобного спирта $\text{C}_4\text{--}\text{C}_{12}$ (1-гексанола) на одну часть исходного водного раствора. При этом основная часть фосфатов переходит в органическую фазу гидрофобного спирта, а примесей и водорастворимых спиртов — в водную фазу. После разделения фаз низкомолекулярные спирты из рафината отделяют методом дистилляции и возвращают на стадию экстракции. Фосфаты из органической фазы выделяют путем кристаллизации после введения катионов, выбранных из группы: натрий, кальций, калий и аммоний. Далее их отделяют фильтрацией, центрифугированием и сушат. Отмечено, что реэкстракция фосфатов также возможна водой или разбавленной H_3PO_4 на нескольких ступенях реэкстракции. Регенерированный гидрофобный спирт возвращают на стадию экстракции. По данному способу за одну ступень получается выделить от 60 до 80 % фосфатов, подаваемых в систему. Очищенная кислота содержит порядка 500 ppm катионных примесей, около 1 % сульфатов, менее 0.1 % фторида и незначительные количества других катионов.

В патенте [151] расширен состав возможных экстракционных смесей из полностью и частично смешивающихся с водой растворителей, включая одноатомные низко- и высокомолекулярные спирты, кетоны, эфиры различного строения и их смеси. Предложена схема, включающая многоступенчатую экстракцию H_3PO_4 смешанным экстрагентом, представляющим собой смесь алифатических или циклических кетонов, эфиров или ВЖС $\text{C}_4\text{--}\text{C}_8$ с низкипящими растворителями — алифатическими спиртами $\text{C}_1\text{--}\text{C}_3$ или ацетоном. Например, экстракцию проводят смесями ИАС с 10–40 об. % изопропиловым спиртом (ИПС), МИБК с 20–50 об. % ИПС или диизобутилового эфира с 30–50 об. % ИПС при соотношении фаз О:В от 10:1 до 1:1. Согласно описанию, на экстракцию подают ЭФК от сернокислотного разложения фосфорсодержащего сырья, прошедшую предварительную очистку осадительными и сорбционными методами (CaCO_3 , черновым фосфатом, активным кремнием или углем), с содержанием щелочных металлов (Al_2O_3 , MgO и т. п.) 0.1–3 мас. %, которую последовательно смешивают с обратными компонентами экстракционной смеси — сначала с водорастворимым экстрагентом (ИПС со стадии дистилляции), затем с малорастворимым (ИАС после реэкстракции). Далее экстракт промывают раствором фосфатов щелочных металлов (промывной раствор со стадии нейтрализации) для удаления примесей, смешивают с водой (конденсатом выпарного узла) и разгоняют дистилляцией с возвратом низкипящего компонента (ИПС) в оборот. Выделившуюся в процессе в виде водной фазы очищенную H_3PO_4 далее упаривают до необходимой концентрации. Экстракт после дистилляции, содержащий преимущественно ИАС, при необходимости нейтрализуют щелочью до $\text{pH} = 2$, образующийся раствор может быть использован для промывки экстракта. Отмечено, что по данной технологии в зависимости от аппаратного оформления может быть получена как техническая, так и высокочистая фосфорная кислота.

По одному из вариантов переработки фосфатного сырья ЭФК получают вскрытием азотной кислотой. Особенное распространение этот метод получил в западноевропейских странах, которые не располагают ресурсами серного сырья,

необходимыми для промышленного сернокислотного способа переработки фосфатов. Например, французская компания Azote et Produits Chimiques S. A. (APC) предложила процесс получения ЭФК азотнокислотным вскрытием сырья с последующей ее очисткой экстракцией ВЖС (процесс Phorex) [129]. Для экстракции H_3PO_4 из азотнокислой ЭФК могут быть использованы изомеры ВЖС C_5 [183]. Эффективность экстракции H_3PO_4 в присутствии нитратов кальция, магния и соляной кислоты до двух раз выше, чем из бинарных растворов. Причем $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ повышает коэффициенты распределения фосфорной кислоты, а $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и 2–4 % HNO_3 — снижают. Для извлечения H_3PO_4 в присутствии HNO_3 наиболее подходящими являются третичные алифатические спирты, более устойчивые к окислению и деградации в такой среде по сравнению с первичными и вторичными [184, 185]. Согласно способу из патента [184], ЭФК, полученную азотнокислотным способом, предварительно очищают от избытка нитрата кальция и воды путем двухступенчатой кристаллизации при пониженных температурах: при +10–0 °С и 0– -15 °С соответственно. Далее из маточного раствора экстрагируют смесь кислот $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ третичным амиловым спиртом. Для удаления соэкстрагировавшегося $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и части примесей из экстракта проводят его промывку обратным раствором, представляющим собой часть реэкстракта со стадии водной реэкстракции кислот. Основная часть водного реэкстракта, содержащего преимущественно H_3PO_4 с примесью азотной кислоты, может быть использована непосредственно для производства удобрений или при необходимости очищена от HNO_3 повторной экстракцией сложными эфирами (пропил-, бутил- или изоамил ацетатом). Очистку всех водных потоков от растворенного экстрагента проводят методом дистилляции на выходе из экстракционного передела.

Третичный амиловый спирт применялся для экстракции H_3PO_4 с остаточной HNO_3 в аналогичной технологии, разработанной фирмой Турри Оу (Финляндия) [77, 183]. Экстракт промывали нитратом аммония для удаления примеси кальция, затем органику нейтрализовали аммиаком, в результате чего она разделялась на 2 фазы: водную пульпу, содержащую нитрат и фосфат аммония, и практически чистый экстрагент. После отгонки остаточного растворителя из пульпы, упаривания и добавления поташа получали товарный продукт в виде удобрения.

Высокомолекулярные жирные спирты эффективны для выделения H_3PO_4 в присутствии HCl . В работе [170] изучена экстракция фосфорной и соляной кислот ВЖС C_4 – C_6 как из индивидуальных растворов, так и из смеси кислот. Отмечено, что при экстракции 1-бутанолом коэффициент разделения соляной и фосфорной кислот заметно возрастает с повышением температуры до 60 °С, хотя при этом значения коэффициентов распределения обеих кислот с ростом температуры несколько снижаются. Установлено высаливающее действие кислот друг на друга, коэффициенты распределения HCl и H_3PO_4 при экстракции из смешанного раствора выше, чем при экстракции из растворов индивидуальных кислот.

Разделение смеси H_3PO_4 и HCl экстракцией ВЖС может потребоваться при очистке ЭФК, полученный солянокислотным способом. Подобные технологии актуальны для стран с недостатком природных источников серы, но дешевыми источниками хлоридов (например, Мертвым морем в Израиле), где она и была впервые предложена Israel Mining Industries в 50-х гг. XX в. [77]. В отличие от сернокислотной технологии, при вскрытии фосфатного сырья HCl образуется ЭФК, содержащая значительные количества хорошо растворимого CaCl_2 , который, как известно, является эффективным высаливателем при экстракции минеральных кислот.

Особенности проведения процесса запатентованы в [149, 186, 187], где ВЖС С₄–С₆ (1-бутанол, 1-пентанол и ИАС), в числе других реагентов (алифатических кетонов, триалкилфосфатов), рекомендованы в качестве селективных экстрагентов для получения очищенной Н₃Р₀₄ из ЭФК от солянокислотного или соляно-сернокислотного выщелачивания фосфатного сырья. Отмечено, что использование смешанного соляно-сернокислого раствора для вскрытия фосфатного сырья позволяет получать более концентрированные экстракты по сравнению с чисто солянокислотным выщелачиванием за счет лимитированного содержания СаС₂. Последнее увеличивает растворимость фосфатов и, соответственно, концентрацию Н₃Р₀₄ в спиртовых экстрактах, позволяя получить более концентрированную товарную кислоту при реэкстракции водой.

Недостатком солянокислотного варианта получения фосфорной кислоты с применением жидкостной экстракции ВЖС является заметная соэкстракция хлорида кальция в таких условиях. В патенте [140] предложен способ снижения содержания СаС₂ в производственных растворах. В качестве экстрагента рекомендованы 15–25 об. % ВЖС С₄–С₈ (преимущественно бутанолы и пентанолы) в углеводородном разбавителе (например, гептане и т. п.). Экстракцию ведут в противоточном режиме в условиях избытка органической фазы при О:В = (3–5):1 на 7–9 ступенях. Для удаления СаС₂ экстракт промывают оборотным раствором, содержащим Н₃Р₀₄ (частью реэкстракта), при О:В = (5–7):1 на 2–9 ступенях, реэкстракцию водой проводят при О:В = (3–5):1 на 7–14 ступенях. Для интенсификации извлечения Н₃Р₀₄ исходный раствор подкисляют концентрированной НС₁, которая преимущественно удаляется на стадии промывки. Промывной раствор возвращают на стадию экстракции. Очистку от соэкстрагировавшихся примесей фтористых соединений и кремния, согласно работе [183], проводят солями натрия или калия. Растворенный экстрагент и остаточную НС₁ из водного реэкстракта удаляют дистилляцией. В результате может быть получена очищенная от основных примесей кислота, содержащая до 80 % Н₃Р₀₄ (58 % Р₂О₅).

Процесс [187], в котором для экстракции Н₃Р₀₄ использован ИАС, дополнительно содержащий соляную кислоту, может быть использован для очистки ЭФК, полученной вскрытием фосфатного сырья как соляной, так и серной кислотами, а также их смесями. Согласно патенту, сырую ЭФК, содержащую ~30 % Р₂О₅ и избыточную Н₂SO₄/НС₁, нейтрализуют Са-содержащим материалом (СаО, Са₂СО₃, Са₃(Р₀₄)₂, циклонной фракцией фосфатной руды) до содержания монокальцийфосфата 0.4–5.5 мас. % СаО, в результате чего происходит соосаждение органических примесей, что предупреждает образование третьей фазы на стадии экстракции. Кроме того, присутствие Са²⁺ в водной фазе улучшает экстракцию Н₃Р₀₄, и снижает соэкстракцию примесей, например, сульфата и ванадия. Для экстракции фосфорной кислоты используют подходящий экстрагент, предпочтительно ИАС, содержащий НС₁, в количестве, достаточном для перевода монокальцийфосфата в Н₃Р₀₄. После промывки экстракта очищенной фосфорной кислотой, водной реэкстракции, дополнительной очистки и упаривания может быть получена очищенная от основных примесей Н₃Р₀₄.

Ряд технологических решений, приведенных в описанных патентах, на протяжении ряда лет эксплуатировался на промышленных установках фосфатного производства. В частности, на заводах в Израиле и Индии для экстракционной очистки ЭФК использовалась экстракционная технология с применением ИАС в качестве экстрагента (модифицированный ІМІ-процесс) [129]. Известно, что Naifa Chemicals в 1993 г. открывала новый завод в Израиле мощностью 32 тыс. т Р₂О₅ фосфорной кислоты пищевого качества и 25 тыс. т фосфатных солей (эквивалентно 12 тыс. т Р₂О₅) по экстракционной технологии

с применением ИАС в качестве экстрагента. Имеются данные о производствах, подобных ИМІ-процессу, в Японии (Toyo Soda), Германии (Hoechst) и Китае (Guizhou Hongfu Industry and Commerce Development Corporation Ltd) [129, 188]. Завод по очистке фосфорной кислоты на ИПС (Chemische Fabrik Budenheim, CFB) в 1970-х гг. на протяжении ряда лет работал в Германии (т. н. «процесс Буденгейма»). В конце 1990-х гг. был запущен аналогичный проект в Марокко (Prayon technology PWA plant) [129]. Поскольку низкомолекулярный спирт способен смешиваться с H_3PO_4 в любых пропорциях, для выделения водной фазы в систему необходимо вводить каустическую соду. Выделение H_3PO_4 из экстракта обеспечивалось путем отгонки органической фазы с водяным паром [129].

Следует отметить, что несмотря на достаточно спорные для применения в процессах жидкостной экстракции физико-химические характеристики одноатомных ВЖС, содержащих 4–5 атомов углерода, — пожароопасность из-за низкой температуры вспышки, относительно высокую растворимость в водных растворах и т. п., — их использование в производстве было оправдано для своего времени, поскольку большинство альтернативных растворителей, используемых на тот момент в технологии ЭФК (например, МИБК или изобутиловый эфир), были не менее пожароопасны и растворимы [129], а техника безопасности на подобных установках достаточно проработана.

Тем не менее в последние годы все больше внимания при разработке экстракционных схем очистки ЭФК стало уделяться изучению возможности экстракции H_3PO_4 более высокомолекулярными ВЖС [60, 143, 144, 147, 163, 171, 172, 189], и также смесями экстрагентов [131–134, 164], обладающими лучшими гидродинамическими характеристиками по сравнению с индивидуальными растворителями, а также и иногда проявляющими синергетические свойства [131].

Авторами работ [147, 189] в качестве экстрагента фосфорной кислоты из промышленных образцов ЭФК (General Fertilizer Company GFC Homs, Сирия), содержащей (мас. %): 36.5 P_2O_5 , 1.21 F и (в г/л): 0.055 U, 16 Fe, среди ВЖС C_4 – C_7 нормального строения был выбран 1-гептанол как менее растворимый в водной фазе и более химически устойчивый изомер, обладающий хорошими гидродинамическими свойствами (время расслаивания фаз не превышает 2.5 мин). Установлено, что увеличение соотношения О:В с 1:1 до 4:1 не только увеличивает степень извлечения H_3PO_4 из промышленной ЭФК, содержащей 36.5 мас. % P_2O_5 , но и улучшает расслаивание фаз. Изучение распределения примесей при экстракции 1-гептанолом из промышленного образца ЭФК показало небольшую коэкстракцию железа (~25 %), фтора (~18 %) и незначительную урана (~1 %) при О:В = 4:1. Коэффициенты распределения тяжелых металлов также не велики, и составили 0.12, 0.11 и 0.08 для меди, кадмия и цинка соответственно (О:В = 5:1). Реэкстракция H_3PO_4 водой из фазы 1-гептанола отличается быстрой кинетикой (<5 мин) и хорошими гидродинамическими показателями (расслаивание <1 мин), степень реэкстракции при этом превышает 85 % за одну ступень (О:В = 2:1). При повышении температуры с 15 до 50 °С наблюдалось некоторое снижение степени извлечения кислоты из экстракта, и процесс рекомендовано проводить без дополнительного подвода тепла [172].

В ИХТРЭМС КНЦ РАН разработана экстракционная технология очистки ЭФК с применением в качестве экстрагента изомеров октилового спирта — ОКЛІ и 2ЭГ [60, 143]. В укрупненных лабораторных испытаниях 2ЭГ был опробован для извлечения H_3PO_4 из ЭФК сернокислотного разложения хибинского апатитового

концентрата, содержащей (в г/л): H_3PO_4 1223; SO_4^{2-} 8.25; F⁻ 2.3; Ca 3.71; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 5.81; Al 2.75; Ti 2.78; As 0.74, производства ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» (Россия). Процесс вели в противоточном режиме на лабораторном каскаде экстракторов смесительно-отстойного типа конструкции и производства ИХТРЭМС КНЦ РАН (рис. 18). Для экстракции (О:В = 4:1) и реэкстракции (О:В = 5:1) было задействовано по 4 ступени каскада, для промывки перед реэкстракцией (О:В = 10:1) — 3 ступени. Промывку экстракта проводили частью полученного в реэкстракте очищенного раствора H_3PO_4 . В результате испытаний через каскад было пропущено около 10 л ЭФК, анализ рабочих растворов после выхода каскада на режим представлен в табл. 40.

Таблица 40

Состав растворов лабораторного экстракционного каскада непрерывного действия и коэффициент концентрирования S_k [60]

Раствор	Состав растворов на операции, в г/л								
	H_3PO_4	Ca	Fe	Al	As	Ti	F ⁻	SO_4^{2-}	S_k
Исходная ЭФК	1222.70	3.71	5.81	2.75	1.74	2.78	2.30	8.25	46.4
Рафинат	453.48	7.42	11.62	5.50	0.74	3.87	2.80	10.25	10.8
Промраствор	1018.10	2.01	3.35	1.27	0.66	2.72	3.10	11.94	39.1
Реэкстракт	785.36	0.047	0.16	0.13	0.50	0.46	0.39	0.29	344.5

Как видно из таблицы, в результате непрерывного процесса экстракции кислоты на лабораторном каскаде содержание примесей в ней снизилось почти в 7 раз. При использовании дополнительной операции отстаивания экстракта и реэкстракта это значение может быть увеличено. В рафинате за счет уменьшения объема и концентрирования примесей произошло увеличение их содержания по отношению к кислоте в ~2.5 раза.

Также были проведены лабораторные испытания экстракционной очистки технической фосфорной кислоты производства ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» с применением в качестве экстрагента ОКЛ1.

Процесс вели при тех же значениях О:В, но для экстракции использовали 5 ступеней каскада, 3 — для промывки и 2 — для реэкстракции, промывные воды возвращали на стадию экстракции. Анализ рабочих растворов после выхода каскада на режим представлен в табл. 41.

Таблица 41

Состав растворов лабораторного экстракционного каскада непрерывного действия [60]

Раствор	Состав растворов на операции, в г/л							
	H_3PO_4	Ca	Fe	Al	Mg	Mn	Pb	Zn
Исходная ФК	1153.36	0.41	0.37	0.09	0.072	0.011	0.001	0.002
Рафинат	423.59	1.0	0.71	0.16	0.22	0.027	0.001	0.006
Промраствор	963.74	0.18	0.27	0.05	0.029	0.005	0.001	0.004
Реэкстракт I О:В = 3:1	681.0	$0.3 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$0.1 \cdot 10^{-3}$	$0.1 \cdot 10^{-3}$	$>10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$0.1 \cdot 10^{-3}$
Реэкстракт II О:В = 4.8:1	777.09	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$0.4 \cdot 10^{-3}$	$0.2 \cdot 10^{-3}$	$>10^{-4}$	$0.1 \cdot 10^{-3}$	$0.2 \cdot 10^{-3}$

Результаты испытаний в непрерывном режиме на экстракционном каскаде показали принципиальную возможность получения фосфорной кислоты высокой

степени чистоты с содержанием основных примесей на уровне $1 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-3}$ мас. % при применении октилового спирта в качестве экстрагента.

На основании разработанной ИХТРЭМС КНЦ РАН экстракционной схемы очистки фосфорнокислых растворов, включающей экстракцию H_3PO_4 ВЖС C_8 , очистку реэкстракта от органических примесей сорбцией на кокосовых углях и упаривание, на предприятии «СигмаТек» в Московской области была создана и некоторое время эксплуатировалась опытно-промышленная установка по получению очищенной фосфорной кислоты из ЭФК с применением 2ЭГ в качестве экстрагента [60].

Авторами публикаций [172, 173] в рамках разработки технология очистки ЭФК Abu-Zaabal Co., (Каир, Египет), содержащей (мас. %): 44.0 P_2O_5 , 2.6 Fe, 0.7 F, 0.0012 Cu, 0.001 Cd, изучалась экстракция H_3PO_4 ВЖС C_4 – C_8 и смесью ТБФ/1-бутанол. Экстракцию проводили после предварительной очистки исходной ЭФК (обработка бентонитом и осаждение железа и фосфора) до содержания примесей (%): 1.01 Fe, 0.05 F, 0.186 Mn, 0.06 Zn и 9.2 моль/л H_3PO_4 . Экстракционная способность опробованных экстрагентов возрастает в ряду: 1-бутанол < 1-гексанол < ТБФ/1-бутанол < ОКЛ1, степень водной реэкстракции увеличивается в том же порядке. Таким образом, наиболее эффективным и селективным экстрагентом является ОКЛ1 и его смесь с ТБФ.

За 3 ступени экстракции в противоточном режиме достигалось извлечение ~90 % H_3PO_4 из ЭФК при О:В = 1:1 для 1-бутанола (86 %), при О:В = 3:1 — для 1-гексанола (93 %) и при О:В = 5:1 — для ОКЛ1 (87 %). Показана возможность удаления основного количества примесей из экстракта путем промывки достаточно концентрированными растворами H_3PO_4 (например, 7.61 моль/л для ОКЛ1). Последующая водная реэкстракция наиболее эффективна при О:В = 2:1. По содержанию примесей самые чистые образцы H_3PO_4 получены при экстракции ОКЛ1 и его смесью с ТБФ (при сравнении с полученными для остальных спиртов и литературными данными для ТБФ и ТОА (табл. 42)).

Таблица 42

Примесный состав растворов экстракционной переработки ЭФК различными ВЖС и смесью ВЖС и ТБФ [172]

Тип раствора	Экстрагент	Содержание примесей, ppm					
		Fe	F	Cu	Cd	Zn	Mn
Исх. ЭФК	Нет	40560.0	11230.0	18.6	15.0	620.0	1860.0
ЭФК очищенная	Нет	10140.0	499.2	18.6	15.0	620.0	1860.0
Реэкстракты	1-бутанол	525.0	100.0	Н/о	0.05	25.8	2.34
	1-гексанол	80.0	20.0	Н/о	Н/о	1.0	Н/о
	1-октанол	10.0	10.0	Н/о	Н/о	Н/о	0.023
	1-бутанол + ТБФ	12.0	8.0	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о
	ТБФ	435.0	90.0	3.0	0.5	50.0	70.3
	ТОА	600.0	100.0	10.0	10.0	250.0	425.0

В работе [163] изучена экстракция H_3PO_4 экстрагентом на основе ВЖС циклического строения (ЦГЛ) из промышленной ЭФК Furui Chemical Plant (Yunnan, Китай), полученной по сернокислотной технологии, состава (мас. %): 64.52 H_3PO_4 , 3.74 SO_4^{2-} , 0.34 F⁻, 0.86 Mg^{2+} , 0.62 Al^{3+} , 0.36 Fe^{3+} , 0.04 Zn^{2+} . За счет циклического строения углеводородного радикала ЦГЛ является более химически стабильным по сравнению с ациклическими изомерами. Основные физико-химические закономерности экстракции H_3PO_4 для ЦГЛ сохраняются.

С ростом кислотности водной фазы и отношения О:В экстракция H_3PO_4 заметно возрастает. С ростом температуры, как было описано выше, экстракция кислоты несколько снижается, а примесей Fe и SO_4^{2-} возрастает, поэтому процесс целесообразно проводить без подвода тепла.

Установлено, что за 3 ступени противоточной экстракции 75 мас. % ЦГЛ в керосине при О:В = 4:1 достигается извлечение 90.2 % H_3PO_4 из ЭФК. Последующая водная промывка (О:В = 10:1) и реэкстракция на 3 ступенях в режиме противотока (О:В = 4:1) при 40 °С позволила получить продукционную фосфорную кислоту концентрации 15.76 мас. % P_2O_5 , содержащую примеси (ppm): 23.4 SO_4^{2-} , 8.2 F⁻, 3.0 Fe, 1.8 Mg, 1.2 Al, Zn и Cr ниже предела обнаружения. Содержание сульфата и фтора в продукционном растворе может быть снижено до требований к кислоте пищевой или аналитической чистоты путем осаждения SO_4^{2-} карбонатом бария, фтор удаляется на стадии упаривания кислоты.

Добавка ТБФ к ЦГЛ несколько улучшает его экстракционные и эксплуатационные характеристики [134]. Проведены укрупненные лабораторные испытания экстракционной очистки технической ЭФК Fugui Chemical Plant (Yunnan, Китай, состав см. выше) смесью 34 мас. % ТБФ в ЦГЛ на пульсационном колонном экстракторе тарельчатого типа. Частота вибрации колонны составляла 3 Гц, а амплитуда — 25 мм. Расходы водной и органической фаз — 6 и 30 мл/мин соответственно, температура — 40 °С. Состав полученных экстрактов представлен в табл. 43.

Таблица 43

Состав растворов экстракционной колонны [134]

Раствор	H_3PO_4 , мас. %	SO_4^{2-} , мас. %	F, ppm	Fe ³⁺ , ppm	Al ³⁺ , ppm	Mg ²⁺ , ppm
ЭФК	65.74	3.28	0.334	0.377	0.659	0.732
Экстракт	14.63	0.36	341.0	145.6	186.4	166.4
Промытый экстракт	13.81	0.22	304.7	53.6	98.7	81.6
Реэкстракт	36.15	0.18	225.9	9.5	4.9	2.1

Экстракт промывали 4.2 моль/л H_3PO_4 при О:В = 15:1, реэкстракцию вели водой при О:В = 5:1 при 50 °С. В результате укрупненного эксперимента общее извлечение кислоты H_3PO_4 составило 85.08 %, а содержание металлических примесей снизилось <10 ppm, что свидетельствует о достаточно высокой эффективности разработанного процесса. Содержание сульфата в продукционной кислоте может быть снижено путем осаждения, фосфора — путем отгонки при упаривании кислоты.

Следует отметить, что по данным работ [131, 133] экстракция H_3PO_4 смесями на основе ТБФ с ВЖС из промышленных растворов отличается более медленной кинетикой по сравнению с чистыми спиртами, для установления экстракционного равновесия требуется 15–20 мин. Тем не менее при изучении экстракции смесью ТБФ с ЦГЛ установлена более быстрая кинетика (≤5 мин) [134].

В исследовании [133] изучалась возможность экстракционной очистки смесью ТБФ с 1-бутанолом упаренной ЭФК Polyserve for Fertilizer Company (Каир, Египет), содержащей (мас. %): 43 P_2O_5 , 5.8 SO_4^{2-} , 2.8 Fe_2O_3 , 7.2 CaO, 8.4 MgO, 1.08 Al_2O_3 и 74 ppm U. Максимальные коэффициенты распределения кислоты ($D \sim 1$) были получены при экстракции 50 об. % ТБФ в 1-бутаноле.

Синергетическая экстракционная смесь 60 об. % ТБФ в ИАС [131] была опробована для экстракции кислоты из сирийской ЭФК, содержащей 27 мас. % P_2O_5 ,

и примеси (в г/л): 4.3 SO_4^{2-} , 16.9 F, 0.065 U, 0.004 As, 0.003 Cd, 0.006 Cu. Показано, что для извлечения основной части кислоты из раствора достаточно 4 ступеней экстракции при О:В = 5:1 и температуре 25 °С, и 3 ступеней для водной реэкстракции. Реэкстракцию предпочтительно проводить при повышенной температуре (40 °С), экстракцию — при комнатной. При использовании в качестве экстрагента синергетической смеси 60 об. % ТБФ с ИАС соэкстракция примесей преимущественно снижается по сравнению с чистым ТБФ, что особенно заметно для As и U.

В работе [132] опробована экстракционная смесь ТБФ с ОКЛ1 для извлечения H_3PO_4 из ЭФК Yunnan Changqingshu Chemical Company (Китай), содержащей (мас. %): 32,86 P_2O_5 , 0,39 F, 5,11 SO_4^{2-} , 0,482 Fe, 0,999 Mg, 0,51 Al. На основе изотермы экстракции рассчитано, что из промышленного образца ЭФК (~35 % P_2O_5) основная часть кислоты (91 %) может быть извлечена за 3 ступени противоточной экстракции 20 мас. % ТБФ в ОКЛ1 при О:В = 4:1. Промывка полученного экстракта 10 % P_2O_5 при О:В = 10:1 на 3-х ступенях в противоточном режиме позволяет удалить из экстракта основную часть соэкстрагировавшихся примесей. В результате реэкстракции водой при О:В = 2:1 за 3 ступени была получена очищенная H_3PO_4 , содержащая 4,51 P_2O_5 и менее 10 ppm примесей. После ее концентрирования упариванием может быть получена товарная кислота.

2.2.4. Борная кислота

Экстракция борной кислоты является эффективным и относительно недорогим методом выделения бора из сырья сложного солевого состава (в основном из природных рассолов [8, 10, 190–192]), в том числе для очистки от бора рассолов для получения высокочистого лития [9, 193–196]. Кроме того, экстракция может быть использована для снижения концентрации бора до ПДК в различных сточных водах [197–200] и для концентрирования бора из растворов гидрометаллургической переработки отходов (угольной золы [201] и др.).

В отличие от описанных выше минеральных кислот, для экстракции H_3BO_3 могут быть использованы как одноатомные ВЖС [8, 10, 190, 191, 202–213], так и многоатомные ВЖС — полигидроксоодинения, «полиолы» — в основном двух- и трехосновные спирты [192, 198, 214–219], а также их смеси [9, 197, 215].

Экстракция H_3BO_3 одноатомными ВЖС

В литературе имеются многочисленные данные по экстракции H_3BO_3 алифатическими спиртами различного строения, содержащими от 5 до 12 атомов углерода в цепи [10, 203–213]. Например, авторами работ [210, 220] описана экстракция борной кислоты ИАС из хлоркальциевых водных растворов. Показано, что извлечение борной кислоты зависит от концентрации минеральной кислоты в водной фазе, температуры и вида высаливателей.

В публикации [220] отмечено, что эффективность высаливателя при экстракции H_3BO_3 из водного раствора ИАС зависит как от природы катиона высаливателя, так и от его заряда. При увеличении концентрации солей двухвалентных металлов (MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2) в водной фазе наблюдается повышение коэффициента распределения борной кислоты, а при увеличении концентрации солей одновалентных металлов (KCl , KNO_3) — уменьшение. Повышение извлечения борной кислоты с ростом концентрации хлорида никеля также наблюдали и для 2ЭГ [208]. Кроме того, обнаруживается зависимость влияния высаливателя от температуры: повышение температуры в присутствии хлоридов магния и лития сопровождается

понижением коэффициента распределения H_3BO_3 , а в присутствии хлоридов натрия, калия и цезия — увеличением. При извлечении борной ИАС из кислых растворов коэффициенты распределения возрастают с повышением концентрации минеральной кислоты в водной фазе [220].

Заметная растворимость спиртов C_5 в водной фазе ограничивает возможность их использования для экстракции бора из технологических растворов. Более перспективным представляется использование для этих целей ВЖС более высоких фракций и их смесей.

В работах [211, 221] приводятся результаты лабораторных исследований экстракции борной кислоты из водно-солевых растворов ОКЛ1 и технической смесью алифатических ВЖС C_7-C_9 , выпускавшимися в тот период отечественной химической промышленностью. Эффективность технических алифатических спиртов фракции C_7-C_9 оказалась несколько более высокой, чем ОКЛ1. При экстракции из хлормagneйных растворов с исходным содержанием 2.6 г/л B_2O_3 50 %-м раствором технических спиртов C_7-C_9 в вайт-спирите при $O:B = 3:1$ достигается 80 % извлечение борной кислоты. Резэкстракция из органической фазы водой обеспечивает 95–97 % извлечение бора из экстракта.

Известен способ извлечения соединений бора из слабокислых растворов хлористого кальция, предварительно сконцентрированных до содержания бора 2.5–5.5 моль/л, 2ЭГ в смеси с керосином [210]. Степень извлечения борной кислоты 2ЭГ достигает 85 %. После резэкстракции 5 %-м раствором $NaOH$ и упаривания получают тетраборат натрия.

В работе [203] систематизированы данные по экстракции H_3BO_3 изомерами ВЖС C_6-C_{10} различного строения при pH 1–10 на фоне 0.5 моль/кг $NaCl$ из модельных сточных вод атомной электростанции. Установлено, что тип разбавителя (бензол, хлороформ, гексан или керосин) при концентрациях ВЖС 20–100 об. % мало влияет на коэффициенты распределения H_3BO_3 . Изменение температуры в пределах от 15 до 30 °С при концентрации кислоты в растворе 3–30 г/л и $NaNO_3$ 0–30 г/л практически не влияет на экстракцию борной кислоты ОКЛ1. Максимальная экстракция H_3BO_3 ОКЛ1 наблюдается при $pH \sim 2-4$ (рис. 53), резэкстракция из органической фазы возможна слабощелочными растворами. Экстракционная способность увеличивается в ряду: ОКЛ2 < 1-деканол < ОКЛ1 < 1-гексанол < 2ЭГ.

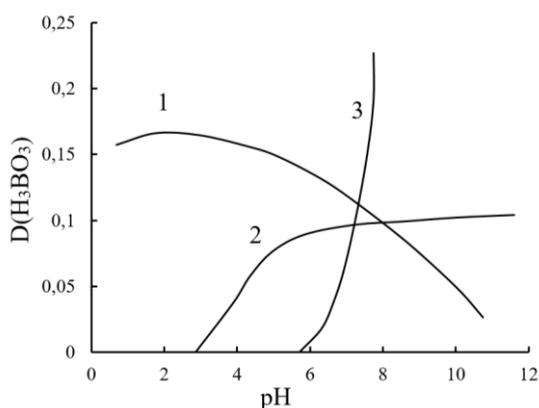


Рис. 53. Влияние pH на экстракцию H_3BO_3 (1) и радионуклидов ^{137}Cs (2) и ^{58}Co (3) ОКЛ1 [203]: $C_{исх.}(H_3BO_3) = 0.5$ моль/л; $C(NaCl) = 0.5$ моль/кг; $O:B = 1:1$; $\tau = 5$ мин

Хлор и микропримеси радиоизотопов практически не извлекаются (радионуклиды до определенных pH — pH < 3 для ^{58}Co и pH < 5 для ^{137}Cs), поэтому изомеры ВЖС C_8 рекомендованы для селективного выделения борной кислоты из радиоактивных отходов [203].

В публикации [204] изучалась экстракция H_3BO_3 ВЖС разветвленного строения. Установлено, что экстракция кислоты улучшается с ростом молекулярной массы спирта (ИБС < ИАС < 2ЭГ) и в присутствии высаливателей (MgCl_2), поэтому 2ЭГ рекомендован для экстракции бора из рассолов получения бишофита.

Анализ данных [10, 203, 207, 219] по влиянию строения ВЖС $\text{C}_8\text{--C}_{10}$ на экстракцию показал, что извлечение H_3BO_3 первичными спиртами разветвленного строения более эффективно в широком диапазоне концентраций кислоты (табл. 44). Однозначной зависимости от длины углеводородной цепи не выявлено.

Таблица 44

Влияние строения ВЖС $\text{C}_8\text{--C}_{10}$ на экстракцию H_3BO_3 из ее разбавленных [203, 207] и концентрированных [219] растворов

Спирт	Коэффициент распределения, $D(\text{H}_3\text{BO}_3)$ при концентрации H_3BO_3		
	0.2 моль/л, pH = 4.5*	0.2 моль/л, pH = 2.0**	5 моль/л
1-гексанол	0.224	–	0.199
ИБС	–	–	0.261
ИАС	–	–	0.202
ОКЛ1	0.168	0.180	0.153
ОКЛ2	0.096	0.095	0.111
2ЭГ	0.367	0.353	0.307
1-деканол	0.155	–	0.170
3,7-диметилоктанол-3	–	0.047	–

* pH_{исх.} = 4.5; C(NaCl) = 0.5 моль/кг; O:B = 1:1; τ = 5 мин.

** pH_{исх.} = 2.0; O:B = 2:1.

В частности, согласно исследованию [207] экстракционная способность спиртов возрастает в ряду: 3,7-диметил-3-октанол < ОКЛ2 < ОКЛ1 < 2ЭГ ≈ 2-бутил-1-октанол.

Увеличение экстракционных свойств в ряду авторы связывают с отдалением разветвлений углеводородной цепи, создающих стерические затруднения, от функциональной ОН-группы спиртов. Так, хуже всего H_3BO_3 извлекают спирты, имеющие стерические затруднения в α-положении (третичный и вторичный, $D_B \leq 0.1$), максимальные коэффициенты распределения достигаются при использовании первичных ВЖС разветвленного строения ($D_B \sim 0.35$). Последнее обусловлено большей электронодонорной способностью разветвленного алкильного заместителя, по сравнению с линейным, что повышает электроотрицательность гидроксильного атома кислорода, облегчает образование и увеличивает устойчивость эфиров борной кислоты [10].

В то же время спирты разветвленного строения характеризуются меньшим уносом воды в органическую фазу (табл. 45), что улучшает расслаивание фаз. Длина углеводородной цепи влияет на экстракционные свойства в меньшей степени. Однако с ростом длины углеводородного радикала увеличивается вязкость и снижается растворимость в водной фазе, поэтому по совокупности физико-химических свойств для извлечения H_3BO_3 из рассолов рекомендованы ВЖС $\text{C}_8\text{--C}_{10}$ разветвленного строения [10].

Таблица 45

Физические свойства некоторых одноосновных ВЖС C₈–C₁₃ [10]

Спирт	Плотность, г/мл	Вязкость (η), мПа·с	Растворимость, в воде, г/л	Унос воды в спирт, об. %
ОКЛ1	0.83	9.90	1.20	0.55
1-деканол	0.83	15.10	0.12	0.53
2ЭГ	0.83	9.80	1.70	0.27
ОКЛ2	0.82	9.80	1.70	0.44
3,5,5-триметил-гексанол-1	0.82	14.20	1.00	0.16
ИДС	0.84	16.30	0.17	0.17
2-пропил-гептанол-1	0.83	16.90	0.17	0.27
Изотридеканол	0.84	40.70	–	0.16

В работе [10] получены данные по влиянию концентрации ИДС в керосине на экстракцию H_3BO_3 из рассола с pH = 4.5 и высоким содержанием магния состава (в г/л): 7.32 В, 5.16 Li⁺, 102.3 Mg²⁺, 1.45 Na⁺, 298.0 Cl⁻, 35.1 SO₄²⁻.

Как видно из рис. 54, с ростом концентрации спирта в экстрагенте его экстракционные свойства заметно возрастают до концентрации ~3 моль/л, далее увеличиваясь незначительно. Вязкость же наоборот довольно резко возрастает после этого предела. Поэтому для экстракции H_3BO_3 из высокомагниевого рассола рекомендованы растворы деканола в керосине, содержащие 2.5 моль/л спирта.

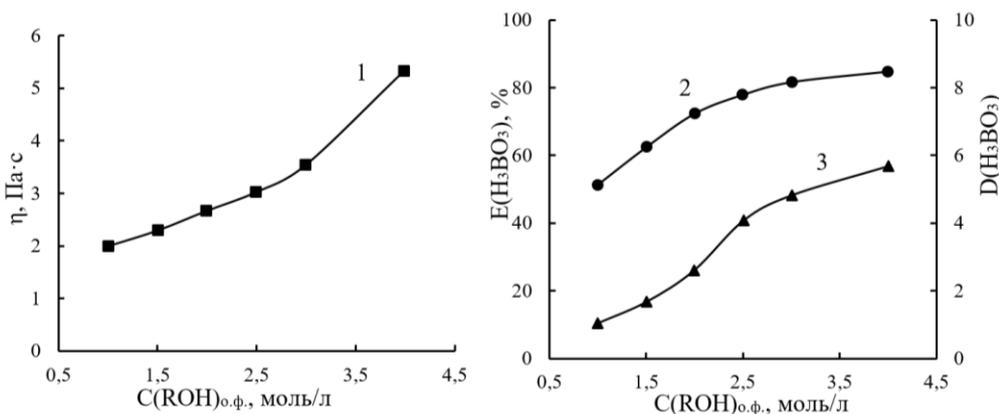


Рис. 54. Влияние концентрации ИДС в керосине на вязкость экстрагента (1), степень извлечения (2) и коэффициент распределения (3) H_3BO_3 из рассола [10]: O:B = 1:1; τ = 15 мин

В работах [8, 207] установлены аналогичные зависимости для ОКЛ1, 2ЭГ и 2-бутил-1-октанола в керосине; их вязкость не превышает 5 мПа·с до концентрации ~50 об. % (~2–3 моль/л), а далее заметно повышается, достигая ~10 и 24 мПа·с для изомеров C₅ и 2-бутил-1-октанола соответственно. В то же время экстракционная способность (например, 2ЭГ) повышается практически линейно только до концентрации 70 об. %, далее даже несколько снижается [8]. Поэтому для улучшения гидродинамических свойств для экстракции H_3BO_3 целесообразно использовать разбавленные алифатические ВЖС.

На рисунке 55 представлены данные по влиянию pH на экстракцию H_3BO_3 при экстракции раствором ИДС в керосине.

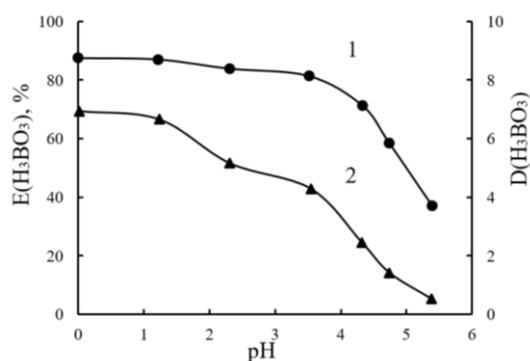


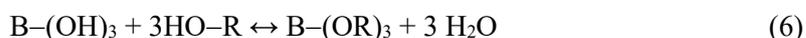
Рис. 55. Влияние кислотности водной фазы на степень извлечения (1) и коэффициенты распределения (2) H_3BO_3 при экстракции 2.5 моль/л ИДС в керосине из рассола [10]: O:V = 1:1; $\tau = 15$ мин

Как видно из рисунка, при достижении $\text{pH} > 3.5$ экстракция резко снижается. Таким образом, наиболее эффективное извлечение борной кислоты ИДС возможно при обеспечении равновесного $\text{pH} \leq 3.5$, т. е. из подкисленных рассолов. Аналогичную зависимость влияния pH на степень извлечения борной кислоты наблюдали и при ее экстракции 2-ЭГ из хлоридного никелевого раствора Кольской ГМК [208].

Механизм экстракции H_3BO_3 ВЖС довольно хорошо изучен [8, 10, 191, 207, 208]. Значения сольватных чисел, полученные методом сдвига равновесия, в работах [8, 191, 207] для ВЖС C_8 – C_{12} разветвленного строения соответствуют примерно от 1:1 до 2:1 и близки к более ранним данным для ВЖС C_4 – C_9 (от 1:1 для 1-бутанола и ИАС до 2:1 для 1-гептанола и 1-нонанола) [204].

В исследовании [203] на основе данных по распределению между H_3BO_3 и растворами 1-гексанола в гексане с учетом полимеризации в органической фазе был получен состав экстрагируемого комплекса, соответствующий соотношению компонентов 1:3 – $\text{V}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$, и одновременно было обнаружено образование H_2O при растворении твердой H_3BO_3 в сухом 1-гексаноле (3 моля H_2O на 1 моль H_3BO_3), на основе чего сделано предположение о высокой вероятности образования эфира $\text{V}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_3$.

В публикациях [10, 191, 204] физическими методами (ИК-спектроскопии, ЯМР) изучен механизм экстракции борной кислоты 2ЭГ и ИДС. Как видно из рис. 56, в ИК-спектре экстракта исчезает полоса поглощения ОН-группы 1-деканола в области 3200 – 3550 см^{-1} и появляются высоко интенсивные полосы при 1416 см^{-1} , 1335 см^{-1} , относящиеся к колебаниям связи В–О, и при 665 см^{-1} (деформационные колебания BO_3). Что свидетельствует о реакции ОН-группы спирта с борной кислотой с образованием ее сложных эфиров по обратимой реакции этерификации:



Таким образом, экстракция H_3BO_3 , по-видимому, преимущественно протекает по реакции (6). Не исключен также вклад слабых межмолекулярных взаимодействий, обусловленных образованием водородных связей.

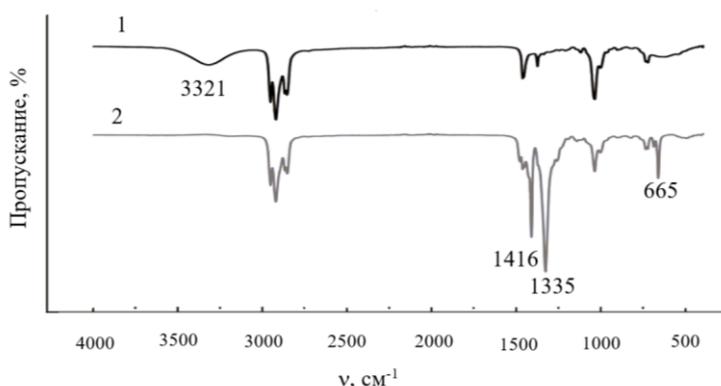


Рис. 56. ИК-спектры исходной органической фазы на основе ИДС и экстракта H_3BO_3 [10]: 1 — исходный экстрагент; 2 — экстракт H_3BO_3

В работе [10] при экстракции H_3BO_3 0.25 моль/л ИДС в керосине из высокомагниевого рассола установлено, что при возрастании температуры от 0 до 60 °С наблюдается снижение коэффициентов распределения H_3BO_3 практически в 2 раза: с ~10 до 5; степень извлечения при этом падает с 84 до 73 %. Оценка термодинамических параметров процесса по температурной зависимости для данной системы ($\Delta H = -9.248$ кДж/моль, $\Delta G = -0.126$ кДж/(моль·К) и $\Delta S = -31.133$ Дж/моль) [10] и некоторых других [8, 191] показало, что экстракция H_3BO_3 ВЖС (2ЭГ, ИДС, 2-бутил-1-октанол) является управляемым энтальпией экзотермическим процессом.

В публикациях [10, 207] изучено влияние ионного фона (NaCl , Na_2SO_4 , MgCl_2 , LiNO_3 , LiCl) на экстракцию H_3BO_3 спиртами разветвленного строения. Установлено, что с ростом ионной силы водной фазы коэффициенты распределения при экстракции 70 об. % раствором 2ЭГ в керосине увеличиваются для всех рассмотренных солей за исключением Na_2SO_4 . При этом установлена только небольшая соэкстракция хлоридов магния и лития, а также нитрата лития. Сульфат натрия в реэкстракте не обнаружен, следовательно, не соэкстрагируется. Авторы работы [207] предположили возможность взаимодействия между сульфат-ионами и борной кислотой в водной фазе, что снижает коэффициенты распределения за счет образования структуры, представленной на рис. 57.

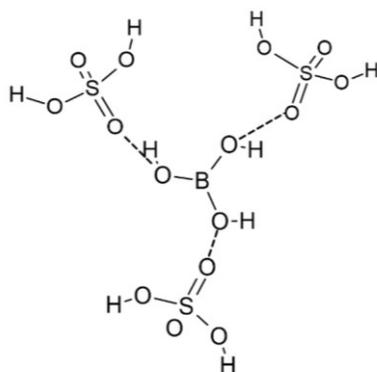


Рис. 57. Схема взаимодействия борной кислоты с сульфат-ионами в водной фазе [207]

В то же время максимальный высаливающий эффект обнаруживается для хлорида магния как многозарядного иона, создающего намного большую ионную силу с ростом концентрации соли. В частности, при концентрации $MgCl_2$ 4 моль/л коэффициенты распределения H_3BO_3 возрастают до ~6, что в 17 раз выше, чем при экстракции из водных растворов. При экстракции из высокомагниевых рассолов коэффициенты распределения борной кислоты 2ЭГ и ИДС могут достигать 10 [8, 10], т. е. того же порядка, что и при экстракции диолами (~10–40). При этом высаливающий эффект увеличивается в ряду: $AlCl_3 > MgCl_2 > NaCl > LiCl$ [10, 191] (рис. 58).

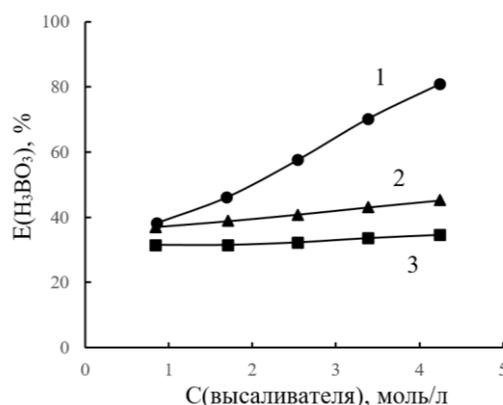


Рис. 58. Влияние концентрации высаливателей на степень извлечения H_3BO_3 0.25 моль/л ИДС в керосине из модельных растворов [10]: $C(H_3BO_3) = 6.95$ г/л; $pH = 3.5$; $O:B = 1:1$; 1 — $MgCl_2$; 2 — $NaCl$; 3 — $LiCl$

Возможное объяснение такого эффекта заключается в том, что катионы связывают молекулы воды, увеличивая активность раствора, что косвенно увеличивает концентрацию H_3BO_3 и, следовательно, сдвигает экстракционное равновесие в сторону этерификации. При этом более высокий заряд Mg^{2+} обеспечивает большую поляризационную способность, что приводит к более сильному эффекту гидратации [10].

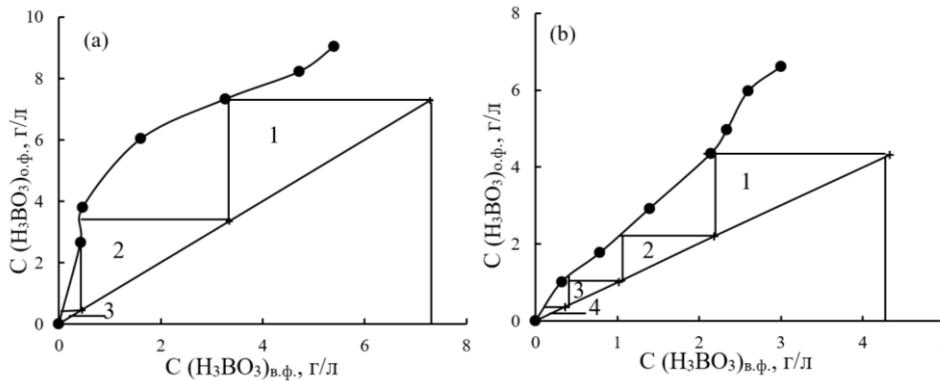
Таким образом, одноатомные ВЖС разветвленного строения являются весьма эффективными экстрагентами бора из природных солевых рассолов, особенно с высоким содержанием магния.

Для реэкстракции бора из фазы экстрагента были опробованы различные растворы: деионизированная вода, HCl и $NaOH$. Как видно из табл. 46, наиболее эффективно реэкстракция бора проходит при использовании щелочных растворов. Однако авторы отмечали повышенное эмульгирование в процессе, которое затрудняло разделение фаз. Применение солянокислых растворов обеспечивает лишь немного более низкую степень извлечения. С ростом концентрации HCl реэкстракция несколько снижается, что может быть связано с ингибированием гидролиза эфиров борной кислоты. Применение воды для реэкстракции наиболее целесообразно, т. к. позволяет реэкстрагировать бор в виде кислоты и не вводить в систему дополнительных ионов. Изотермы экстракции и водной реэкстракции H_3BO_3 0.25 моль/л ИДС в керосине приведены на рис. 59, из которого видно, что для эффективного извлечения бора из высокомагниевых растворов достаточно 3-х ступеней экстракции и 4-х ступеней водной реэкстракции на каскаде экстракторов в противоточном режиме.

Таблица 46

Резэкстракция бора из экстракта на основе 0.25 моль/л ИДС в керосине [10]*

Резэкстрагент	Концентрация, моль/л	Степень извлечения бора, %
H ₂ O	–	71.87
HCl	0.5	85.11
	1.0	86.29
	3.0	73.83
NaOH	0.25	99.75
	0.5	99.68

* C(H₃BO₃)_{орг.} = 4.30 г/л; O:B = 1:1.Рис. 59. Изотермы экстракции (а) и водной резэкстракции (б) H₃BO₃ из высокомагниевого рассола 0.25 моль/л ИДС в керосине [10] O:B=1:1

Отмечается, что резэкстракция водой может быть интенсифицирована при повышении температуры процесса. В частности, при увеличении температуры с 20 до 50 °С степень резэкстракции H₃BO₃ водой увеличивается с 62.7 до 74.17 % [10].

Экстракция H₃BO₃ двухатомными ВЖС

Двухатомные ВЖС (диолы) являются более эффективным, чем одноатомные, экстрагентом H₃BO₃ из слабокислых растворов, хотя и не лишены определенных недостатков. Диолы в жидкостной экстракции применяются в виде 0.5–1.0 моль/л раствора в углеводородном разбавителе.

В качестве возможных разбавителей опробованы гексан, октан, циклогексан, керосин, метилэтилбензол, толуол, хлорбензол, дихлорметан, а также ВЖС: 1-пентанол, ОКЛ2 (табл. 47) [216, 219]. В работе [219] отмечено, что оптимальным разбавителем являются хлорорганические соединения, в частности, хлороформ. Тем не менее их применение в промышленности ограничено требованиями экологической безопасности.

Экстракционная способность диолов сильно зависит от строения. Так, алифатические диолы хорошо экстрагируют H₃BO₃ из кислых и нейтральных растворов (до pH ~ 6–8), в то время как ароматические способны экстрагировать бор даже из щелочных сред (pH = 8–10) [198, 222–224].

Например, ароматический диол 2-хлоро-4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-6-метил-фенол (СТМР) экстрагирует бор при pH > 8 путем хелатирования

диол-боратного аниона $B(OH)_4^-$ с катионом щелочного металла (рис. 60) [222, 225, 226]. В этом случае для реэкстракции используют слабокислые растворы (1 N H_2SO_4).

Таблица 47

Влияние вида разбавителя на экстракцию H_3BO_3
0.5 моль/л 2,2,5-триметил-1,3-гександиола [216]*

Разбавитель	Степень извлечения, %
Хлороформ	96.8
Толуол	92.1
Хлорбензол	88.2
1-пентанол	82.9
ОКЛ2	84.2

* $C(H_3BO_3) = 0.01$ моль/л; pH = 2; O:B = 1:1.

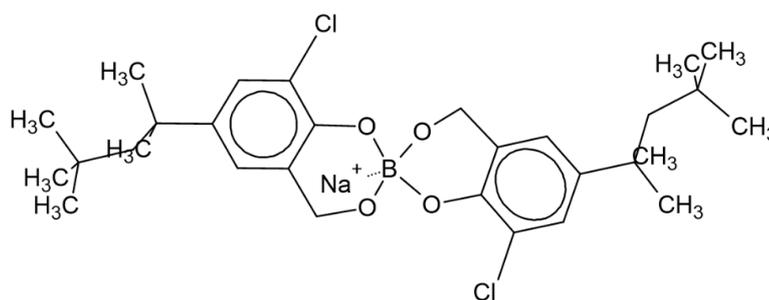


Рис. 60. Структура экстрагируемого СТМР-комплекса бора при pH > 8 [222, 225]

В кислых растворах при экстракции полиолами образуются сложные эфиры борной кислоты [191, 223, 227], представляющие собой относительно стабильные шестичленные циклические боратные соединения (рис. 61), что подтверждено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии [192, 198].

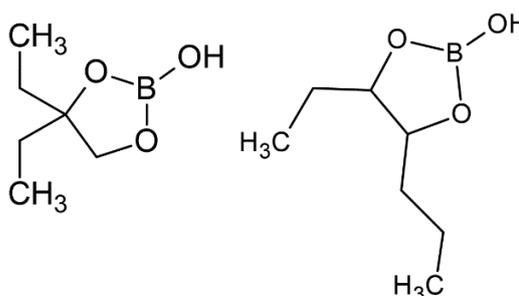


Рис. 61. Структура экстрагируемого диолами комплекса бора из кислых растворов [221, 227]

Наиболее эффективными экстрагентами борной кислоты данного класса являются двухосновные 1,3-диоли, содержащие 8–9 атомов углерода [197, 228]. Строение углеводородных заместителей двухатомных спиртов заметно влияет на их экстракционные свойства.

Эффект строения углеводородных заместителей 1,3-диолов рассмотрен в работах [198, 205, 228] и др. В исследовании [228] из всех изученных изомеров максимальные коэффициенты распределения H_3BO_3 получены при экстракции 2,2,4-триметил-1,3-пентандиолом (TMPD), который образует устойчивый эфир с борной кислотой в хлороформе за счет стабилизации шестичленного сложноэфирного кольца двумя геминальными метильными группами в положении 2. В публикации [216] сделан вывод о более высокой эффективности 1,3-диолов с углеводородными заместителями ароматического или разветвленного строения (до C_4) на гидроксильном атоме углерода и коротком алкильном заместителе в позиции 2. При этом ароматические заместители стабилизируют экстрагируемый комплекс за счет π -донорного бензольного кольца, алифатические — за счет геминальных метильных заместителей в положении 2. Было обнаружено, что все изопропилзамещенные 1,3-диолы являются лучшими экстрагентами, чем изобутил- и изопентил-замещенные. Этот эффект зависит от образования более стабилизированного геминальными метильными группами комплекса во 2-м положении. Можно предположить, что геминальные метильные группы в положениях 4 и 5 этих диолов также стабилизировали комплекс за счет индуктивного или гиперконъюгационного эффекта алкильных групп [198].

В работе [229] сообщается о возможности экстракции бора диолом с заместителями разветвленного строения (2-изопропил-5-метил-1,3-гександиол) даже из сильноокислых растворов, содержащих до 6 N минеральных кислот. Авторы публикации [230] отмечали более низкую растворимость 2,2,6-триметил-1,3-гептандиола (изооптандиол, IPD) в водной фазе и хорошие экстракционные свойства для извлечения H_3BO_3 .

Борная кислота хорошо экстрагируется алифатическими диолами из слабоокислых растворов. В частности, экстракция 0.5 моль/л 2,2,5-триметил-1,3-гександиола в хлороформе максимальна (96.8 %) при $pH = 2$, но резко снижается при $pH > 8.6$ [216]. Аналогичные результаты получены в работе [11] для 0.4 моль/л TMPD в хлороформе (табл. 48), экстракция резко снижается при $pH \sim 9$; для раствора 2-этил-1,3-гександиола (ЕНД) в керосине снижение экстракции наблюдается уже при $pH > 8$ [219] (рис. 62).

Таблица 48

Экстракция H_3BO_3 0.4 моль/л TMPD в хлороформе из насыщенных магниевых рассолов [191]*

$pH_{исх.}$ рассола	pH рафинага	ΔpH	Коэффициент распределения, $D (H_3BO_3)$	Степень извлечения, %
1.04	0.98	-0.06	39.63	97.54
2.01	1.69	-0.32	31.44	96.92
3.04	4.43	1.39	30.79	94.84
3.99	6.41	2.42	10.61	91.39
5.00	7.03	2.03	5.19	83.86
5.98	7.08	1.10	4.29	81.09
7.03	7.31	0.28	3.10	75.59

* Состав исходного раствора (моль/л): 0.2 H_3BO_3 , 4.27 Mg^{2+} , 0.28 Li^+ , 0.21 Na^+ , 9.54 Cl^- , $pH = 4.6$; O:B = 1:1; $\tau = 10$ мин.

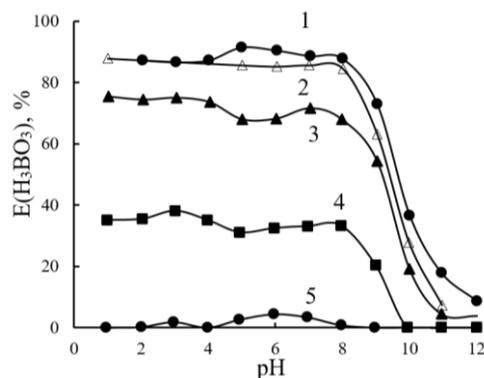


Рис. 62. Влияние pH и концентрации ЕНД в керосине на степень извлечения борной кислоты [219]: $C(\text{H}_3\text{BO}_3) = 0.005$ моль/л; концентрация ЕНД в керосине (моль/л): 1 — 1.0; 2 — 0.5; 3 — 0.25; 4 — 0.1; 5 — 0.01

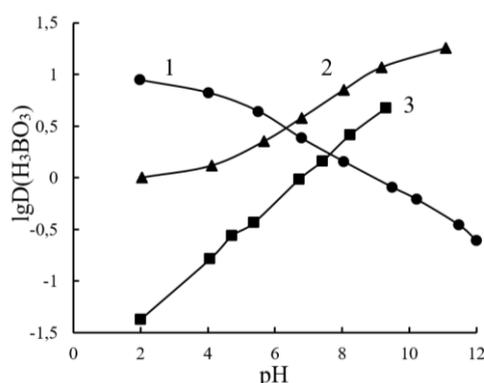
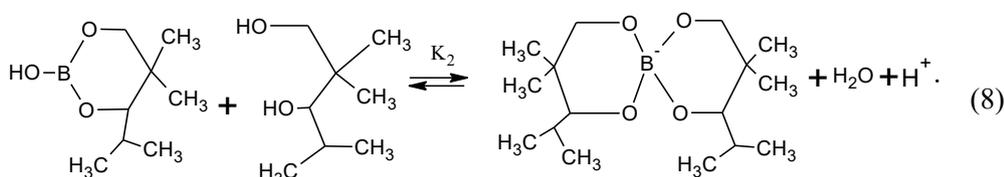
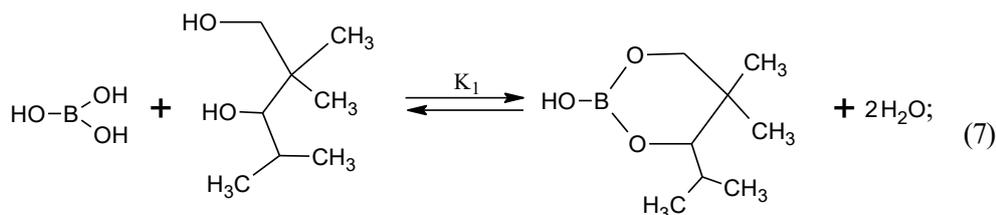


Рис. 63. Влияние pH на экстракцию H_3BO_3 алифатическим (ЕНД) и ароматическим (СТМР) диолами, а также их эквимольной смесью из 0.0483 моль/л раствора бора [222]. Состав экстрагентов, моль/л в петролейном эфире: 1 — 0.5 СТМР; 2 — 0.25 ЕНД + 0.25 СТМР; 3 — ЕНД

Резкое снижение экстракции при повышении pH связано с ограниченной областью существования H_3BO_3 в виде недиссоциированной кислоты. Соответственно, при pH больше, чем pK_a борной кислоты ($pK_a = 9.23$ [11]), ее экстракция снижается. И поэтому возможна ее эффективная реэкстракция из фазы диолов щелочными реагентами [219].

Область рабочей кислотности для экстракции H_3BO_3 возможно несколько расширить комбинацией диолов различного строения. Как видно из рис. 63, эквимольная смесь алифатического и ароматического диолов способна довольно эффективно извлекать бор из растворов в более широкой области pH (4–11).

В работе [11] проведена оценка состава экстрагируемого комплекса по концентрационной зависимости коэффициентов распределения H_3BO_3 от концентрации ТМРД в хлороформе при pH = 4.6. Показано образование 2-х типов комплексов в зависимости от молярного соотношения компонентов (ТМРД):(H_3BO_3) в системе: моно-эфирных комплексов, 1:1, при сопоставимых концентрациях и комплексов 2:1 при избытке экстрагента за счет образования спироциклических эфиров борной кислоты по уравнениям (7–8) из слабых кислотных растворов:



Образование эфиров борной кислоты подтверждено данными ИК-спектроскопии (рис. 64). В ИК-спектрах исходного TMPD в хлороформе и экстрактов H_3BO_3 из модельного раствора и магниевого рассола отмечается снижение интенсивности и сдвиг полосы поглощения OH-группы с 3377 к 3444 cm^{-1} , но полностью она не исчезает, что, вероятно, связано с наличием в экстрактах непрореагировавшего диола. Спектры поглощения обоих экстрактов практически идентичны, что свидетельствует об отсутствии влияния фона матрицы на состав экстрагируемого комплекса. В них проявляются новые полосы при 1416 , 1339 и 661 cm^{-1} , относящиеся к O–H спирта и C–O- и B–O-связям эфира борной кислоты соответственно. Совокупность полученных данных подтверждает взаимодействие OH-групп диола с H_3BO_3 с образованием сложных эфиров, что также согласуется с ранее опубликованными данными [219, 223, 226].

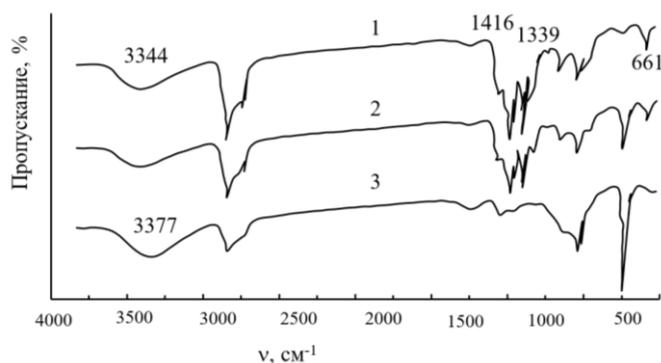


Рис. 64. ИК-спектры органической фазы до и после экстракции H_3BO_3 0.4 моль/л TMPD в хлороформе [11]: $\text{C}(\text{H}_3\text{BO}_3)_{\text{исх.}} = 0.2$ моль/л; O:B = 1:1; $\tau = 10$ мин; 1 — экстракт, полученный из насыщенного MgCl_2 рассола; 2 — экстракт, полученный из модельного раствора; 3 — исходный экстрагент

При возрастании концентрации H_3BO_3 в исходном растворе до концентрации экстрагента и более (с 0.1 до 0.6 моль/л) степень ее извлечения закономерно снижается (с ~95 до ~40 %) за счет более значительного изменения pH системы в результате образования эфиров борной кислоты по реакциям (7–8) (рис. 65) [11].

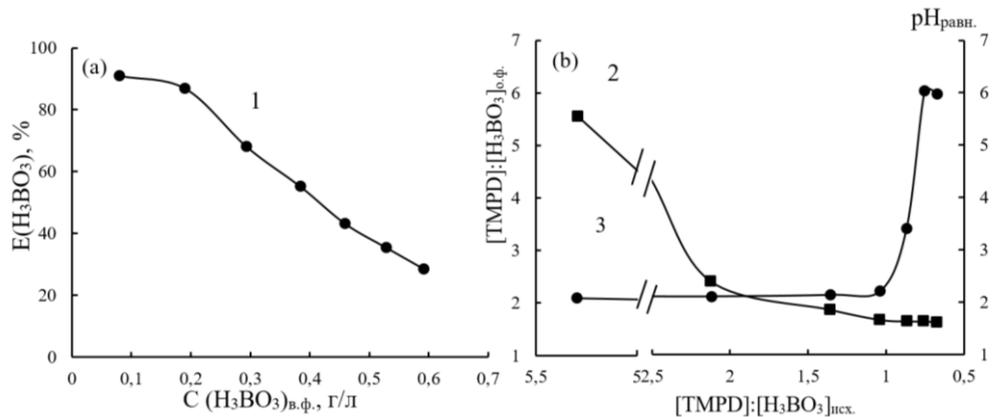


Рис. 65. Влияние концентрации борной кислоты (а) и мольного соотношения TMPD: H_3BO_3 в исходной системе (б) на степень извлечения кислоты (1), мольное соотношение TMPD: H_3BO_3 в экстракте (2) и равновесный pH водной фазы (3) при экстракции 0.4 моль/л TMPD в хлороформе из модельного рассола с $\text{pH}_{\text{исх.}} = 6.0$ [11]

Изучение высаливающего эффекта MgCl_2 показало его сложную зависимость от pH и концентрации MgCl_2 , связанную с многообразием ионных состояний бора в рассолах [11, 231]. Установлено, что с ростом концентрации хлорида магния до ~ 100 г/л степень извлечения H_3BO_3 возрастает при всех изученных pH (1.3–6.0), однако при дальнейшем увеличении его концентрации происходит заметное снижение экстракции при $\text{pH} \geq 3$, связанное, вероятно, с изменением ионных форм бора, с постепенным последующим восстановлением степени извлечения при возрастании концентраций высаливателя до ~ 400 г/л. Таким образом, увеличение концентрации MgCl_2 не всегда приводит к положительному эффекту высаливания. Высаливание более эффективно в кислых условиях, при $\text{pH} \leq 1.3$, где снижение экстракции с ростом концентрации MgCl_2 не наблюдается (рис. 66).

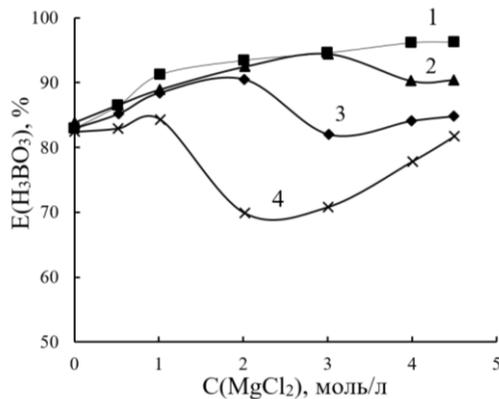


Рис. 66. Влияние концентрации MgCl_2 на экстракцию H_3BO_3 0.4 моль/л TMPD в хлороформе [11]: $C(\text{H}_3\text{BO}_3)_{\text{исх.}} = 0.2$ моль/л; O:V = 1:1; $\tau = 10$ мин; $\text{pH}_{\text{исх.}}$: 1 — 1.3; 2 — 3.0; 3 — 4.6; 4 — 6.0

Следует отметить, что природные рассолы могут иметь достаточно высокое содержание магния (~ 4.27 моль/л при $\text{pH} = 4.6$), поэтому эффективность

экстракции диолами даже без подкисления может быть достаточно высока (~80%) [11]. В работе [219] установлена достаточно высокая селективность экстракции борной кислоты диолами (раствором ЕНД в толуоле) из природных рассолов (табл. 49).

Таблица 49

Экстракция H_3PO_4 раствором ЕНД в толуоле
из рассола горячего источника Yomaga, Oita (Япония) [219]

Элемент	Исходная концентрация, г/л	Степень извлечения, %
B	0.144	67
Li	0.041	4
Na	12.500	0.7
K	0.675	4
Mg	0.324	0
Ca	0.324	0

С ростом температуры в пределах 20–60 °С экстракция H_3BO_3 0.4 моль/л TMPD в хлороформе при pH = 1.4 возрастает с ~93 до 96.5 % [11]. По полученной температурной зависимости сделана оценка термодинамических параметров экстракции. Установленные значения ΔH (17.24 кДж/моль) и ΔG ($\Delta G = -5.20$ кДж/моль при мольном соотношении [TMPD]:[H_3BO_3] < 1:1 и $\Delta G = -9.42$ кДж/моль при соотношении > 1:1) свидетельствуют об эндотермическом процессе экстракции.

Из таблицы 50 видно, что для эффективной реэкстракции борной кислоты из фазы экстрагента из опробованных реагентов предпочтительно использовать щелочные растворы, что позволяет извлечь бор в виде боратов. Аналогичные результаты были получены в работе [216], где за одну ступень реэкстракции 0.1 N NaOH из экстракта на основе 0.5 моль/л 2,2,5-триметил-1,3-гександиола достигалась реэкстракция бора 96.7 %.

Таблица 50

Реэкстракция H_3BO_3 из экстракта на основе 0.4 моль/л TMPD
в хлороформе различными реагентами [11]*

Реэкстрагент	Концентрация, моль/л	C(H_3BO_3) в реэкстракте, моль/л	Степень извлечения в реэкстракт, %
H ₂ O	–	0.024	6.24
HCl	0.2	0.041	10.63
NaOH	0.1	0.093	24.26
	0.2	0.164	43.00
	0.3	0.231	60.38
	0.4	0.303	78.87
	0.5	0.381	99.57
	0.6	0.372	97.34

* C(H_3BO_3)_{орг.} = 0.2 моль/л; O:B = 2:1.

Сравнительно высокая растворимость 1,3-диолов в водной фазе представляет определенную проблему для использования экстрагентов на их основе в промышленных процессах. Поэтому значительное внимание было уделено поискам эффективных модификаторов/разбавителей, позволяющих уменьшить потери органической фазы за счет растворимости [197, 232].

Для понижения растворимости в водной фазе экстрагента на основе диола авторами публикации [197] было предложено использовать 2-бутил-2-этил-1,3-пропандиол (ВЕРД) в виде раствора в 2ЭГ. Одноатомные ВЖС C₈–C₁₀ линейного строения оказались непригодными в качестве разбавителя из-за образования эмульсий. Испытания экстракции борной кислоты (0.03 моль/л) в непрерывном режиме в течение 100 ч с использованием смесей, содержащих до 1.1 моль/л ВЕРД в 2ЭГ, показали возможность извлечения до 80–60 % кислоты за 1 ступень. Реэкстракция проводилась 0.5 моль/л раствором NaOH. Отмечено снижение экстракционной способности во времени за счет потерь экстрагента, а также необходимость очистки реэкстракта от органики.

Изучение экстракции H₃BO₃ компонентами смеси, ВЕРД и 2ЭГ по отдельности в бутилацетате, на модельных растворах, содержащих до 0.3 моль/л H₃BO₃, (pH ~ 5–6) показало, что спирт экстрагирует борную кислоту не более чем на 25 % и выступает в смеси преимущественно в качестве разбавителя [205].

Новым направлением в области разработки диол-содержащих экстракционных систем является использование алифатических двухосновных ВЖС в составе гидрофобных глубоких эвтектических смесей (deep eutectic solvents, DES), аналога ионных жидкостей (ionic liquids, IL) на основе ментола или тимолола [233, 234], предложенных (в числе прочего) для преодоления проблем с растворимостью диолов в водной фазе.

DES представляет собой смесь двух или более соединений, ассоциированных между собой за счет водородных связей. В результате эвтектическая смесь имеет более низкую температуру плавления. В частности, в изученных в работе [233] системах в качестве акцепторов водородных связей использовали ментол (Men) или тимол (Thy) и 2-метил-2,4-пентадиол (MPD) или 1-деканол в качестве донора H⁺. Преимуществами DES на основе терпенов является низкая вязкость, экологичность (возможность биоразложения и низкая токсичность) и относительно невысокая стоимость по сравнению с IL.

В результате предварительных экстракционных экспериментов и изучения физико-химических свойств глубоких эвтектических смесей для экстракции H₃BO₃ были опробованы 4 системы с мольным соотношением компонентов 2:1 — Thy:MPD, Thy:1-деканол, Men:MPD и Men:1-деканол (табл. 51). Смеси с 1-деканолом оказались малоэффективны для экстракции бора, поэтому более детально были рассмотрены системы Thy:MPD и Men:MPD. Коэффициенты распределения бора данными смесями достигают 9.6 и 5.2 соответственно из модельных растворов, экстракция наиболее эффективна в области pH 2–5, достигает 80–90 % за 1 ступень и слабо зависит от состава исходного раствора в достаточно широком диапазоне концентраций H₃BO₃ и солевого фона. Замена MPD на диол разветвленного строения TMPD [233] повышает степень извлечения H₃BO₃ до 97 % и расширяет область pH эффективной экстракции до pH ~ 8–9. Реэкстракция бора из органической фазы возможна 0.1 моль/л NaOH.

Таблица 51

Физико-химические свойства глубоких эвтектических растворов при 25 °С [233]

DES (2:1)	Плотность (ρ), г/см ³	Вязкость (η), мПа·с	Исходное содержание воды, мас. %	Растворимость воды в экстракте, мас. %
Thy:MPD	0.9591	32.6889	0.1264	4.2568
Thy:1-деканол	0.9150	14.3761	0.1144	2.4480
Men:MPD	0.9005	68.3962	0.1866	2.5432
Men:1-деканол	0.8703	27.9799	0.0715	1.9515

Предложенные экстракционные системы на основе DES выглядят достаточно перспективно, и заслуживают дальнейшего изучения.

Опыт и перспективы применения экстракции H_3BO_3 одно- и двухатомными ВЖС, а также смесями на их основе

Экстракционные способы извлечения бора из солевых растворов одноатомными ВЖС защищены патентами [190, 193, 194, 212]. В частности, в патентах [193, 194] предложено использовать растворы до 50 % спиртов C_7-C_{12} , предпочтительно 2ЭГ, в керосине или петролейном эфире для очистки от бора литиевых или хлор-магниевых рассолов при pH от 1 до 4; процесс экстракции рекомендовано проводить при избытке органической фазы, например $O:B = (2-4):1$, и температуре до 40 °С. Реэкстракция возможна при $pH > 8$.

В работе [10] изучена возможность применения 0.25 моль/л ИДС в керосине для извлечения H_3BO_3 из рассола солевого озера East Taijinaier (Китай). Показано, что за 3 ступени экстракции и 4 реэкстракции в противоточном режиме достигается 97.8 % извлечение. В исследовании [8] представлены результаты лабораторных испытаний экстракционного извлечения H_3BO_3 из рассола того озера экстрагентом на основе 2ЭГ в сульфированном керосине. Состав рассола (в г/л): 2.4 В, 93.9 Mg, 6.7 Li, 1.4 Na, 0.1 Fe, 300 Cl⁻, $pH = 2.38$. Предложенная экстракционная схема, включающая 3 ступени экстракции 50 %-ным 2ЭГ, 2 ступени промывки и водную реэкстракцию, позволила достичь в оптимизированном режиме сквозное извлечение 95.5 % борной кислоты в виде высокочистого продукта.

В работе [191] приведены результаты экстракции борной кислоты экстрагентом на основе 2-бутил-1-октанола из подкисленного рассола солевого озера Qinghai, West Taijinaier (Китай), состава (в г/л): 14.8 H_3BO_3 , 113.8 Mg, 2.0 Li, 1.5 Na, 330.0 Cl⁻, 30.9 SO_4^{2-} , $pH = 1.36$. Шестистадийная экстракция и реэкстракция в противоточном режиме с извлечением 99.35 % на стадии экстракции и 99.63 % при водной реэкстракции позволила извлечь в оптимизированном режиме 98 % борной кислоты из рассола.

Экстракция бора 20–50 % растворами одноатомных ВЖС в керосине используется на литиевых производствах в Чили. В частности, на заводе Salar de Carmen (Антофагаста) экстракционную очистку от бора проводят по схеме, предусматривающей подкисление рассола (озера Salar de Atacama) до 0.1 N H^+ и экстракцию 50 % изоктанолом (2ЭГ) в керосине на 4 ступенях в противоточном режиме при $O:B = 1:1$, что позволяет снизить содержание бора до 5 ppm. Реэкстракцию проводят при $O:B = 1:1$ на 3-х ступенях 0.02 N NaOH или водой [199].

Одноатомные ВЖС коммерчески более доступны и менее растворимы в водной фазе, отчасти поэтому нашли применение в промышленном масштабе для экстракции борной кислоты. В то же время предложен ряд технологических решений с использованием диолов, поскольку они являются более эффективными экстрагентами борной кислоты, хоть и более растворимы в водной фазе.

Еще в конце 1960-х гг. было запатентовано применение β -алифатических диолов, в том числе разветвленного строения, содержащих до 20 атомов углерода, для экстракции бора из подкисленных до $pH 0.5-1.6$ рассолов с высокими концентрациями хлоридов кальция и магния [235]. В качестве растворителя применялся керосин. В работе [191] отмечено, что подобные экстрагенты способны извлекать более 90 % H_3BO_3 за одну ступень экстракции (коэффициент распределения борной кислоты $D_B > 10$).

Экстрагент на основе ЕНД в керосине был испытан для выделения бора из вод геотермальных источников Японии [219]. Достигнутая степень экстракции составляла 90 % в диапазоне $pH 1-8$, но она снижалась при pH выше 8. Непрерывная экстракция была успешно проведена с использованием оборудования смесительно-отстойного типа. Однако из-за высокой растворимости ЕНД в водном растворе сделан вывод о нецелесообразности использования данного экстрагента для удаления бора из природных вод.

В работе [192] предложено проводить экстракцию бора из подземных рассолов 30 % ЕНД в сульфированном керосине в центробежном экстракторе. В результате испытаний за 5 ступеней экстракции при О:В = 1:2 из реального рассола, содержащего 17.45 г/л B_2O_3 , удалось извлечь 98.5 % бора. Реэкстракция 1 N NaOH за 5 ступеней при О:В = 1:1 составила 97.0 %.

В начале 1970-х гг. экстрагент на основе алифатических и/или ароматических двухатомных ВЖС (диолов) в керосине использовался на экстракционной установке получения борной кислоты из рассолов озера Серлс (Калифорния, США) [222, 225].

Экстрагент на основе алифатического диола разветвленного строения ЕНД может применяться для экстракции бора из слабощелочных растворов при использовании его в смеси с ароматическим диолом (СТМР) [218, 222, 225]. В частности, экстрагент на основе смеси ЕНД + СТМР в петролейном эфире предложен для очистки от бора промышленных сточных вод без дополнительного их подкисления [222]; в работе [215] проведены успешные испытания экстракции бора из пульп с рН = 9.2 смесями ЕНД с СТМР с использованием пульсационных колонн.

Показана возможность применения алифатических диолов для извлечения H_3BO_3 из кислых промышленных стоков и отходов [200, 201]. В частности, раствор 0.5 моль/л ЕНД в ксилоле был опробован для концентрирования H_3BO_3 из кислых элюатов (1 моль/л H_2SO_4), полученных после сорбции бора из растворов выщелачивания угольной золы [201]. Отмечено, что экстракция ЕНД позволяет эффективно отделить H_3BO_3 от основных примесей (Са, Mg и т. п.) и сконцентрировать бор в щелочном реэкстракте в виде буры.

В исследовании [200] изучена возможность применения экстрагента на основе 1 моль/л ТМРД в тетрахлорметане для извлечения H_3BO_3 из сточных вод производства LCD-экранов (рН = 0.9). Исходные растворы (сточные воды после йодоочистки) содержали (в г/л): 0.82 В, 118.0 SO_4^{2-} , 3.0 K^+ , 0.04 Na^+ . При экстракции О:В = 1 за 1 ступень достигалось извлечение ~99 % бора; 0.5 моль/л NaOH обеспечивал реэкстракцию на 97 %, сквозное извлечение — 95.6 %. Тем не менее в работе отмечено, что с увеличением концентрации бора увеличивается растворимость диола в водной фазе за счет повышенной растворимости борного эфира, потери экстрагента увеличиваются. Однако известно, что с ростом ионной силы раствора растворимость снижается [205], и при экстракции на фоне высокого солевого фона могут быть получены удовлетворительные результаты.

Для снижения растворимости диол-содержащих экстрагентов испытывались экстракционные смеси с использованием одноатомных ВЖС в качестве модификатора/разбавителя. Как было отмечено выше, для этих целей больше подходят ВЖС с радикалами разветвленного строения.

Например, в работе [217] для извлечения бора из сточных вод угольной электростанции использовали раствор 1.0 моль/л ВЕРД в 2ЭГ. В результате непрерывных испытаний на установке смеситель-отстойник в течение 500 ч установлено снижение экстракционной способности с 75 до ~20 % за счет потерь экстрагента с водной фазой и снижения рН системы после реэкстракции 5 моль/л КОН. Проблему предложено решать подкислением на стадии экстракции и периодической корректировкой состава органической фазы.

Для извлечения H_3BO_3 из кислых и нейтральных стоков металлообработки опробованы смеси МРД, ЕНД, ТМРД и ВЕРД с нейтральными экстрагентами — 1-деканолом, 2,6-диметил-4-гептанолом (ДМН) и ТБФ [232]. Установлено, что для стабилизации диолов в органической фазе могут быть использованы 1-деканол и ДМН, добавка ТБФ подавляет экстракцию бора. Наиболее эффективными оказались смеси 0.6 моль/л ВЕРД или ТМРД с 25 об. % 1-деканола в керосине.

Смесь TMPD с 2ЭГ в сульфированном керосине предложена для очистки от бора рассолов, используемых для получения лития [9]. Аналогичный процесс с применением экстрагента на основе смеси диолов, содержащих 6–20 атомов углерода (предпочтительно ЕНД), с одноатомными ВЖС, содержащими более 6 атомов углерода (предпочтительно 2ЭГ), в ароматическом разбавителе, которая также может содержать ТБФ в качестве модификатора, описан в патенте [195]. Экстракцию борной кислоты ведут из подкисленного до pH = 1–6 литиевого рассола, затем промывают подкисленным соевым раствором, содержащим 50–380 г/л NaCl. Реэкстракция бора может быть осуществлена растворами NaOH, KOH или CaCO₃, содержащими 50–380 г/л NaCl.

В последнее время в ИХТРЭМС КНЦ РАН изучалась возможность применения для экстракции бора технической смеси одно- и двухатомных ВЖС, т. н. КОРЭГ — кубового остатка ректификации 2ЭГ (реализуется производителем под маркой «Растворитель Тяжелый продукт ректификации 2-этилгексанола (ТПРД)» по ТУ 2421-120-05766575–2005), являющегося крупнотоннажным отходом производства 2ЭГ (ООО «Газпром Нефтехим Салават», Россия) [236]. По результатам анализа и данным работы [237], продукт содержит (в мас. %): 60 2ЭГ, 15–25 2,4-диэтил-1,3-октандиола, а также примеси одноатомных ВЖС и эфиров. Результаты опробования КОРЭГ для очистки никелевого католита медно-никелевого производства (АО «Кольская ГМК», ПАО «ГМК Норникель») от бора в сравнении с изомерами спиртов C₈ представлены в табл. 52.

Таблица 52

Экстракция бора из никелевого католита медно-никелевого производства*

Экстрагент	ОКЛП	2ЭГ	КОРЭГ
Степень извлечения, %	39.6	32.9	74.5

* Состав исходного раствора (в г/л): Ni 78.6, В 0.48. pH = 3.5; О:В = 1:1; τ = 5 мин.

Как показано в работе [238], при использовании КОРЭГ для извлечения бора из никелевого раствора после двух ступеней экстракции при соотношении водной и органической фаз О:В = 1:1 его содержание в растворе составило менее 0.01 г/л. Также было установлено, что за 3 ступени экстракции с использованием в качестве экстрагента КОРЭГ концентрация бора в щелочных (pH ~ 9) сливах карбонатного передела производства АО «Кольская ГМК» (ПАО «ГМК Норникель») может быть снижена до 3 мг/л [236].

2.2.5. Мышьяковые кислоты

Экстракция мышьяковых кислот одноатомными ВЖС

В кислых растворах мышьяк может существовать в двух степенях окисления — As(III) и As(V) в виде комплексных мышьяковых кислот типа H_xAsO₃^{x-3} (As(III)) и H_xAsO₄^{x-3}, где x = 0–3, соответственно [239]. ВЖС способны экстрагировать такие кислоты, причем многоатомные спирты (преимущественно диолы) на порядок лучше одноатомных. При этом мышьяковистая кислота H₃AsO₃ извлекается одноатомными ВЖС, как правило, лучше, чем мышьяковая H₃AsO₄ [120–122, 240–242], в виде которой мышьяк чаще присутствует в кислых технологических растворах. Концентрация мышьяка в подобных растворах редко превышает граммовые количества, поэтому экстракция мышьяковых кислот изучалась только на фоне других минеральных кислот.

Имеются отдельные публикации по экстракции мышьяковых кислот из солянокислых растворов. As(V) экстрагируется хуже As(III), экстрационное равновесие устанавливается медленно. Тем не менее известно, что при экстракции одноатомными алифатическими ВЖС из 7–8 моль/л HCl коэффициенты распределения As(V) могут достигать единицы [44, 243]. Спектрофотометрическим методом установлено, что из соляной кислоты мышьяк (V) гексилловым спиртом экстрагируется в виде ортомышьяковой кислоты [243, 244]. Отмечается, что процесс не селективен в присутствии металлов, образующих комплексные хлоридные металлокомплексы — Fe(III), Sb(III), Te(IV).

Авторами работы [245] более подробно изучена возможность экстракции мышьяковистой кислоты 2ЭГ из солянокислых растворов в рамках разработки технологии переработки шлаков вольфрамового производства. Растворы солянокислотного вскрытия таких шламов содержали 3.25 моль/л H⁺ и (в г/л): 3.06 As(III), 209.6 Cl⁻, 20.58 Fe(II), 2.14 Fe(III) и 25.14 Ca.

На рисунке 67 представлены данные по влиянию концентрации 2ЭГ в сульфированном керосине на селективность экстракции As(III) в присутствии железа.

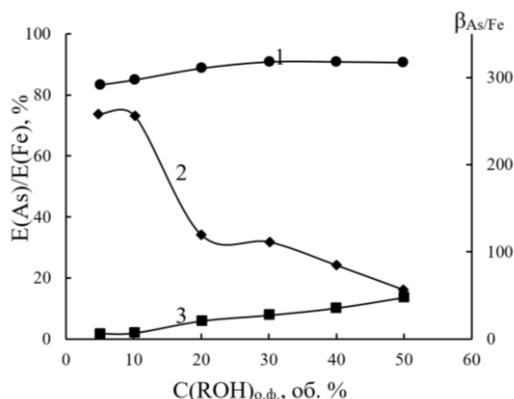


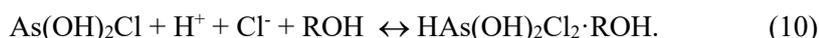
Рис. 67. Влияние концентрации 2ЭГ в сульфированном керосине на селективность экстракции As(III)/Fe_{Общ.} из раствора выщелачивания вольфрамовых шлаков [245]: 1 — As(III); 2 — коэффициент разделения β_{As/Fe}; 3 — Fe; C(H⁺) = 3.25 моль/л; C(Cl⁻) = 5.91 моль/л; O:B = 2:1; T = 30 °C, τ = 5 мин

Как видно из рисунка, с ростом концентрации экстрагента заметно возрастает соэкстракция железа, вероятно, за счет извлечения Fe(III). При этом степень извлечения мышьяка меняется в меньшей степени, обеспечивая высокие коэффициенты разделения элементов лишь при достаточно низкой концентрации 2ЭГ. Например, при экстракции 10 об. % 2ЭГ в керосине коэффициент разделения элементов достигает β_{As/Fe} = 257, что соответствует извлечению 84.9 % As(III) при соэкстракции только 2.1 % Fe [245].

Нейтрализация исходного раствора NaOH до pH-значений (≤0.5 моль/л H⁺) приводит к снижению экстракции As до ~42 % и уменьшению селективности относительно железа, поэтому не желательна. Увеличение концентрации Cl⁻ за счет введения дополнительных количеств CaCl₂ (с 5.91 до 6.8 моль/л) ведет к незначительному повышению экстракции мышьяка (с 84.9 до 87.0 %) и более заметному — железа (с 1.9 до 6.7 %), также снижая селективность процесса. Изменение температуры в пределах 25–40 °C практически не влияет на экстракцию As(III),

но несколько повышает соэкстракцию железа, поэтому процесс предпочтительно проводить без дополнительного подвода тепла.

Для уточнения состава экстрагируемого комплекса методом насыщения получены данные по экстракционной емкости 2 об. % 2ЭГ в керосине, которая составила 10.1 г/л As(III), что соответствует молярному соотношению компонентов [2ЭГ]:[As(III)] в экстрагируемом комплексе порядка 1:1. Методом сдвига равновесия по билогарифмическим зависимостям $\lg D_{As} - \lg [H^+]$ и $\lg D_{As} - \lg [Cl^-]$ установлено соотношение $[H^+]/[Cl^-]$ в насыщенном экстракте, равное 1:2. Таким образом, с учетом данных об ионном состоянии мышьяка в солянокислых средах [246], схема реакции может быть представлена в виде уравнений (9–10):



В ИК-спектре насыщенного экстракта As(III) наблюдается смещение и увеличение интенсивности полос поглощения валентных ($3100\text{--}3700\text{ см}^{-1}$) и деформационных ($1550\text{--}1650\text{ см}^{-1}$) колебаний OH-группы; при этом полоса валентных колебаний C–O сместилась с 1308 см^{-1} в исходном экстрагенте до 1304 см^{-1} в экстракте (рис. 68). Такие изменения в спектрах свидетельствуют об участии OH-групп в комплексообразовании с мышьяком(III). Кроме того, появление новых полос при 1010 см^{-1} может быть связано с колебаниями As–O, что свидетельствует об участии функциональных O-содержащих групп в образовании экстрагируемых комплексов. На основании вышеизложенного сделан вывод об экстракции мышьяка(III) 2ЭГ путем сольватации иона водорода сложных ионных форм мышьяковистой кислоты $HAs(OH)_2Cl_2$ [245].

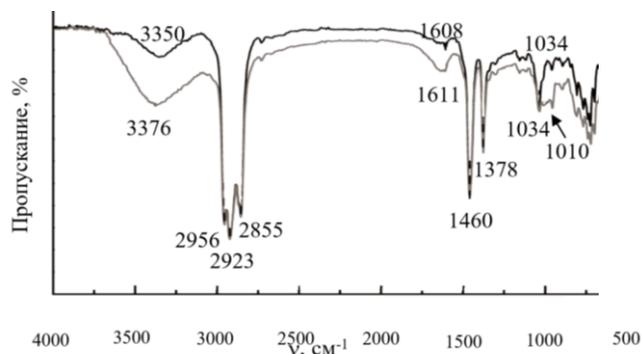


Рис. 68. ИК-спектры исходного экстрагента и насыщенного As(III) экстракта на основе 10 об. % 2ЭГ в сульфированном керосине, содержащего 1.5 г/л As, 0.08 г/л Fe [245]: 1 — исходный экстрагент; 2 — экстракт As(III)

Для реэкстракции As(III) и железа из фазы экстрагента опробованы растворы HCl. Установлено, что с ростом концентрации HCl степень извлечения мышьяка из экстракта снижается в то время, как для железа наоборот возрастает (рис. 69). Таким образом, для эффективной реэкстракции As(III) целесообразно использовать слабокислые растворы. Однако было замечено, что при концентрации HCl < 0.5 моль/л

ухудшалось расслаивание фаз. Поэтому рекомендовано использовать для этих целей 1 моль/л HCl, что обеспечивает степень реэкстракции мышьяка 97 %.

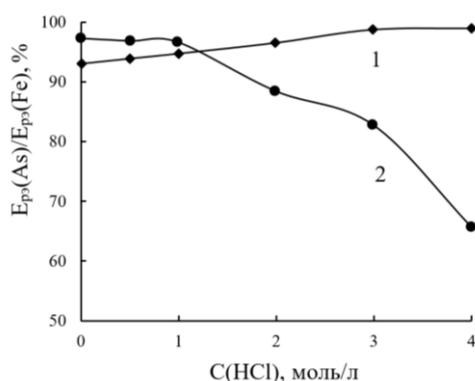


Рис. 69. Влияние концентрации HCl на степень реэкстракции As(III) и Fe из экстракта на основе 10 об. % 2ЭГ в керосине [245]: 1 — Fe; 2 — As(III); состав исходного экстракта (в г/л): 1.49 As, 0.08 Fe; O:B = 2:1; T = 30 °C; τ = 10 мин

Более актуальным является вопрос извлечения мышьяковых кислот из сернокислых растворов, в составе которых они чаще всего встречаются в промышленности. В частности, из-за необходимости корректировать содержание мышьяка в сернокислых электролитах цветной металлургии. Поэтому экстракция мышьяка спиртами из H₂SO₄ исследована достаточно подробно.

В работе [247] изучена экстракция As(III) и As(V) из медного электролита ВЖС C₅–C₁₀ различного строения; показано, что в целом экстракция мышьяка одноатомными ВЖС проходит с низкими коэффициентами распределения, которые также зависят от строения спирта и ионной формы мышьяка в растворе (табл. 53).

Таблица 53

Экстракция мышьяка одноатомными ВЖС различного строения [247]*

Спирт	Степень извлечения, E, %		Коэффициенты распределения, D	
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
1-пентанол	44	53	0.157	0.226
3-метил-1-бутанол	47	–	0.177	–
ОКЛ1	44	30	0.157	0.086
6-метил-1-гептанол	48	25	0.185	0.067
ОКЛ2	12	26	0.027	0.070
2ЭГ	60	20	0.300	0.050
7-метил-1-октанол	46	–	0.170	–
1-деканол	–	24	–	0.063
8-метил-1-нонанол	–	18	–	0.044

* Состав исходного раствора (в г/л): 200 H₂SO₄; 6 As; 45 Cu; 10 Ni; O:B = 5:1.

Как видно из таблицы, наиболее эффективным и коммерчески доступным экстрагентом мышьяка из изученных является 2ЭГ, данный спирт лучше извлекает As(III) по сравнению с As(V).

С ростом концентрации H_2SO_4 экстракция обеих форм мышьяка возрастает, причем из более кислых растворов обе формы извлекаются с близкими показателями (рис. 70). Процесс отличается быстрой кинетикой, время достижения равновесия составляет порядка 3 мин. Также положительно влияют на степень извлечения рост температуры (до $50\text{ }^\circ\text{C}$) и концентрации мышьяка (при увеличении его концентрации с 3 до 10 г/л степень извлечения из 300 г/л H_2SO_4 возрастает с 58 до 65–70 % при $O:B = 5:1$). Увеличение температуры также положительно влияет на расслаивание фаз. Разбавление 2ЭГ инертным разбавителем Escaid 100 ведет к увеличению эффективности экстракции мышьяка относительно содержания спирта (табл. 54).

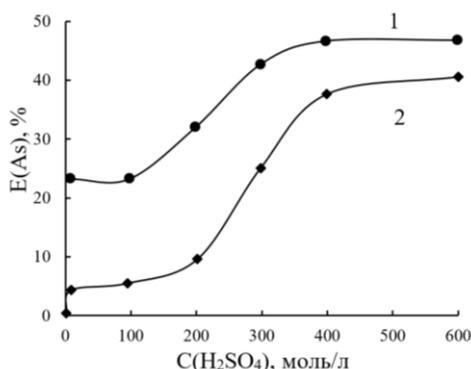


Рис. 70. Влияние концентрации H_2SO_4 на экстракцию As(III) и As(V) 2ЭГ [247]: $C(As)_{исх.} = 4\text{ г/л}$; 1 — As(III); 2 — As(V); $O:B = 2:1$

Таблица 54

Влияние концентрации 2ЭГ в Escaid 100 на степень извлечения As(III) из модельного раствора [247]*

Содержание 2ЭГ, об. %	30	50	70	90	100
Степень извлечения, %	24.3	32.3	37.4	39.0	40.5

* $O:B = 3:1$.

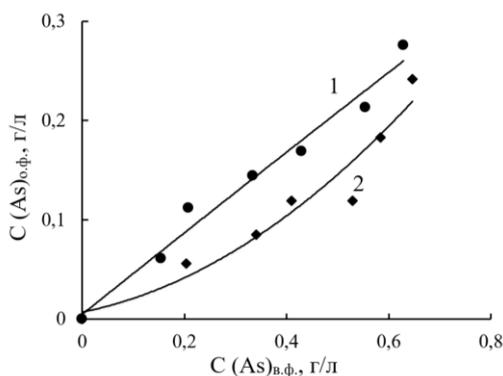


Рис. 71. Изотермы экстракции As(V) ОКЛ1 и 30 об. % ТАА в ОКЛ1 из 4 моль/л H_2SO_4 : $C(As)_{исх.} \sim 0.01\text{ моль/л}$; $O:B = (0.5-10):1$; $\tau = 10\text{ мин}$; 1 — ОКЛ1; 2 — 30 об. % ТАА в ОКЛ1

Нами получены данные по экстракции As(V) ОКЛ1 из сернокислых растворов в сравнении с экстракцией смесью ОКЛ1 + 30 об. % ТАА, которая может быть использована при регенерации отсечных электролитов (см. гл. 2.2.1). Как видно

из рис. 71–72, разбавление ОКЛ1 третичным амином приводит к некоторому снижению экстракции мышьяка из кислых растворов (≥ 1 моль/л H_2SO_4). При низкой кислотности извлечение мышьяка (V) смесью с амином увеличивается, вероятно, за счет изменения ионного состояния $As(V)$ и более значительного вклада экстракции ТАА по анионообменному механизму.

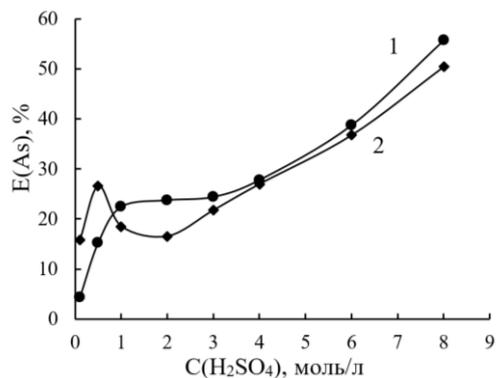


Рис. 72. Влияние концентрации H_2SO_4 на степень извлечения $As(V)$ ОКЛ1 и 30 об. % ТАА в ОКЛ1 из сернокислых растворов: $C(As)_{исх.} \sim 0.01$ моль/л; $O:B = 1:1$; $\tau = 10$ мин; 1 — ОКЛ1; 2 — 30 об. % ТАА в ОКЛ1

Изучение селективности экстракции ОКЛ1 и 2ЭГ показало их довольно высокую избирательность по отношению к H_2SO_4 и мышьяку в присутствии традиционных примесей цветной металлургии [71, 85, 92]. Например, при экстракции 2ЭГ из раствора, содержащего (в г/л): 40–50 Cu, 6–10 Ni, 2 Zn, 0.2 Sb, 0.1 Bi, 0.5 Fe(II), 0.4 Fe(III), 150–300 H_2SO_4 в органическую фазу переходит 50–52 % мышьяка и 9 % цинка ($O:B = 5:1$) [247].

Очевидно, что даже при значительном избытке органической фазы эффективность экстракции остается сравнительно невысокой. Поскольку обычно нет необходимости в количественном извлечении мышьяка из медного электролита, а необходима лишь его корректировка, использование 2ЭГ для таких целей может быть целесообразно. Поскольку мышьяк в электролите находится преимущественно в форме $As(V)$, его предложено предварительно восстанавливать до $As(III)$ сернистым газом.

Эксперимент с промышленным раствором, содержащим $As(V)$, подтвердил, что главным фактором, влияющим на его экстракцию, является степень окисления мышьяка. Для извлечения одинаковых количеств $As(III)$ и $As(V)$ необходимы 1 и 3 экстракционные ступени соответственно.

Реэкстракция $As(V)$ из фазы экстрагента легко проходит с помощью воды, для эффективной реэкстракции $As(III)$ (на 90 %) требуются щелочные растворы >3 % NaOH.

В работе [248] проведено сравнительное исследование экстракции мышьяковой кислоты из сернокислых растворов рядом реагентов, в том числе 2ЭГ и его смесью с ди- и полиолами (экстрагент ENIM 100). Установлено, что экстракционная способность изученных реагентов при извлечении из растворов, содержащих 0.1–4 г/л $As(V)$ и 150–200 г/л H_2SO_4 , возрастает в ряду: 2ЭГ < ТБФ < Суанех 923 < ENIM 100 (рис. 73).

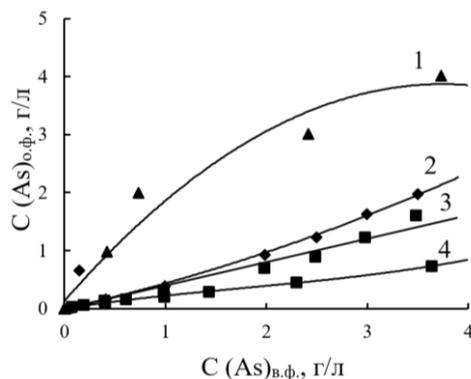


Рис. 73. Изотермы экстракции As(V) различными экстрагентами из растворов H₂SO₄ [248]: 1 — ENIM 100, 150–200 г/л H₂SO₄; 2 — ТБФ, 206 г/л H₂SO₄; 3 — 50 об. % Суанех 923 в EXXOL D80, 167 г/л H₂SO₄; 4 — 2ЭГ, 200 г/л H₂SO₄

Степень реэкстракции водой увеличивается в обратном порядке. Несмотря на более легкую водную реэкстракцию из 2ЭГ, при многоступенчатой экстракции – реэкстракции лучшие показатели по суммарному извлечению As(V) в реэкстракт получены для смешанного экстрагента ENIM 100, худшие — для 2ЭГ.

Таким образом, авторами сделан вывод, что экстрагенты на основе многоатомных спиртов являются более перспективными для извлечения мышьяка из сернокислых растворов.

Стоит отметить, что мышьяк достаточно хорошо экстрагируется одноатомными ВЖС в составе гетерополикислот с молибденом и вольфрамом [243]. Однако экстракция подобного рода соединений выходит за рамки настоящего обзора. Данного вопроса мы коснемся в следующей книге при обсуждении экстракции ВЖС металлокислот.

Экстракция мышьяковых кислот двух- и многоатомными ВЖС

В работе [241] рассмотрена экстракция мышьяка(III) и (V) 2-этилгексан-1,3-дионом (ЕНД) в сравнении с рядом фосфорорганических реагентов и гидроксамовой кислотой. Отмечено, что экстракция диолами отличается замедленной кинетикой, для достижения экстракционного равновесия необходимо не менее 10 мин. Процесс, вероятно, интенсифицируется при повышенной температуре, т. к. экстракцию проводили при 50 °С. На рисунке 74 представлены изотермы экстракции As(III) и As(V) изученными экстрагентами.

Как видно из рисунка, двухатомные спирты, как и одноатомные, лучше извлекают мышьяковую кислоту из сернокислых растворов. В частности, при экстракции 50 % ЕНД (3.2 моль/л) в толуоле из 150 г/л H₂SO₄ при 50 °С и О:В = 1:1 коэффициенты распределения составили $D_{As} \sim 3$ и ~ 0.4 для As(III) и As(V) соответственно. Увеличение кислотности водной фазы в пределах 50–200 г/л H₂SO₄ несколько улучшает экстракцию, коэффициенты распределения D_{As} возрастают с 1.7 до 3.4 для As(III) и от 0.3 до 0.5 As(V), но в меньшей степени, чем для других рассмотренных экстрагентов. Соэкстракция H₂SO₄ также небольшая — не более 5 % (6–7 г/л в экстрагенте при экстракции из 150 г/л H₂SO₄). Замена ароматического разбавителя (толуола) на алифатический (октан) практически не влияет на экстракционные свойства ЕНД.

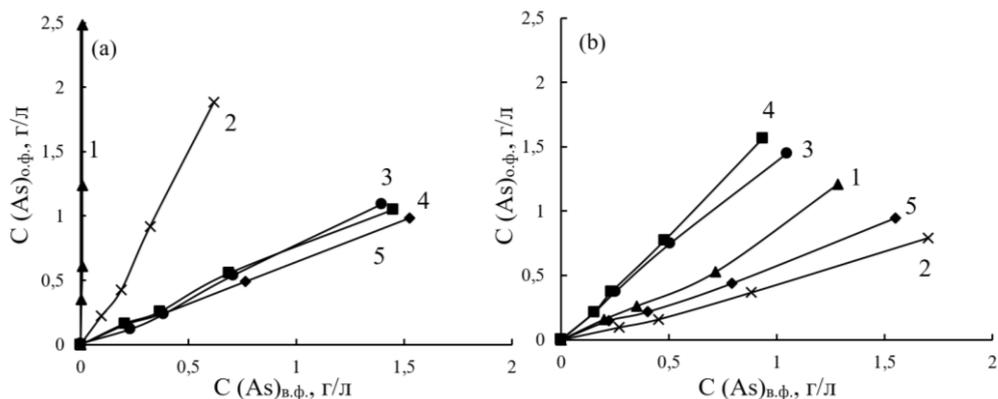


Рис. 74. Изотермы экстракции As(III) (a) и As(V) (b) из сернокислых растворов различными экстрагентами [241]: 1 — 0.2 моль/л (6.8 об. %) Суанех 301 в и. р.; 2 — 3.2 моль/л ЕНД в и. р.; 3 — 1.2 моль/л (50 об. %) Суанех 923 в и. р.; 4 — 1.1 моль/л (50 об. %) Суанех 925 в и. р.; 0.1 моль (2.1 об. %) RCONHOH C9-10 в и. р., и. р. = толуол. Состав исходного раствора (в г/л): 150 H₂SO₄; 0.2–2 As; T = 50 °C; τ = 5–15 мин

Исследование состава экстрагируемого комплекса методом сдвига равновесия показало, что в зависимости от экстрагируемой формы As(III) и As(V) в органическую фазу извлекается в составе комплексов с соотношением компонентов [ЕНД]:[As], равным 1:2 и 2:1 соответственно, что, вероятно, связано с различным ионным состоянием мышьяка в кислых растворах: мышьяковистая кислота H₃AsO₃ диссоциирует при pH < 2, с ростом кислотности возрастает доля катионной формы AsO⁺, а мышьяковая H₃AsO₄ при pH < 1 находится преимущественно в форме недиссоциированной кислоты [240].

Реэкстракция водой при 50 °C и O:B = 1:1 позволяет извлечь из фазы экстрагента порядка 32 % As(III) и 8–16 % As(V) за одну ступень. Очевидно, что для достаточной реэкстракции необходимо несколько ступеней или подбор подходящего реагента [241].

Как упоминалось выше [248], перспективными экстрагентами для извлечения мышьяка из сернокислых растворов являются смеси высокомолекулярных моно- и поли-ВЖС, например, описанных и запатентованных авторами [249, 250]. В патенте [249] заявлена эффективная экстракция мышьяка смесями одно- и многоатомных ВЖС (предпочтительно спиртов и диолов, содержащих от 7 атомов углерода в цепи) в углеводородных разбавителях. Как видно из табл. 55, экстракция мышьяка из растворов, содержащих (в г/л): 6.1 As(III) или 6.8 As(V), 45 Cu, 200 H₂SO₄, смесями одно- и двухатомных ВЖС, в том числе разбавленных в углеводородном разбавителе, протекает в несколько раз эффективнее, чем неразбавленным 2ЭГ.

В работе [242] изучалась экстракция As(V) из концентрированных сернокислых растворов, содержащих 10.4 моль/л H₂SO₄, — упаренных электролитов медного производства смесью 1,2-октандиола с 2ЭГ в сравнении с неразбавленным ТБФ. Изотермы экстракции представлены на рис. 75.

Очевидно, что экстракционная способность изученных реагентов сравнима. При такой высокой кислотности в фазу экстрагента заметной степени соэкстрагируется H₂SO₄ (рис. 76), что приводит к увеличению объема органической фазы вплоть до полного смешивания фаз при высоких O:B, поэтому O:B > 4 на стадии экстракции не использовали.

Экстракция As(III) и As(V) смесями
на основе диолов из раствора электролита [240, 249, 250]*

Состав экстрагента	О:В	Степень извлечения, E, %		Коэффициенты распределения, D	
		As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
100 % 2ЭГ	2:1	29.5	3.7	0.21	0.02
6 % тетрадекан-1,2-диол в 2ЭГ	2:1	68.0	38.0	1.06	0.31
6 % тетрадекан-1,2-диол в смеси декан-изодекан (9:1)	2:1	81.5	60	2.20	0.75
10 % октан-1,2-диол в ароматическом разбавителе Solvesso 100	1:1	85.0	84.0	5.67	5.25
10 % 2-фенилпропан-1,2-диол в смеси Solvesso100–ИДС (9:1)	1:1	67.0	56.0	2.03	1.27
15 % смесь изомерных додекандиолов с виценольными группами в Solvesso 100	1:1	59.0	31.0	1.44	0.45
10 % 2-метил-2-пропилпропан-1,3-диол в Solvesso 100	1:1	87.0	84.0	6.69	5.25
20 % 2-этилгексан-1,3-диол в Solvesso 100	1:1	78.0	22.0	3.55	0.28
4 % додекан-1,12-диол в 2-этилгексан-1,2-диол	1:1	33.0	23.0	0.49	0.30

* Состав исходного раствора (в г/л): 6.1 As(III); 6.8 As(V); 45 Ca, 200 H₂SO₄.

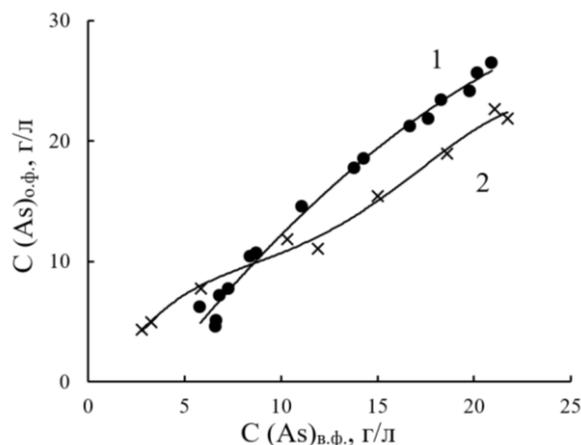


Рис. 75. Изотермы экстракции As(V) из концентрированного сернокислого раствора ТБФ (1) и 6 мас. % 1,2-октандиолом в 2ЭГ (2) [242]. Состав исходного раствора (в г/л): 23.9 As; 1022.2 H₂SO₄; T = 21 °C; τ = 20 мин

Как видно из рис. 76 *b*, при варьировании соотношения фаз при водной реэкстракции возможно частично отделить As(V) от H₂SO₄. Однако авторы при этом отмечали затруднения разделения фаз и помутнение водного реэкстракта, что может быть связано с этерификацией спиртов при высоких содержаниях H₂SO₄ в экстракте и/или их окислением с загрязнением реэкстракта продуктами реакций.

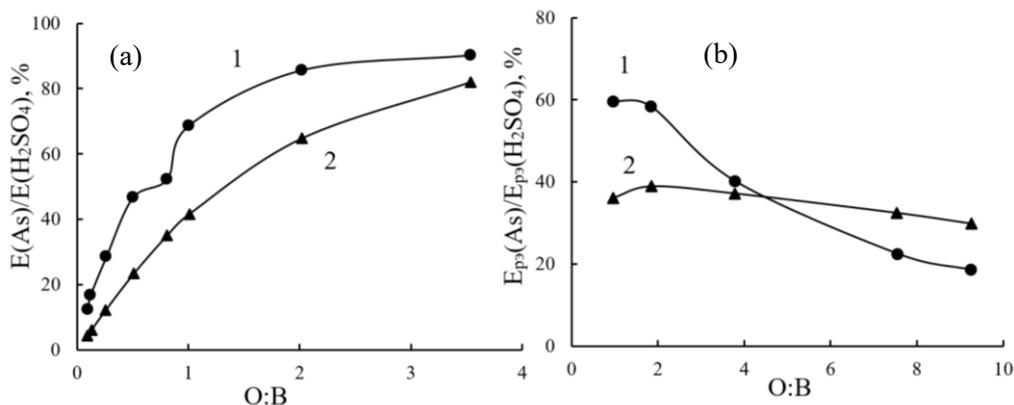


Рис. 76. Влияние отношения объемов фаз на стадиях экстракции (а) и водной реэкстракции (б) мышьяка и H₂SO₄ 6 мас. % 1,2-октандиолом в 2ЭГ [242]. Состав исходного раствора (в г/л): 23.9 As; 1022.2 H₂SO₄; 1 — As(V); 2 — H₂SO₄; T = 21 °C; τ = 20 мин

Таким образом, возможность использования смесей одноатомных ВЖС с диолами может иметь концентрационные ограничения по содержанию H₂SO₄, что требует дополнительных исследований.

Ароматические двух- и многоатомные спирты (алкилполифенолы), имеющие две OH-группы в вицинальном положении, также способны экстрагировать мышьяк за счет образования хелатных комплексов с As(III) и As(V) в кислых [240, 241, 251]. Например, известны такие комплексы с 1,2-дигидроксibenзолом (пирокатехином) и 1,2,3-тригидроксibenзолом (пирогаллолом), содержащими 3 и 2 молекулы полифенола. Простые полифенолы являются водорастворимыми, поэтому не могут быть использованы в качестве экстрагентов. Однако их высокомолекулярные моно- или диалкилзамещенные производные обладают требуемыми гидрофобными свойствами. Они могут быть получены по реакции между полифенолом и олефином в присутствии кислотного катализатора по известной технологии.

Для экстракции мышьяка из медного электролита, содержащего 200 г/л H₂SO₄, были опробованы экстрагенты на основе 0.3 моль/л гексилпирокатехола и 0.3 моль/л диоктилпирокатехола в керосине [240]. Установлено, что экстракция отличается быстрой кинетикой (равновесие устанавливается за 2 мин), степень извлечения мышьяка этими реагентами достигает 90 % за одну ступень. Реэкстракция из органической фазы проходит без проблем с помощью 1–3 моль/л NaOH. Для регенерации экстрагента необходима промывка кислым раствором.

Опыт и перспективы применения экстракции мышьяковых кислот одно- и двухатомными ВЖС, а также смесями на их основе

Результаты лабораторных испытаний экстракции одноатомными ВЖС и их смесями с диолами из реальных технологических растворов приведены в публикациях [245, 247, 249].

В частности, в работе [245] изучена возможность извлечения мышьяка(III) 10 об. % 2ЭГ в керосине из растворов солянокислотного выщелачивания вольфрамовых шлаков (см. также рис. 67). Как видно из рис. 77, для эффективного извлечения мышьяка из технологического раствора при O:B = 2:1 достаточно 2 теоретических ступеней противоточной экстракции. Результаты лабораторных испытаний представлены в табл. 56.

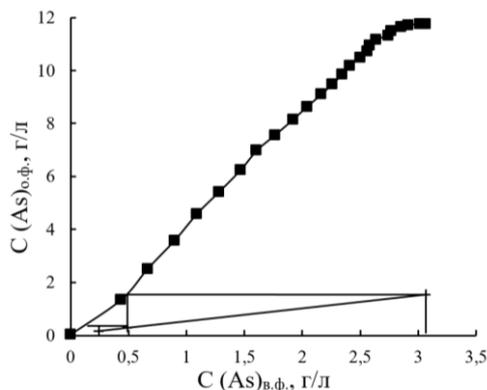


Рис. 77. Изотерма экстракции As(III) 10 об. % 2ЭГ в керосине из раствора выщелачивания вольфрамового шлака [245]. Состав исходного раствора (моль/л): 3.25 H⁺; 5.91 Cl⁻. Рабочая линия построена для O:B = 2:1; T = 30 °C; τ = 5 мин

Таблица 56

Результаты двухстадийной противоточной экстракции мышьяка 10 об. % 2ЭГ в керосине из технологического раствора [245]*

Элемент Тип раствора	Состав растворов, г/л				
	As _{общ.}	Fe _{общ.}	Ca ²⁺	Cl ⁻	H ⁺
Исходный раствор	3.06	22.72	25.14	209.6	3.25
Рафинат	0.08	22.55	25.14	206.62	3.21
Экстракт	1.49	0.08	–	1.49	0.02
Степень извлечения, %	97.3	0.75	–	1.42	1.29

* O:B = 2:1; T = 30 °C; τ = 5 мин.

Как видно из таблицы, в результате проведенных испытаний удалось извлечь в раствор 97.3 % мышьяка при соэкстракции не более 0.75 % железа. Кроме того, установлена незначительная соэкстракция HCl (~1.4 %), что следует учитывать сопутствующий процесс при дальнейшей разработке технологической схемы.

Авторами работы [247] проведены лабораторные и пилотные испытания экстракционной технологии снижения содержания мышьяка в отсечном медном электролите, содержащем (г/л): ~0.5 As(III), ~7.3 As(V), 200 г/л H₂SO₄, с использованием в качестве экстрагента неразбавленного 2ЭГ.

Как видно из результатов графической обработки изотермы экстракции (рис. 78), для снижения концентрации мышьяка до <2 г/л при доступном количестве теоретических ступеней экстракцию необходимо проводить при O:B = 5:1. Испытания проводили при O:B = 3:1 из-за ограниченных возможностей имеющегося оборудования (экстракционного каскада).

В ходе испытаний было опробовано три вида экстракционных установок: 8-ступенчатый каскад экстракторов смесительно-отстойного типа, пульсационная колонна и контактор Грассера.

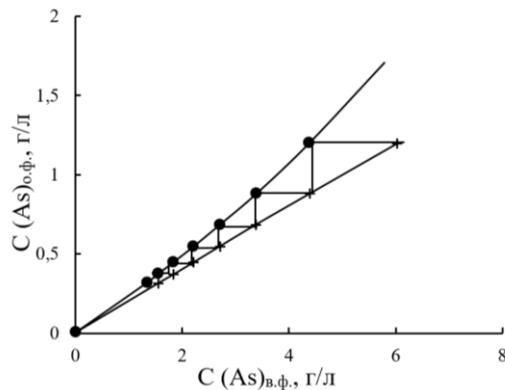


Рис. 78. Изотерма экстракции As(III) 2ЭГ из модельного раствора [247]. Состав исходного раствора (в г/л): 7.1 As(III); 150 H₂SO₄; T = 20 °C

В результате установлена возможность извлечения 60–63 % As(III) из модельного раствора за 5–8 ступеней противоточной экстракции на каскаде смесителей-отстойников при O:B = 3:1 (камера смешения — 35 см³, расслаивания — 208 см³); 44–58 % на пульсационной колонне (1600 мм, диаметр — 21 мм, объем — 0.5 л; 40–55 тарелок, отверстия 50 % поверхности; частота — 30–50 пульсаций/мин, амплитуда — 80–100 % расстояния между тарелками; O:B = 5:1) в зависимости от режима; при использовании контактора Грассера (35 отсеков, объем — 18 л, длина — 1 тыс. мм, диаметр — 150 мм; 10 об/мин, O:B=5:1) степень извлечения достигала 75 %. Реэкстракция мышьяка водой за одну ступень составляла ~70–90 % в зависимости от O:B (3–5:1) и применяемого оборудования.

Укрупненные пилотные испытания были проведены с использованием пульсационной колонны объемом 4 л, высотой 2000 мм с диаметром 52 мм, 30 % отверстий на модельном и технологическом растворах. Результаты представлены в табл. 57.

Таблица 57

Результаты пилотных испытаний экстракции мышьяка 2ЭГ из модельного и технологического растворов отсечного медного электролита на пульсационной колонне [247]*

Раствор	Степень извлечения, %				Содержание As в рафинате, г/л
	запуск 1	запуск 2	запуск 3	сумм.	
Исходный					
Модельный	58			58	3.3
Технологический	26	15	9	50	3.3

* Состав растворов (в г/л): 200 H₂SO₄; модельный — 5.1 As(III); технологический — 0.4 As(III), 6.9 As(V); O:B = 5:1; T = 20 °C.

Из таблицы видно, что для достижения сопоставимых результатов извлечения мышьяка из технологического раствора необходимо 3 цикла на экстракционной колонне, в то время как для извлечения As(III) достаточно одного. Реэкстракцию мышьяка из полученных экстрактов из-за установленных затруднений при разделении фаз в колонне проводили в экстракторе смесительно-отстойного типа. Установлено, что для эффективной реэкстракции As(V) достаточно водной промывки, для As(III) могут быть использованы растворы NaOH, но при использовании щелочных растворов

потребовалось 2 ступени реэкстракции, т. к. отмечались некоторые проблемы при расслаивании фаз.

Предложенный метод может быть использован для снижения концентрации мышьяка в отсечных медных электролитах, упрощая процесс их регенерации. Вопрос необходимости перевода As(V) в восстановленную форму As(III) для улучшения его экстракции, или прямой экстракции As(V) с более эффективным его извлечением из экстракта на стадии реэкстракции, зависит от технологических возможностей производственной площадки, и должен решаться в индивидуальном порядке после оценки экономической эффективности.

Возможность экстракции мышьяка смесями одно- и двухатомных алифатических ВЖС из технологических растворов описана в патентах [249, 250]. В частности, при экстракции из реального раствора медного электролита, состава (в г/л): 0.5 As(III), 10.5 As(V), 58 Cu, 10.5 Ni, 168 H₂SO₄ экстрагентом, содержащим 6 % тетрадекан-1,2-диола в смеси ISOPAR L-ИДС (9:1) при О:В = 3:1 степень извлечения As(V) составила 83 % за одну ступень. Реэкстракция водой прошла на 98 % за 2 ступени реэкстракции при О:В = 1:1. Отмечено, что использование экстрагента в обороте (4 цикла «экстракция – реэкстракция») практически не снижает его экстракционных свойств.

Таким образом, одно- и многоатомные ВЖС и смеси на их основе являются достаточно перспективными экстрагентами для извлечения мышьяковой и мышьяковистой кислот из растворов минеральных кислот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рациональное использование сырья и утилизация отходов является необходимым условием устойчивого развития. К одним из проблемных видов отходов относятся растворы минеральных кислот, содержащие различные примесные элементы, которые чаще всего вынуждены подвергать глубокой нейтрализации с получением отвальных продуктов, загрязняющих окружающую среду, поэтому актуальной задачей является проведение регенерации и очистки минеральных кислот для их повторного использования в производстве. В тоже время существует необходимость извлечения самих кислот из растворов сложного состава.

Одним из эффективных методов извлечения и очистки кислот является жидкостная экстракция. Жидкостная экстракция — это высокоэффективный, малореагентозатратный и поэтому относительно недорогой метод выделения целевого компонента из растворов сложного состава. В последние годы он все шире применяется в металлургических производствах, заменяя устаревшие энерго- и реагентозатратные технологии. При этом в текущих геополитических условиях все большее значение принимает доступность экстракционных реагентов для отечественной гидрометаллургии. В условиях практически полного отсутствия производства классических экстрагентов в России, а также санкционных ограничений поставок из Европы, очевидным является разворот в сторону азиатских поставщиков, а также использования, где это возможно, альтернативных отечественных экстракционных реагентов.

Как показано в настоящем обзоре, ВЖС соответствуют текущим требованиям рынка: производятся во многих дружественных странах Азиатско-Тихоокеанского региона, а также в России, хоть и в ограниченном количестве, но с перспективой увеличения производства; по физико-химическим и токсикологическим свойствам могут быть использованы в гидрометаллургических процессах; имеют высокое сродство к извлечению минеральных кислот различного состава, а также ряда металлокислот.

Как следует из изложенного в книге материала, экстракция минеральных кислот ВЖС интенсивно изучалась в течение многих лет. В данной монографии обобщены результаты по экстракции галогенводородных кислот, серной, фосфорной, азотной, борной и мышьяковых кислот преимущественно высокомолекулярными алифатическими спиртами. В результате установлены основные закономерности и механизмы экстракции кислот, разработаны и опробованы в укрупненных масштабах технологические схемы.

Особое внимание уделено экстракционному извлечению серной кислоты из растворов различных металлургических производств. Показано, что высокомолекулярные спирты и их смеси с третичными аминами могут быть использованы для глубокого селективного извлечения H_2SO_4 из кислых промышленных растворов в широком диапазоне концентраций кислоты.

Алифатические спирты, и в первую очередь диолы, являются высокоэффективными экстрагентами борной кислоты из различных солевых растворов. В результате, экстракционный способ с использованием спиртов позволяет не только обеспечивать производство борной кислоты, но и очищать от бора технологические стоки.

Таким образом, показано, что ВЖС имеют хорошие перспективы использования в экстракционных процессах извлечения и регенерации минеральных кислот, т. к. являются доступными и достаточно дешевыми реагентами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kesime, U. A review of acid recovery from acidic mining waste solutions using solvent extraction / Uchenna Kesime, Andreas Chrysanthou, Maurizio Catulli, Chu Yong Cheng // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. — 2018. — Vol. 93, № 12. — P. 3374–3385.
2. Касиков, А. Г. Утилизация и комплексная переработка продуктов и отходов газоочистки медно-никелевого производства / А. Г. Касиков, Н. С. Арешина; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации. Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук». Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева. — Апатиты, 2019. — 196 с.
3. Комарова, Л. Ф. Инженерные методы защиты окружающей среды. Техника защиты атмосферы и гидросферы от промышленных загрязнений / Л. Ф. Комарова, Л. А. Кормина. — Барнаул: Алтай, 2000. — 395 с.
4. Дюмаев, К. М. Регенерация отработанных сернокислотных растворов / К. М. Дюмаев, Э. И. Эльберт, В. С. Сушев, В. М. Перфильев. — М.: Химия, 1987. — 112 с.
5. McKinley, C. Hydrochloric acid regeneration in hydrometallurgical processes: a review / Caitlyn McKinley, Ahmad Ghahreman // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. — 2018. — Vol. 127. — № 3. — P. 157–168.
6. Gao, Y. Acid recovering and iron recycling from pickling waste acid by extraction and spray pyrolysis techniques / Ya Gao, Tong Yue, Wei Sun, Dongdong He, Chenglong Lu, Xinzhuang Fu // *Journal of Cleaner Production*. — 2021. — Vol. 312. — P. 1–8.
7. Moreira, V. R. One-step recycling of mineral acid from concentrated gold mining wastewater by high-temperature liquid–liquid extraction / Victor Rezende Moreira, Yuri Abner Rocha Lebron, D'ebora Gontijo, Míriam Cristina Santos Amaral // *Separation and Purification Technology*. — 2022. — Vol. 286. — P. 1–10.
8. Zhang, R. Extraction of boron from salt lake brine using 2-ethylhexanol / Ran Zhang, Yingming Xie, Jianfeng Song, Lixin Xing, Dingfeng Kong, Xue-Mei Li, Tao He // *Hydrometallurgy*. — 2016. — Vol. 160. — P. 129–136.
9. Guo, J. Boron extraction from lithium-rich brine using mixed alcohols / Jie Guo, Ying Yang, Xinyi Gao, Jianguo Yu // *Hydrometallurgy*. — 2020. — Vol. 197. — P. 1–9.
10. Xu, Z. Recovery of boron from brines with high magnesium content by solvent extraction using aliphatic alcohol / Zhenya Xu, Hui Su, Jian Zhang, Wensen Liu, Zhaowu Zhu, Jinggang Wang, Jing Chen, Tao Qi // *Royal Society of Chemistry. RSC Advances*. — 2021. — Vol. 11, № 26. — P. 16096–16105.
11. Peng, X. Recovery of boron from unacidified salt lake brine by solvent extraction with 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol / Xiaowu Peng, Dong Shi, Yuze Zhang, Licheng Zhang, Lianmin Ji, Lijuan Li // *Journal of Molecular Liquids*. — 2021. — Vol. 326. — P. 1–10.
12. Межов, Э.А. Экстракция аминами и четвертичными аммониевыми основаниями: справочник / Э. А. Межов. — М.: Атомэнергиздат, 1999. — 376 с.
13. Мартынов Б. В. Экстракция органическими кислотами и их солями: справочник по экстракции. Т. 3 / Б. В. Мартынов. — М.: Атомиздат, 1978. — Vol. 3. — 368 с.
14. Николотова, З. И. Экстракция нейтральными органическими соединениями: справочник / З. И. Николотова. — М.: Энергоатомиздат, 1999. — 544 с.
15. Шмидт, В. С. Экстракция аминами. — М.: Атомиздат, 1970. — 312 с.
16. Степанов, С. И. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований / С. И. Степанов, А. М. Чекмарев. — М.: ИзДАТ, 2004. — 347 с.

17. Холькин, А. И. Бинарная экстракция. Теория и применение / А. И. Холькин, В. В. Белова, А. А. Вошкин. — М.: Техносфера, 2021. — 353 с.
18. Белова, В. В. Использование ионных жидкостей и бинарных экстрагентов в экстракции / В. В. Белова, А. И. Холькин // Хим. Технология. — 2022. — Т. 23, № 10. — С. 430–437.
19. Gaikwad, S. Fatty alcohol market size, industry analysis report & forecast, 2016–2023. [Электронный ресурс]. — URL: <http://www.linkedin.com/pulse/fatty-alcohol-market-size-industry-analysis-report-forecast-gaikwad> (дата обращения: 18.01.2018).
20. Global fatty alcohol market demand, size & share to surpass USD 7.86 Bn by 2028, exhibit a CAGR of 5.30 %: электронное издание Bloomberg. 2023. — URL: <https://www.bloomberg.com/press-releases/2023-01-25/global-fatty-alcohol-market-demand-size-share-to-surpass-usd-7-86-bn-by-2028-exhibit-a-cagr-of-5-30-fatty-alcohol> (дата обращения: 15.12.2022).
21. Локтев, С. М. Высшие жирные спирты. Области применения, методы производства, физико-химические свойства / С. М. Локтев, В. Л. Клименко, В. В. Камзолкин, А. Т. Меняйло, Д. М. Рудковский, Д. В. Мушенко, И. А. Васильев, В. И. Любомилов, А. И. Куценко, М. М. Потарин. — М.: Химия, 1970. — 329 с.
22. Fatty alcohol: электронная энциклопедия Wikipedia. 2023. — URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Fatty_alcohol (дата обращения: 15.12.2022).
23. OECD SIDS Initial assessment report. Long chain alcohols: электронное издание материалов совещания SIAM 22 (Paris, France), 18–21 April 2006. — URL: <https://hpvchemicals.oecd.org/ui/handler.axd?id=82783104-d1af-4e21-8137-98b5b7f1ff81> (дата обращения: 15.12.2022).
24. Kenneally, C. J. Alcohols, higher aliphatic, survey and natural alcohols manufacture / Corey J. Kenneally // Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology. — USA, New Jersey: John Wiley & Sons Ltd, 2001. [Электронный ресурс]. — URL: <https://doi.org/10.1002/0471238961.1921182216052005.a01.pub2> (дата обращения: 15.12.2022).
25. Федосов, А. Е. Разработка научных основ высокоэффективных технологий алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений: специальность 05.17.04 «Технология органических веществ»: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / Федосов Алексей Евгеньевич. — М., 2014. — 22 с.
26. Research and Markets Ltd. Fatty Alcohol Market — Research and Markets 2021. [Электронный ресурс]. — URL: <https://www.researchandmarkets.com/reports/3973761/fatty-alcohol-market> (дата обращения: 15.12.2022).
27. Gunstone, F. D. The lipid handbook (with CD-ROM), 3rd Edition / Frank D. Gunstone, John L. Harwood, Albert J. Dijkstra. — Boca Raton, London, New York: CRC Press, 2007. — 792 p.
28. Oleo-chemicals market size, share & trends report: Oleochemicals market size, share & trends analysis report by product (fatty alcohols, fatty acid, glycerol), by region (North America, Europe, Asia Pacific, MEA, CSA), and segment forecasts, 2020–2027: Grand review research Report ID: 978-1-68038-282-2. Grand View Research Inc., 2020. [Электронный ресурс]. — URL: <https://www.globenewswire.com/news-release/2020/05/22/2037384/0/en/Oleochemicals-Market-Size-Share-Trends-Analysis-Report-By-Product-By-Region-And-Segment-Forecasts-2020-2027.html> (дата обращения: 15.12.2022).
29. Global fatty alcohol prices to continue the menacingly upward trail amid unsettling feedstock volatility. 2021. [Электронный ресурс]. — URL: <https://www.chemanalyst.com/NewsAndDeals/NewsDetails/global-fatty-alcohol-prices-to-continue-the-menacingly-upward-trail-amid-unsettling-feedstock-volatility-8942> (дата обращения: 15.12.2022).

30. Ziegler process: электронная энциклопедия Wikipedia. 2022. — URL: http://wiki5.ru/wiki/Ziegler_process (дата обращения: 15.12.2022).
31. Musayev, K. M. Higher linear olefins in surfactants commercial production / K. M. Musayev, T. K. Plaksunov // Oil Gas Chemistry. Technologies and equipment. — 2005. — № 2. — P. 47–56.
32. Fatty alcohol market size, share and COVID-19 impact analysis, by product (C₆–C₁₀, C₁₁–C₁₄, and C₁₅–C₂₂), by applications (soaps and detergents, personal care, lubricants, amines and others) and regional forecasts, 2020–2027: Report ID: FBI102900. Fortune Business Insights. [Электронный ресурс]. — URL: <https://www.fortunebusinessinsights.com/fatty-alcohols-market-102900> (дата обращения: 19.01.2021).
33. Производство жирных спиртов в 2010 году. [Электронный ресурс]. — URL: http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=8211 (дата обращения: 22.01.2018).
34. ЗАО «Сибур-Химпром», 28.02.2012. [Электронный ресурс]. — URL: <http://www.zavodfoto.livejournal.com/4515.html> (дата обращения: 22.01.2018).
35. СИБУР-Химпром продолжит модернизацию производства, 8.11.2019. [Электронный ресурс]. — URL: <http://www.mrc.ru/news/361554-sibur-himprom-prodolzhit-modernizaciu-proizvodstva> (дата обращения: 08.12.2022).
36. Запуск производства пластификаторов в Перми изменит баланс на сырьевом рынке, 3.08.2018 [Электронный ресурс]. — URL: <https://rupec.ru/news/38575> (дата обращения: 08.12.2022).
37. В Башкирии возобновят производство синтетических высших жирных спиртов, 1.11.2022. [Электронный ресурс]. — URL: <https://news.myseldon.com/ru/news/index/274252666> (дата обращения: 08.12.2022).
38. Rydberg, J. Solvent extraction principles and practice. Second edition, revised and expanded / Jan Rydberg, Michael Cox, Claude Musikas, Gregory R. Choppin. — USA, New York: CRC Press, 2004. — 764 p.
39. Larranaga, M. D. Hawley's condensed chemical dictionary. Sixteenth edition / Michael D. Larranaga, Richard J. Lewis Sr., Robert A. Lewis — USA, Hoboken, New Jersey: John Wiley&Sons, Inc., 2016. — 1547 p.
40. Вредные вещества в промышленности: справочник для химиков, инженеров и врачей. Т. 1 Органические вещества / под ред. Н. В. Лазарева, Э. Н. Левиной. — М.: Химия, 1976. — 592 с.
41. ГОСТ 26624-2016. 2-этилгексанол технический. Технические условия: межгосударственный стандарт: изд. офиц.: утв. и введ. в действие Приказом Федер. агентства по техн. регулированию и метрологии от 05 мая 2016 г. № 288-ст: введ. в действие в качестве нац. стандарта Российской Федерации: дата введ. 2018-01-01 / разработ. ФГУП «ВНИИ СМТ». — М.: Стандартиформ, 2019. — 19 с.
42. ГН 2.2.5.1313-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны: гигиенические нормативы: изд. офиц.: утв. и введ. в действие Постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 30.04.03, № 76 с 15 июня 2003 г. — М.: Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Минздрава России, 2003. — 268 с.
43. ГОСТ 13937-86 Спирты высшие жирные первичные фракций C₁₀–C₁₈, C₁₂–C₁₆. Технические условия: межгосударственный стандарт: изд. офиц.: утв. и введ. в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20.12.86 № 4187: переизд. (март 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, утвержденными в декабре 1989 г., октябре 1990 г., марте 1996 г. (ИУС 3-9 0, 1-9 1, 6-9 6) / разработ. Министерством нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР. — М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. — 8 с.

44. Orlandini, K. A. Solvent extraction studies with a hydrochloric acid-2-ethylhexanol system / K. A. Orlandini, M. A. Wahlgren, J. Barclay // *Anal. Chem. American Chemical Society*. — 1965. — Vol. 37, № 9. — P. 1148–1151.
45. Золотов, Ю. А. Экстракция галогенидных комплексов металлов / Ю. А. Золотов, Б. З. Йофа, Л. К. Чучалин. — М.: Наука, 1973. — 379 с.
46. Reburn, W. T. Equilibrium in liquid systems of three components / W. T. Reburn, W. N. Shearer // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*. — 1933. — Vol. 55, № 5. — P. 1774–1779.
47. Гринберг, А. А. Об экстракции кислот органическими растворителями / А. А. Гринберг, Г. С. Ложкина // *ЖНХ*. — 1960. — Т. 5, № 3. — С. 738–744.
48. Николотова, З. И. Справочник по экстракции. Экстракция нейтральными органическими соединениями. Т.1 / З. И. Николотова, Н. А. Карташова. — М.: Атомиздат, 1976. — 600 с.
49. Бакланова, И. В. Извлечение фтористоводородной и серной кислот после выделения ниобия и тантала / И. В. Бакланова, А. И. Николаев // *Цв. Металлы*. — 2001. — № 8. — С. 76–79.
50. Майоров, В. Г. Извлечение фтороводородной и серной кислот октанолом и другими нейтральными кислородсодержащими экстрагентами / В. Г. Майоров, И. В. Бакланова, А. И. Николаев, Л. А. Сафонова // *ЖПХ*. — 2000. — Т. 73, № 10. — С. 1636–1640.
51. Бакланова, И. В. Экстракция ниобия и тантала октанолом в технологии редкометального сырья: специальность 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов»: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Ирина Владимировна Бакланова; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева. — Апатиты, 2004. — 20 с.
52. Копкова, Е. К. Выщелачивание ниобия и тантала из перовскитового концентрата в среде неводного растворителя / Е. К. Копкова, М. А. Муждабаева, П. Б. Громов // *Хим. технология*. — 2008. — Т. 9, № 6. — С. 265–270.
53. Копкова, Е. К. Сольвометаллургическая переработка медно-никелевого конвертерного шлака / Е. К. Копкова, Е. А. Щелокова, П. Б. Громов, М. А. Муждабаева // *Хим. технология*. — 2010. — Т. 11, № 5. — С. 272–281.
54. Патент № 2387722 Российская Федерация, МПК С22В 34/24 (2006.01), С22В 3/16 (2006.01). Способ переработки перовскитового концентрата с извлечением ниобия и тантала: № 2008132396/02: заявл. 05.08.2008: опубл. 27.04.2010 / М. А. Муждабаева, Е. К. Копкова, П. Б. Громов. — 6 с.
55. Копкова, Е. К. Разложение перовскитового концентрата фтороводородными экстрактами алифатических спиртов / Е. К. Копкова, М. А. Муждабаева, П. Б. Громов, С. В. Дрогобужская // *Хим. технология*. — 2011. — Т. 12, № 2. — С. 99–107.
56. Патент № 2434958 Российская Федерация, МПК С22В 34/24 (2006.01), С22В 3/16 (2006.01). Способ извлечения ниобия и тантала из титансодержащего редкометального концентрата: № 2010125363/02: заявл. 21.06.2010: опубл. 27.11.2011 / М. А. Муждабаева, Е. К. Копкова, П. Б. Громов. — 6 с.
57. Копкова, Е. К. Неводное разложение лопаритового концентрата октанольными экстрактами фтороводородной кислоты // Е. К. Копкова, М. А. Муждабаева, П. Б. Громов // *Хим. технология*. — 2012. — Т. 13, № 2. — С. 101–108.
58. Kopykova, E. K. Processing of titanomagnetite concentrate with a hydrochloric extract of n-octanol / E. K. Kopykova, E. A. Shchelokova, P. B. Gromov // *Hydrometallurgy*. — 2015. — Vol. 156. — P. 21–27.

59. Копкова, Е. К. Выщелачивание ниобия(V) и тантала(V) из плембомикролита неводным растворителем на основе одноатомных алифатических спиртов / Е. К. Копкова, М. А. Муждабаева, П. Б. Громов, С. В. Дрогобужская // Химическая технология. — 2015. — Т. 16, № 1. — С. 39–45.
60. Щелокова, Е. А. Физико-химические исследования процесса экстракции минеральных кислот алифатическими спиртами и разработка сольвометаллургического передела титаномагнетита: специальность 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Елена Анатольевна Щелокова; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева. — Апатиты, 2016. — 169 с.
61. Копкова, Е. К. Низкотемпературное неводное разложение пирохлора органическим растворителем / Е. К. Копкова, М. А. Муждабаева, П. Б. Громов, В. Я. Кузнецов // Цв. металлы. — 2016. — № 2. — С. 62–68.
62. Binnemans, K. Solvometallurgy: an emerging branch of extractive metallurgy / K. Binnemans, P. T. Jones // J. Sustain. Metall. — 2017. — Vol. 3, № 3. — P. 570–600.
63. Копкова, Е. К. Разложение висмутотанталитового концентрата неводным растворителем на основе одноатомного алифатического спирта и фтороводородной кислоты / Е. К. Копкова, М. А. Муждабаева, В. Я. Кузнецов, П. Б. Громов // Хим. технология. — 2019. — Т. 20, № 3. — С. 104–111.
64. Коровин, С. С. Экстракция плавиковой кислоты три-н-бутилфосфатом / С. С. Коровин, Ю. И. Кольцов, А. М. Резник, И. А. Апраксин // ЖНХ. — 1966. — Т. 21, № 1. — С. 180–183.
65. Crittenden, E. D. Extraction of hydrogen chloride from aqueous solutions / Eugene D. Crittenden Jr., A. Norman Hixson // Ind. and Eng. Chem. American Chemical Society. — 1954. — Vol. 46, № 2. — P. 265–273.
66. Касиков, А. Г. Экстракция серной и соляной кислот высокомолекулярными алифатическими спиртами различного строения / А. Г. Касиков, А. М. Петрова // ЖПХ. — 2008. — Т. 81, № 12. — С. 1966–1970.
67. Копкова, Е. К. Экстракция хлороводородной кислоты одноатомными высокомолекулярными алифатическими спиртами / Е. К. Копкова, П. Б. Громов, Е. А. Щелокова // Хим. технология. — 2008. — № 3. — С. 20–25.
68. Копач, С. Условия образования трех фаз в системе н-гептан – алифатические спирты – вода – соляная кислота / С. Копач, Б. Ежовска-Тшебятковска // ЖНХ. — 1971. — Т. 16, № 2. — С. 457–463.
69. Kasikov, A. G. Extraction of sulfuric and hydrochloric acids with macromolecular aliphatic alcohols of varied structure / A. G. Kasikov, A. M. Petrova // Russ. J. Appl. Chem. — 2008. — Vol. 81, № 12. — P. 2079–2083.
70. Гиндин Л. М. Экстракция соляной кислоты и хлористого кальция изоамиловым спиртом / Л. М. Гиндин, И. Ф. Копп, А. М. Розен, Э. Ф. Коуба // ЖНХ. — 1960. — Т. 5, № 1. — С. 140–148.
71. Gromov, P. V. Regeneration of sulfuric acid from electrolyte waste of the copper-smelting plant using solvent extraction / P. V. Gromov, A. G. Kasikov, E. A. Shchelokova, A. M. Petrova // Hydrometallurgy. — 2018. — Vol. 175. — P. 187–192.
72. Щелокова, Е. А. Растворимость одноатомных алифатических спиртов в воде и водных растворах хлороводородной кислоты / Е. А. Щелокова, Е. К. Копкова, П. Б. Громов, Г. В. Короткова // ЖПХ. — 2012. — Т. 85, № 3. — С. 495–499.
73. Бургер, К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах / Кальман Бургер. — М.: Мир, 1984. — 256 с.

74. Трейбал Р. Жидкостная экстракция / под ред. С. З. Кагана. — М.: Химия, 1966. — 723 с.
75. Николаев А. В. Экстракция неорганических веществ (Диаграммы расслоения, распределения, высаливания и разделения) / под ред. А. В. Николаева. — Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1970. — 338 с.
76. Patent № 4237110A US, IPC C01B 7/08, C13K 1/04. Process for separating and recovering concentrated hydrochloric acid from the crude product obtained from the acid hydrolysis of cellulose: № 34,784: application 30.04.1979: publ. 02.12.1970 / Allen V. Forster, Lyle E. Martz, Douglas E. Leng. — URL: <https://patents.google.com/patent/US4237110A/en?q=US4237110A> (date of the application: 14.06.2023).
77. McKetta, J. J. Encyclopedia of chemical processing and design. Vol. 21. Expanders to finned tubes: selection of / edited by John J. McKetta, William A. Cunningham. — USA, New York, Basel: Marcel Dekker, INC, 1984. — 500 p.
78. Копкова, Е. К. Разложение ванадийсодержащего титаномагнетита в среде неводного растворителя на основе алифатических спиртов / Е. К. Копкова, Е. А. Щелокова, П. Б. Громов, Г. И. Кадырова // Цв. металлы. — 2012. — № 6. — С. 54–59.
79. Копач, С. Условия образования трех фаз в системе серная кислота – три-н-бутилфосфат – алифатические углеводороды // ЖНХ. — 1972. — Т. 27, № 8. — С. 2278–2283.
80. Cattrall, R. W. The distribution of sulphuric acid between isoamyl alcohol and water / R. W. Cattrall, B. O. West // Aust. J. Chem. — 1966. — Vol. 19, № 12. — P. 2385–2387.
81. Agrawal, A. An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries / A. Agrawal, K. K. Sahu // J. Hazard Mater. — 2009. — Vol. 171, № 1–3. — P. 61–75.
82. Naito, K. The mechanism of the extraction of several proton acids by tri-n-butyl phosphate / K. Naito, T. Suzuki // J. Phys. Chem. American Chemical Society. — 1962. — Vol. 66, № 6. — P. 983–988.
83. Жаровский, Ф. Г. Экстракция азотной, серной и фосфорной кислот некоторыми кислородсодержащими органическими растворителями / Ф. Г. Жаровский, В. Ф. Мельник // ЖНХ. — 1961. — Т. 6, № 6. — С. 1466–1470.
84. Сергиевский, В. В. Гидратация при экстракции серной кислоты спиртами / В. В. Сергиевский, Л. Б. Федянина, Г. А. Ягодин // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. — 1979. — Т. 22, № 12. — С. 1483–1487.
85. Тюремнов, А. В. Разработка экстракционной технологии регенерации серной кислоты в производствах цветных металлов и диоксида титана: специальность 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Александр Вадимович Тюремнов; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева. — Апатиты, 2004. — 143 с.
86. Копач, С. Экстракция серной кислоты в трехфазных системах типа бензол-н-амиловый спирт – серная кислота – вода / С. Копач, Ц. Генечковска // ЖНХ. — 1980. — Т. 25, № 4. С. 1060–1065.
87. Склокин, Л. И. Регенерация серной кислоты из производственных растворов / Л. И. Склокин, А. В. Тюремнов, В. Т. Калинин // Хим. технология. — 2002. — № 8. — С. 25–31.
88. Николаев, П. В. Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств / П. В. Николаев, Н. А. Козлов, С. Н. Петрова. — Иваново: Изд-во ИвГХТУ, 2007. — 116 с.

89. Levitt, N. Heterogeneous chemistry of butanol and decanol with sulfuric acid: implications for secondary organic aerosol formation / Nicholas P. Levitt, Jun Zhao, Renyi Zhang // *The J. of Phys. Chem. A.* — 2007. — Vol. 110. — P. 13215–13220.
90. Deming, B. L. Measurements of the partitioning of nitric acid and sulfuric acid in aqueous/organic phase-separated systems / Benjamin L. Deming, Paul J. Ziemann // *Environmental Science: Atmospheres.* Royal Society of Chemistry. — 2021. — Vol. 1, № 2. — P. 93–103.
91. Касиков, А. Г. Экстракция серной кислоты из маточного раствора ЗФ «ГМК “Норильский никель”» / А. Г. Касиков, Е. Г. Багрова, А. М. Петрова, Е. А. Щелокова // *Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение.* — 2018. — Т. 1, № 2. — С. 275–279.
92. Разработка физико-химических основ и технологий извлечения и глубокой очистки тяжелых металлов при переработке кобальтсодержащего сырья и отходов медно-никелевого производства: отчет о научно-исследовательской работе (заключительный) / Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева; руководитель П. Б. Громов, научный руководитель А. Г. Касиков. – Шифр темы 6-2005–3415; Инв. — Апатиты, 2008. — 181 с. — Текст: непосредственный.
93. Робинсон, Р. Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стокс; под ред. А. Н. Фрумкина. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. — 646 с.
94. Eyal, A. M. Recovery and concentration of strong mineral acids from dilute solutions through LLX. I: Review of parameters for adjusting extractant property and analysis of process options / A. M. Eyal, A. M. Baniel // *Solvent Extraction and Ion Exchange.* — 1991. — Vol. 9, № 2. — P. 195–210.
95. Eyal, A. M. Recovery and concentration of strong mineral acids from dilute solutions through LLX. II: Reversible extraction with branched-chain amines / A. M. Eyal, B. Hazan, R. Bloch // *Solvent Extraction and Ion Exchange.* — 1991. — Vol. 9, № 2. — P. 211–222.
96. Eyal, A. Recovery and concentration of strong mineral acids from dilute solutions through LLX. III: A “temperature swing” based process // *Solvent Extraction and Ion Exchange.* — 1991. — Vol. 9, № 2. — P. 223–236.
97. Patent № 3211526A US Recovery of sulfuric acid from an aqueous solution containing metal values by extraction with tertiary amines: № 300,399: application 06.08.1963: publ. 12.10.1965 / David J. Crouse, Jr. — URL: <https://patents.google.com/patent/US3211526A/en?q=US3211526A> (date of the application: 14.06.2023).
98. Акимова, И. Д. Извлечение серной кислоты из гидролизных стоков производства диоксида титана / И. Д. Акимова, Т. В. Молчанова, Р. С. Щипанова, В. В. Головки // *Цв. металлы.* — 2018. — № 10. — С. 54–59.
99. Agrawal, A. Extraction of acid and iron values from sulphate waste pickle liquor of a steel industry by solvent extraction route / Archana Agrawal, S. Kumari, B. C. Ray, K. K. Sahu // *Hydrometallurgy.* — 2007. — Vol. 88, № 1. — P. 58–66.
100. Agrawal, A. Liquid-liquid extraction of sulphuric acid from zinc bleed stream / Archana Agrawal, S. Kumari, K. K. Sahu // *Hydrometallurgy.* — 2008. — Vol. 92, № 1. — P. 42–47.
101. Kesieme, U. K. Recovery of sulphuric acid from waste and process solutions using solvent extraction / Uchenna K. Kesieme, Hal Aral, Mikel Duke, Nicholas Milne, Chu Yong Cheng // *Hydrometallurgy.* — 2013. — Vol. 138. — P. 14–20.
102. Haghshenas, D. F. A comparison between TEHA and Cyanex 923 on the separation and the recovery of sulfuric acid from aqueous solutions / D. Fatmehsari Haghshenas, D. Darvishi, H. Rafieipour, E. Keshavarz Alamdari, A.A. Salardini // *Hydrometallurgy.* — 2009. — Vol. 97, № 3. — P. 173–179.

103. Yang, X. Separation and recovery of sulfuric acid from acidic vanadium leaching solution of stone coal via solvent extraction / Xiao Yang, Yimin Zhang, Shenxu Bao // *J. of Environment. Chem. Eng.* — 2016. — Vol. 4, № 1. — P. 1399–1405.
104. Патент № 2159293 Российская Федерация, МПК C22B 3/20 (2000.01), C01B 17/90 (2000.01). Способ переработки растворов, содержащих серную кислоту и цветные металлы: № 2000103985/02: заявл. 21.02.2000: опубл. 20.11.2000 / Г. П. Мироевский, К. А. Демидов, М. В. Кудряков, О. А. Хомченко, А. Г. Касиков. — 4 с.
105. Патент № 2630988 Российская Федерация, МПК C01B 17/90 (2006.01), C22B 15/00 (2006.01), C22B 23/00 (2006.01), C22B 3/26 (2006.01). Способ переработки сернокислого раствора, содержащего примесные элементы: № 2016150231: заявл. 20.12.2016: опубл. 15.09.2017 / А. Г. Касиков, А. М. Петрова, Е. Г. Баргова. — 12 с.
106. Patent № 4608245A US, IPC C01B 17/74, C01B 17/90, C13K 1/02, B01D 59/30. Method of separation of sugars and concentrated sulfuric acid: № 788,397: application 17.10.1985: publ. 26.08.1986 / James L. Gaddy, Edgar C. Clausen. — URL: <https://patents.google.com/patent/US4608245?q=US4608245A> (date of the application: 14.06.2023).
107. Касиков, А. Г. Применение и перспективы использования экстракционных процессов в отечественной технологии медно-никелевого сырья // *Хим. технология.* — 2002. — № 4. — С. 29–36.
108. Патент № 2216507 Российская Федерация, МПК C01B 17/90 (2000.01), C22B 3/26 (2000.01). Способ переработки раствора, содержащего серную кислоту и примесные элементы: № 2002106430/12: заявл. 11.03.2002: опубл. 20.11.2003, Бюл. № 32 / Л. И. Склокин, А. В. Тюремнов, В. Т. Калинин. — 13 с.
109. Касиков, А. Г. Развитие технологий производства Кольского кобальта. 80 лет пути // *Хим. технология.* — 2020. — Т. 21, № 8. — С. 364–372.
110. Дворникова, А. М. Применение и перспективы расширения использования экстракционных технологий при переработке отходов и промпродуктов цветной металлургии Арктической зоны / А. М. Дворникова, Е. А. Щелокова, А. Ю. Соколов, А. Г. Касиков // *Вестник КНЦ РАН.* — 2021. — № 3(13). — С. 12–17.
111. Филатов, Ю. В., Соколов Г. С., Прядко Э. П. Исследование возможности регенерации серной кислоты производства пигментной двуокиси титана методом экстракции // *Лакокрасочные материалы и их применение.* — 1976. — № 6. — С. 48–49.
112. Склокин, Л. И. Регенерация серной кислоты из маточников медеплавильного цеха комбината «Североникель» / Л. И. Склокин, С. И. Маслбоева, А. Ю. Сухоржевский // *Цв. металлы.* — 1996. — № 8. — Р. 17–19.
113. Gottlieb, K. The use of pulsed perforated plate extraction column for recovery of sulphuric acid from copper tank house electrolyte bleeds / Ken Gottlieb, Baruch Grinbaum, Dehong Chen, Geoff W. Stevens // *Hydrometallurgy.* — 2000. — Т. 58. — С. 203–213.
114. Gottlieb, K. Recovery of sulfuric acid from copper tank house electrolyte bleeds / Ken Gottlieb, Baruch Grinbaum, Dehong Chen, Geoff W. Stevens // *Hydrometallurgy.* — 2000. — Т. 56. — С. 293–307.
115. Арешина, Н. С. Поведение осмия в процессах утилизации промывной серной кислоты медно-никелевого производства и совершенствование способов его извлечения: специальность 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Наталья Станиславовна Арешина; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева. — Апатиты, 2004. — 197 с.

116. Viljoen, K. Pilot-plant study of sulfuric acid extraction from a nickel electrolyte using Alamine 308 / K. Viljoen, K. Sole, L. Bryson // *Proceeding of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy Base Metals Conference, (27–31 July 2009)*. — Botswana, Kasane, 2009. — P. 171–184.
117. Ntengwe, F. W. Removal of sulphuric acid from electrowin solutions by reactive extraction using Alamine 336 in isodecanol-Shellsol 2325 solvent mixture / Felix W. Ntengwe // *Int. J. of ChemTech Research*. — 2010. — Vol. 2, № 4. — P. 2131–2139.
118. Петрова А. М. Исследование и разработка экстракционных процессов извлечения рения из отходов медно-никелевого производства и вторичного сырья: специальность 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Анна Михайловна Петрова; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева. — Апатиты, 2012. — 144 с.
119. Касиков, А. Г. Экстракция рения(VII) три-изо-октиламином из сернокислых растворов / А. Г. Касиков, А. М. Петрова // *ЖПХ*. — 2006. — Т. 79, № 6. — С. 925–929.
120. Петрова, А. М. Жидкостная экстракция мышьяка из кислых технологических растворов фосфорорганическими экстрагентами и их смесями / А. М. Петрова, А. Г. Касиков // *Хим. технология*. — 2018. — Т. 19, № 2. — С. 64–73.
121. Петрова, А. М. Возможности жидкостной экстракции для извлечения мышьяка из кислых технологических растворов высокомолекулярными спиртами, гидроксамовыми кислотами, аминами и синергетическими смесями экстрагентов / А. М. Петрова, А. Г. Касиков // *Хим. технология*. — 2018. — Т. 19, № 3. — С. 125–134.
122. Petrova A. M., Kasikov A. G. Liquid solvent extraction of arsenic from acidic process solutions by organophosphorus extractants and their mixtures // *Theoretical Foundations of Chem. Eng.* — 2019. — Vol. 53, № 4. — P. 661–668.
123. Патент № 2571904 Российская Федерация, МПК C01G 23/053 (2006.01), C22B 3/08 (2006.01), C22B 3/26 (2006.01). Способ переработки титансодержащего материала: № 2014145044/05: заявл. 06.11.2014: опубл. 27.12.2015, Бюл. № 37 / Л. Г. Герасимова, А. Г. Касиков, Е. Г. Багрова. — 10 с.
124. Geist, A. Extraction of nitric acid into alcohol: kerosene mixtures / Andreas Geist // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. — 2010. — Vol. 28, № 5. — P. 596–607.
125. Zhang, G. Studies on the oxidation reaction of octanol-2 with nitric acid by infrared spectroscopy / G. Zhang [et al.] // *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi (Spectroscopy and Spectral Analysis)*. — 1998. — Vol. 18, № 2. — P. 158–161.
126. van Woezik, B. A. A. The nitric acid oxidation of 2-octanol. A model reaction for multiple heterogeneous liquid-liquid reactions / B. A. A. van Woezik, K. R. Westerterp // *Chem. Eng. and Processing*. — 2000. — Vol. 39, № 6. — P. 521–537.
127. Shen, J. Investigation of nitration processes of iso-octanol with mixed acid in a microreactor / Jiani Shen, Yuchao Zhao, Guangwen Chen, Quan Yuan // *Chinese J. of Chem. Eng.* — 2009. — Vol. 17, № 3. — P. 412–418.
128. Šipka, V. A. Thermodynamics of nitric acid extraction with iso-butanol. I. Water activity in iso-butanol / V. A. Šipka, A. Lj. Ruvarac, M. M. Kopečni // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. — 1990. — Vol. 8, № 2. — P. 271–282.
129. Gilmour, R. Phosphoric Acid: purification, uses, technology, and economics / Rodney Gilmour. — USA, Florida, Boca Raton: CRC Press, Taylor&Francis group, 2014. — 355 p.

130. Patent № 3903247A US, IPC C01B 25/16. Cleaning of phosphoric acid: № 485,804: application 05.07.1974: publ. 02.09.1975 / Ruth Blumberg, Avraham Matitiah Baniel. — URL: <https://patents.google.com/patent/US3903247> (date of the application: 14.06.2023).
131. Abdalbake, M. Synergistic effect of some alcohols on the extraction of H₃PO₄ from Syrian wet phosphoric acid by TBP / Mohamedalkhaled Abdalbake, Omar Shino // Periodica Polytechnica. Chem. Eng. — 2007. — Vol. 51, № 1. — P. 3–6.
132. Ye, C. Wet process phosphoric acid purification by solvent extraction using n-octanol and tributylphosphate mixtures / Changwen Ye, Jun Li // J. of Chem. Tech. Biotechnol. — 2013. — Vol. 88, № 9. — P. 1715–1720.
133. Guirguis, L. A. One stage solvent extraction synergism for the purification of industrial wet process phosphoric acid to the food grade quality / Laila A. Guirguis, Nagwa I. Falila, Lele H. Khalil // Int. J. of Advanced Research. — 2016. — Vol. 4, № 4. — P. 1554–1564.
134. Li, X. Wet process of phosphoric acid purification by solvent extraction using tri-n-butyl phosphate and cyclohexanol mixtures / Xing Li et al. // J. Serb. Chem. Soc. — 2017. — Vol. 82, № 5. — P. 579–592.
135. Patent № 1838431A US Process for obtaining orthophosphoric acid and/or conversion products thereof: № 477,986: application 26.08.1930: publ. 29.12.1931 / Charles H. Milligan. — URL: <https://patents.google.com/patent/US1838431A/en?q=US1838431A> (date of the application: 14.06.2023).
136. Patent № 1857470A US Process for obtaining orthophosphoric acid and/or conversion products thereof: № 477,984: application 26.08.1930: publ. 10.05.1932 / Charles H. Milligan, Simon Klosky. — URL: <https://patents.google.com/patent/US1857470A/en?q=US1857470A> (date of the application: 14.06.2023).
137. Patent № 1929441A US Process for obtaining orthophosphoric acid and/or conversion product thereof: № 477,982: application 26.08.1930: publ. 10.10.1933 / Charles H. Milligan. — URL: <https://patents.google.com/patent/US1929441A/en?q=US1929441A> (date of the application: 14.06.2023).
138. Patent № 1929442A US Process for obtaining orthophosphoric acid and/or conversion products thereof: № 477,983: application 26.08.1930: publ. 10.10.1933 / Charles H. Milligan. — URL: <https://patents.google.com/patent/US1929442A/en?q=US1929442A> (date of the application: 14.06.2023).
139. Patent № 2885265A US Process for producing substantially pure orthophosphoric acid: № 516,865: application 21.10.1955: publ. 05.05.1959 / George L Cunningham. — URL: <https://patents.google.com/patent/US2885265A/en?q=US2885265A> (date of the application: 14.06.2023).
140. Patent № 3723606A US, IPC C01B 25/16. Production of phosphoric acid: № 100, 367: application 21.12.1970: publ. 27.03.1973 / William Christian Klingelhoefer, James Earl Sansing, Jr. — URL: <https://patents.google.com/patent/US3723606A/en?q=US3723606A> (date of the application: 14.06.2023).
141. Patent № 3867511A US, IPC C01B 25/16. Solvent extraction of H₃PO₄: № 333,084: application 16.02.1973: publ. 18.02.1975 / Peter T. Chiang, John D. Nickerson. — URL: <https://patents.google.com/patent/US3867511A/en?q=US3867511A> (date of the application: 14.06.2023).
142. Patent № 4065547A US IPC C01B 25/16. Method of defluorinating phosphoric acid: № 603,732: application 11.08.1975: publ. 27.12.1977 / Maurice Leroy, Jacques Helgorsky. — URL: <https://patents.google.com/patent/US4065547A/en?q=US4065547A> (date of the application: 14.06.2023).

143. Тюремнов, А. В. Экстракция фосфорной кислоты одноатомными высокомолекулярными алифатическими спиртами / А. В. Тюремнов, Е. К. Копкова, П. Б. Громов, Е. А. Щелокова // Хим. технология. — 2008. — № 5. — С. 193–196.
144. Кадырова, Г. И. Изучение механизма экстракции фосфорной кислоты одноатомными алифатическими спиртами методом ИК-спектроскопии / Г. И. Кадырова, Е. К. Копкова, Е. А. Щелокова, П. Б. Громов // Вестник КНЦ РАН. — 2013. — № 4(15). — С. 67–73.
145. Голышко, З. Ш. Экстракция фосфорной кислоты кислородсодержащими органическими растворителями / З. Ш. Голышко, Д. И. Скороваров, В. Ф. Смирнов, Н. В. Скворцов // ЖПХ. — 1965. — Т. 38. — С. 271–274.
146. Ruiz, F. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with isoamyl alcohol. Part I. Liquid-liquid equilibrium of the water-phosphoric acid-isoamyl alcohol at 25 °C / Francisco Ruiz, Antonio Marcilla, Ana M. Ancheta, Jose A. Caro // Solvent Extraction and Ion Exchange. — 1985. — Vol. 3, № 3. — P. 331–343.
147. Khorfan, S. Extraction of H₃PO₄ from wet phosphoric acid by nC₄–nC₇ alcohols / Saad Khorfan, O. Shino, Abdulrhman Wahoud // Periodica Polytechnica Ser. Chem. Eng. — 2001. — Vol. 45, № 2. — P. 139–148.
148. 1-Butanol [электронный справочник PubChem]. — URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/263> (дата обращения: 18.12.2021).
149. Patent № 3338674A US Process for preparation of substantially pure phosphoric acid: № 279,156: application 09.05.1963: publ. 29.08.1967 / Avraham M. Baniel, Blumberg Ruth, Alon Alexander. — URL: <https://patents.google.com/patent/US3338674A/en?q=US3338674A> (date of the application: 14.06.2023).
150. Patent № 4877594A US IPC C01B 25/16. Purification of phosphoric acid: № 283,560: application 13.12.1988: publ. 31.10.1989 / Laurence W. Bierman, Michael L. Lopez, James E. Perkins, III. — URL: <https://patents.google.com/patent/US4877594A/en?q=US4877594A> (date of the application: 14.06.2023).
151. Patent № 6251351B1 US IPC C01B 25/16. Wet-process technique for refining phosphoric acid: № 09/155,448: application 02.02.1998: publ. 26.06.2001 / Istvan Potencsik; Alexander Maurer; BK Giulini Chinie GmbH & Co., OHG, Deutschlandpat. — URL: <https://patents.google.com/patent/US6251351B1/en?q=US6251351B1> (date of the application: 14.06.2023).
152. Копкова, Е. К. Physicochemical properties of phosphate extracts and mutual solubility of phases in the extraction system with monofunctional aliphatic alcohols // Theoretical Foundations of Chem. Eng. — 2014. — Vol. 48, № 2. — P. 212–221.
153. Нзасангинама, Э. Экстракция фосфорной и серной кислот органическими растворителями из их смешанных растворов: специальность 05.17.01 «Технология неорганических веществ»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Нзасангинама Эмильен; РХТУ им. Д. И. Менделеева. — М., 2003. — 160 с.
154. Золотов, Ю. А. Гидратация и сольватация экстрагирующихся кислот и солей // Успехи химии. — 1963. — Т. 32, № 2. — С. 220–238.
155. Чичибабин, А. Е. Основные начала органической химии. Т. 1 / под ред. П. Г. Сергеева. — М., Л.: ГосХимИздат, 1954. — 798 с.
156. Казицина, Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская. — М.: Высшая школа, 1971. — 264 с.
157. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / под ред. Ю. А. Пентина. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 2013. — 589 с.
158. Тиниус, К. Пластификаторы / под ред. Ф. В. Рабинович. — М.: Химия, 1964. — 916 с.

159. Печковский, В. В. Атлас инфракрасных спектров фосфатов: Ортофосфаты. — М.: Наука, 1981. — 248 с.
160. Серякова, И. В. О гидратации и сольватации экстрагирующихся сильных кислот / И. В. Серякова, Ю. А. Золотов, А. В. Карякин, Л. А. Грибов // ЖНХ. — 1963. — Т. 8, № 2. — С. 474–480.
161. Майоров, В. Д. Исследование сольватации протона в водных растворах серной кислоты по полосе поглощения 1700 см^{-1} в ИК-спектре / В. Д. Майоров, Н. Б. Либрович, М. И. Винник // Изв. АН СССР. Сер. Хим. — 1979. — № 2. — С. 281–285.
162. Даймонд, Р. М. Экстракция неорганических соединений / Р. М. Даймонд, Д. Г. Так. — М.: Госатомиздат, 1962. — 52 с.
163. Li, X. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction using cyclohexanol / Xing Li [et al.] // Solvent Extraction Research and Development, Japan. — 2017. — Vol. 24. — P. 23–35.
164. Wu, Z. The mass transfer and mechanism of H_3PO_4 from low concentration HCl-route wet-process phosphoric acid by the mixture of n-butanol and isopropyl ether / Zaikun Wu // Separation and Purification Technology. — 2022. — Vol. 281. — P. 1–9.
165. Реми, Г. Курс неорганической химии. Т. 1. — М.: Изд-во Иностран. лит-ры, 1963. — Т. 1. — 920 с.
166. Marcus, Y. Ion exchange and solvent extraction of metal complexes. — London, New York etc.: Wiley Interscience, 1969. — 1037 с.
167. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1971. — 456 с.
168. Старосельский, П. И. Николай Александрович Меншуткин, 1842–1907 / П. И. Старосельский, Ю. И. Соловьев — М.: Наука, 1969. — 295 с.
169. Awwad, N. S. Successive processes for purification and extraction of phosphoric acid produced by wet process / N. S. Awwad, Y. A. El-Nadi, M. M. Hamed // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. — 2013. — № 74. — P. 69–74.
170. Seaton, W. H. Theory of solvent extraction of phosphoric and hydrochloric acids / W. H. Seaton, C. J. Geankoplis // A. I. Ch. E Journal. — 1959. — Vol. 5, № 3. — P. 379–384.
171. Amin, M. I. Recovery of high grade phosphoric acid from wet process acid by solvent extraction with aliphatic alcohols / M. I. Amin et al. // Hydrometallurgy. — 2010. — Vol. 105, № 1. — P. 115–119.
172. Magda, A. A. Liquid-liquid extraction technique for purification of Egyptian WET process phosphoric acid / Ali Akl Magda, Mohammed Youssef Abdul Fatah, Mohammed Ali Mohsen, Ibraheim Amin Mostafa // Periodica Polytechnica Chemical Engineering. — 2010. — Vol. 54, № 2. — P. 57–62.
173. Amin, M. I. Recovery of high grade phosphoric acid from wet process acid by solvent extraction with aliphatic alcohols / M. I. Amin et al. // Hydrometallurgy. — 2010. — Vol. 105, № 1. — P. 115–119.
174. Волков, А. И. Большой химический справочник. Т. 1 / А. И. Волков, И. М. Жарский. — Минск: Современная школа, 2005. — 608 с.
175. Patent № 3573005A US IPC B01D 11/04, C01B 25/22 Process for cleaning phosphoric acid: № 790,187: application 13.11.1968: publ. 30.03.2071 / Avraham Matitiahу Baniel, Ruth Blumberg; Israel Mining Industries-institute for Research and Development, Haifa, Israel. — URL: <https://patents.google.com/patent/US3573005A/en?q=+US3573005> (date of the application: 14.06.2023).
176. Ruiz, F. Quaternary liquid-liquid equilibrium: water – phosphoric acid – 1-butanol – 2-butanone at $25\text{ }^\circ\text{C}$ / F. Ruiz, M. I. Galán, N. Boluda // Fluid Phase Equilibria. — 1998. — Vol. 146, № 1. — P. 175–185.

177. Gilani, A. G. Experimental and modeling study of liquid phase equilibria for (water + phosphoric acid + sec-alcohols) systems / A. G. Gilani, S. Ahmadifar, T. Taki // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. — 2019. — Vol. 135. — P. 305–315.
178. Marco, J.M. Liquid-liquid equilibria for the quaternary system water – phosphoric acid – 1-hexanol – cyclohexanone at 25 °C/ J. M. Marco, M. I. Galan, J. Costa // *J. Chem. Eng. Data*. American Chemical Society. — 1988. — № 33. — P. 211–214.
179. Gómez-Siurana, A. Purification of phosphoric acid by extraction with 2-ethyl-1-hexanol: equilibrium data and mass transfer coefficients / A. Gomez-Siurana, F. Ruiz-Bevia, J. Fernandez-Sempere, E. Torregrosa-Fuerte // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2001. — Vol. 40, № 3. — P. 892–897.
180. Ghanadzadeh Gilani, H. Liquid phase equilibria of the system (water + phosphoric acid + 1-octanol) at T = (298.2, 308.2, and 318.2) K / H. Ghanadzadeh Gilania, A. Ghanadzadeh Gilania, S. Shekarsaraee, H. Uslu // *Fluid Phase Equilibria*. — 2012. — Vol. 316. — P. 109–116.
181. Shekarsaraee, S. Phase equilibria of the ternary system water + phosphoric acid + 1-nonanol at different temperatures // *Physical Chemistry Research*. — 2016. — Vol. 4. — P. 507–518.
182. Ghanadzadeh Gilani, H. Solubility and tie line data of the water – phosphoric acid – solvents at T = 303.2, 313.2, and 323.2 K: An experimental and correlational study / H. Ghanadzadeh Gilania, A. Ghanadzadeh Gilania, S. Shekarsaraee // *Thermochimica Acta*. — 2013. — Vol. 558. — P. 36–45.
183. Копылев, Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. — Л.: Химия, 1981. — 224 с.
184. Patent № 3497329A US IPC B01D 11/04, C01B 25/18 Production of phosphoric acid: № 650,880: application 05.07.1966: publ. 24.02.2070 / Robert Amanrich, Gilbert Cousserans; Office National Industriel de l'Azote, Toulouse, France. — URL: <https://patents.google.com/patent/US3497329A/en?q=US3497329A> (date of the application: 14.06.2023).
185. Bergdorf, J. Extractive phosphoric acid purification / J. Bergdorf, R. Fisher // *Chem. Eng. Prog.* — 1978. — Vol. 74, № 11. — P. 41–45.
186. Patent № 2880063A US Process for the preparation of phosphoric acid: № 649,649: application 25.06.1957: publ. 31.03.1959 / Abraham Baniel, Ruth Blumberg. — URL: <https://patents.google.com/patent/US2880063A/en?q=US2880063A> (date of the application: 14.06.2023).
187. Patent № 4585636A US Process for the manufacture of purified phosphoric acid: № 661,710: application 17.10.1984: publ. 29.04.1986 / Alexander Iosef, Menachem Bar-on, Jacob Oren, Dagobert Kellerman. — URL: <https://patents.google.com/patent/US4585636A/en?q=US4585636A> (date of the application: 14.06.2023).
188. Hocking, M. B. Phosphorus and phosphoric acid / Martin Blake Hocking // *Modern chemical technology and emission control* / M.B. Hocking. — Berlin, Heidelberg: Springer, 1985. — P. 182–204.
189. Shino, O. Stripping of H₃PO₄ from nC₄–nC₇ alcohols loaded with phosphoric acid / O. Shino, A. Rahman, S. Khorfan // *Periodica Polytechnica. Ser. Chem. Eng.* — 2004. — Vol. 48. — P. 89–96.
190. Patent № 3855392A US IPC C01B 35/00, B01D 11/04 Method of removing boric acid and boric acid salts from aqueous magnesium chloride solutions: № 183,683: application 24.09.1971: publ. 17.12.1974 / Finn Enok Folkestad, Kjell Olav Loiten; Glor Thorvald Mejdell, Asbjorn Torvund. — URL: <https://patents.google.com/patent/US3855392A/en> (date of the application: 14.06.2023).
191. Peng, X. Recovery of boric acid from salt lake brines by solvent extraction with 2-butyl-1-n-octanol / Xiaowu Peng et al. // *Hydrometallurgy*. — 2018. — Vol. 177. — P. 161–167.

192. Fan, X. Recovery of boron from underground brine by continuous centrifugal extraction with 2-Ethyl-1,3-hexanediol (EHD) and its mechanism / Xuebing Fan, Xiaoping Yu, Yafei Guo, Tianlong Deng // *J. of Chemistry*. — 2018. — Vol. — 2018. — P. 1–8.
193. Patent № 4980136A US IPC B01D 11/04, C01D 15/04 Production of lithium metal grade lithium chloride from lithium-containing brine: № 380,089: application 14.07.1989: publ. 25.12.1990 / Patrick M. Brown, Susan J. Beckerman. — URL: <https://patents.google.com/patent/US4980136A/en?q=US4980136A> (date of the application: 14.06.2023).
194. Patent № 5219550A US IPC C01D 15/08 Production of low boron lithium carbonate from lithium-containing brine: № 623,268: application 06.12.1980: publ. 15.06.1993 / Patrick M. Brown, Daniel A. Boryta. — URL: <https://patents.google.com/patent/US5219550A/en?q=US5219550A> (date of the application: 14.06.2023).
195. Patent № 5939038A US IPC B01B 35/00 Process for removing boron from brines: № 08/803,234: application 20.02.1997: publ. 17.08.1999 / Igor Wilkomirsky. — URL: <https://patents.google.com/patent/US5939038A/en?q=US5939038A> (date of the application: 14.06.2023).
196. Patent № 5993759A US US IPC C01D 15/08 Production of lithium carbonate from brines: № 08/827,463: application 28.03.1997: publ. 30.11.1999 / Igor Wilkomirsky. — URL: <https://patents.google.com/patent/US5993759A/en?q=US5993759A> (date of the application: 14.06.2023).
197. Matsumoto, M. Recovery of boric acid from wastewater by solvent extraction / Michiaki Matsumoto et al. // *Separation Science and Technology*. — 1997. — Vol. 32, № 5. — P. 983–991.
198. Karakaplan, M. Effect of 1,3-diol structure on the distribution of boron between CHCl_3 and aqueous phase / Mehmet Karakaplan, Servet Tural, Murat Sunkür, Halil Hoşgören // *Separation Science and Technology*. — 2003. — Vol. 38, № 8. — P. 1721–1732.
199. Garrett, D. E. Handbook of lithium and natural calcium chloride. Their deposits, processing, uses and properties / Donald E. Garrett. — UK, London: Elsevier Academic Press, 2004. — 480 p.
200. Mohapatra, D. Solvent extraction approach to recover boron from wastewater generated by the LCD manufacturing industry: Part 1 / D. Mohapatra, G. R. Chaudhury, K. H. Park // *Mining, Metallurgy and Exploration*. — 2008. — Vol. 25, № 4. — P. 175–180.
201. Tsuboi, I. Recovery and purification of boron from coal fly ash / Izumi Tsuboi, Eiichi Kunugita, Isao Komasaawa // *Journal of Chemical Engineering of Japan*. — 1990. — Vol. 23, № 4. — P. 480–485.
202. Сологубенко, Л. Е. Изучение очистки растворов хлористого магния от бора в пульсационных экстракторах с насадкой КРИМЗ / Л. Е. Сологубенко и др. // *ЖПХ*. — 1981. — Т. 54, № 8. — С. 1873–1876.
203. Hejda, J. Separation of boric acid from radioactive wastes by liquid-liquid extraction / J. Hejda, V. Jedináková // *J. Radioanal. Chem.* — 1983. — Vol. 80, № 1. — P. 23–29.
204. Диханов, Е. Т. О механизме экстракции борной кислоты 2-этилгексанолам / Е. Т. Диханов, А. А. Иванов, Е. Е. Виноградов, Л. А. Зайцева // *ЖНХ*. — 1984. — Т. 29, № 8. — С. 2083–2086.
205. Kwon, T. Equilibrium of Boron Extraction with 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propanediol and 2-Ethylhexanol in Butyl Acetate / Taeok Kwon, Makoto Hirata, Tadashi Hano, Toshio Yamagishi // *Separation Science and Technology*. — 2005. — Vol. 40, № 7. — P. 1415–1424.
206. Rhamdani, A. R. Boron extraction from bittern using 1-octanol / Ahmad Rizky Rhamdani, Latifa Hanum Lalasari, Florentinus Firdiyono, Syahrul Fatrozi // *Proceedings of the 3rd International Seminar on Metallurgy and Materials ISMM-2019 (23–24 oct. 2019)* — Indonesia, Sepong: AIP Publishing, 2020. — P. 0400061–0400066.

207. Balinski, A. Solvent extraction of boric acid: comparison of five different monohydric alcohols and equilibrium modeling with numerical methods / Adam Balinski, Volker Recksiek, Norman Kelly // *Processes* (MDPI). — 2021. — № 9(2). — P. 398–413.
208. Дьякова, Л. В. Экстракционная очистка никелевых растворов от бора / Л. В. Дьякова, А. Г. Касиков // *Труды КНЦ РАН. Сер. Технические науки*. — 2023. — Т. 14, № 2. — С. 74–77.
209. Виноградов, Е. Е. Экстракция борной кислоты органическими растворителями / Е. Е. Виноградов, Л. А. Азарова // *ЖНХ*. — 1967. — Т. 13, № 6. — С. 1624–1627.
210. Виноградов, Е. Е. Экстракция борной кислоты изоамиловым спиртом из хлоркальциевых водных растворов / Е. Е. Виноградов, Л. А. Азарова // *ЖНХ*. — 1973. — Т. 18, № 6. — С. 1631–1633.
211. Виноградов, Е. Е. Экстракция борной кислоты смесью алифатических спиртов C₇–C₉ из хлормagneйских водных растворов / Е. Е. Виноградов, А. А. Кулиев, И. Н. Лепешков, Л. Д. Лыжина // *ЖНХ*. — 1978. — Т. 23, № 10. — P. 2774–2778.
212. А.с. № 1305126 SU МПК C01B 35/10 Способ извлечения соединений бора из растворов хлористого кальция: № 3923212/31-26: заявл. 04.07.1985: опубл. 23.04.1987 / Е. Е. Виноградов, Г. Н. Тарасова. — 7 с.
213. Танашева, М. Р. Фазовое равновесие в системах H₃BO₃ – вода – спирты / М. Р. Танашева, Б. А. Беремжанов, И. И. Цыганкова, М. С. Казымбетова // *ЖНХ*. — 1987. — Т. 32, № 5. — С. 992–995.
214. Yamada, H. Determination of total boron in soil by the curcumin-acetic acid method after extraction with 2-ethyl-1,3-hexanediol / Hidekazu Yamada, Tomoo Hattori // *Soil Science and Plant Nutrition*. — 1986. — Vol. 32, № 1. — P. 135–139.
215. Kahraman, F. Solvent-in-pulp extraction of boron from slurries / Fikri Kahraman // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. — 1995. — Vol. 13, № 5. — P. 901–921.
216. Karakaplan, M. The solvent extraction of boron with synthesized aliphatic 1,3-diols: stripping and extraction behavior of boron by 2,2,5-trimethyl-1,3-hexanediol / Mehmet Karakaplan [et al.] // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. — 2004. — Vol. 22, № 6. — P. 897–911.
217. Kwon, T. Continuous recovery of boron from wastewater with a diol / Taeok Kwon et al. // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. — 2005. — Vol. 23, № 3. — P. 391–400.
218. Patent № 2969275A US Recovery of boron values: № 774,059: application 14.11.1958: publ. 24.01.1961 / Garrett Donald Everett; American Potash & Chemical Corporation, Delaware. — URL: <https://patents.google.com/patent/US2969275A/en?q=US2969275A> (date of the application: 14.06.2023).
219. Hano, T. Development of an extraction system for the recovery of boric acid from geothermal waters / Tadashi Hano et al. // *Solv. Extr. Rec. Dev. Jpn.* — 1994. — № 1. — P. 146–153.
220. Немодрук А. А., Каралова З. К. Аналитическая химия бора. — М.: Наука, 1964. — 285 с.
221. Смирнов, А. А. Разработка технологии извлечения бора из гидроминерального сырья / А. А. Смирнов, Е. Е. Фроловский // *Бораты народному хозяйству: сб. науч. тр. ЛГУ им. П. Стучки*. — Рига, 1982. — С. 50–60.
222. Ayers, P. Solvent extraction of boron with 2-ethyl-1,3-hexanediol and 2-chloro-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-methylol-phenol / P. Ayers, A. W. L. Dudeney, F. Kahraman // *J. of Inorganic and Nuclear Chemistry*. — 1981. — Vol. 43, № 9. — P. 2097–2100.

223. Poslu, K. Solvent extraction of boron with 2-ethyl-1,3-hexanediol and 2-chloro-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-methylphenol in petroleum ether, kerosene and chloroform solutions / K. Poslu, A. W. L. Dudeney // *Hydrometallurgy*. — 1983. — Vol. 10, № 1. — P. 47–60.
224. Patent № 4557913A US IPC CO1B 35/12 Borax recovery using sodium metaborate and boric acid intermediates: № 640,363: application 13.08.1984: publ. 10.12.1985 / Davis R. E., Robertson W. J. — URL: <https://patents.google.com/patent/US4557913?q=4557913A> (date of the application: 14.06.2023).
225. Klopfenstein, R. K. II. Recent developments in solvent extraction technology / R. K. Klopfenstein, D. S. Arnold // *JOM*. — 1966. — Vol. 18, № 11. — P. 1195–1197.
226. Dyrssen, D. A study of the extraction of boric acid with 2,2-diethylpropanediol-1,3 and 2-ethylhexanediol-1,3 in chloroform / D. Dyrssen, L. Uppström, M. Zangen // *Analytica Chimica Acta*. — 1969. — Vol. 46, № 1. — P. 55–61.
227. Bachelier, N. Formation of neutral complexes of boric acid with 1,3-diols in organic solvents and in aqueous solution / Nicolas Bachelier, Jean-Francois Verchere // *Polyhedron*. — 1995. — Vol. 14, № 13. — P. 2009–2017.
228. Egneus, B. Extraction of boric acid with aliphatic 1,3-diols and other chelating agents / Birgitta Egneus, Leif Uppström // *Analytica Chimica Acta*. — 1973. — Vol. 66, № 2. — P. 211–229.
229. Шварц, Е. М. Экстрагенты борной кислоты / Е. М. Шварц [и др.] // Бораты народному хозяйству: сб. науч. тр. ЛГУ им. П.Стучки. — Рига, 1982. — С. 36–49.
230. Tural, B. Hosgoren H. Investigation of some 1,3-diols for the requirements of solvent extraction of boron: 2,2,6-Trimethyl-1,3 heptanediol as a potential boron extractant / Bilsen Tural, Servet Tural, Halil Hosgoren // *Turkish Journal of Chemistry*. — 2007. — Vol. 31. — P. 163–170.
231. Zhihong, L. Raman spectroscopic analysis of supersaturated aqueous solution of $MgO \cdot B_2O_3 - 32\%MgCl_2 - H_2O$ during acidification and dilution / Liu Zhihong // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. — 2004. — Vol. 60, № 13. — P. 3125–3128.
232. Fortuny, A. Effect of phase modifiers on boron removal by solvent extraction using 1,3 diolic compounds / Agustin Fortuny, Maria Teresa Coll, Chandrashekhar S. Kedari, Ana Maria Sastre // *J. of Chem. Tech. and Biotech*. — 2014. — Vol. 89, № 6. — P. 858–865.
233. Almustafa, G. et al. Boron extraction from aqueous medium using novel hydrophobic deep eutectic solvents / Ghaiath Almustafa et al. // *Chemical Engineering Journal*. — 2020. — Vol. 395. — P. 1–10.
234. Almustafa, G. et al. Liquification of 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol into hydrophobic eutectic mixtures: a multi-criteria design for eco-efficient boron recovery / Ghaiath Almustafa et al. // *Chem. Eng. J.* — 2021. — Vol. 426. — P. 1–13.
235. Patent № 3493349 US IPC B01J 9/06, C01B 35/00 Extraction of boron from brines having a pH of less than about 1.7 using b-aliphatic diols: № 582,484: application 28.09.1966: publ. 03.02.1970 / Carl A Schiappa Jr, John Place, Raymond K Hudson, Robert R Grinstead; The Dow Chemical Company, Midland, Mich., Delaware. — URL: <https://patents.google.com/patent/US3493349A/en?q=us3493349> (date of the application: 14.06.2023).
236. Касиков, А. Г. Использование побочного продукта производства 2-этилгексанола в качестве модификатора экстракционных смесей и экстрагента борной кислоты / А. Г. Касиков, Л. В. Дьякова // Сб. тез. докл. Всеросс. науч.-практ. конф. «Ресурсосберегающие и экологобезопасные процессы в химии и химической технологии», г. Пермь, 6–8 дек. — 2021. — С. 33.

237. Майданова, И. О. Синтез нового бензоатного пластификатора поливинилхлорида на основе побочного продукта производства 2-этилгексанола / И. О. Майданова, С. Н. Лакеев, О. В. Ишалина, А. П. Никитина // ЖПХ. — 2020. — Т. 93, № 12. — С. 1790–1794.
238. Дьякова, Л. В. Применение жидкостной экстракции для очистки от примесей растворов никелевого производства АО «Кольская ГМК» / Л. В. Дьякова, А. Г. Касиков, М. В. Железнова // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 2022. — Т. 28, № 2. — С. 16–24.
239. Yang, J. Redox behavior and chemical species of arsenic in acidic aqueous system / Jin-qin Yang, Li-yuan Chai, Qing-zhu Li, Yu-de Shu // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. — 2017. — Vol. 27, № 9. — P. 2063–2072.
240. Szymanowski, J. Removal of toxic elements from copper electrolyte by solvent extraction / Jan Szymanowski // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review — 1998. — Vol. 18, № 3–4. — P. — 389–418.
241. Iberhan, L. Removal of arsenic(III) and arsenic(V) from sulfuric acid solution by liquid-liquid extraction / Lucyna Iberhan, Maciej Wisniewski // J. Chem. Tech. Biotech. — 2003. — Vol. 78. — P. 659–665.
242. Jantunen, N. Removal and recovery of arsenic from concentrated sulfuric acid by solvent extraction / N. Jantunen et al. // Hydrometallurgy. — 2019. — Vol. 187. — P. 101–112.
243. Немодрук, А. А. Аналитическая химия мышьяка / под ред. А. П. Виноградова. — М.: Наука, 1976. — 244 с.
244. Гавричев, В. С. Изучение экстракции мышьяка из солянокислых растворов некоторыми кислородсодержащими растворителями / В. С. Гавричев, Б. З. Иофа, Н. М. Колесникова // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. — 1968. — Т. 11, № 3. — С. 263–266.
245. Zeng, L. Removal and recovery of arsenic(III) from hydrochloric acid leach liquor of tungsten slag by solvent extraction with 2-ethylhexanol / Luqi Zeng et al. // JOM. — 2022. — Vol. 74. — P. 3021–3029.
246. Sella, C. Distribution of arsenic (III) between hydrochloric acid solutions and an aromatic solvent: effect of a salting-out agent such as calcium chloride / C. Sella, R. Navarro Mendoza, D. Bauer // Hydrometallurgy. — 1991. — Vol. 27, № 2. — P. 179–190.
247. Baradel, A. Extraction of As from Copper Refining Electrolyte / A. Baradel, R. Guerriero, L. Meregalli and I. Vittadini // JOM. — 1986. — Vol. 38, № 2. — P. 32–37.
248. Bogacki, M. B. Effect of extractant on arsenic(V) recovery from sulfuric acid solutions / M. B. Bogacki, M. Wiśniewski, J. Szymanowski // J. Radioanal. Nucl. Chem. — 1998. — Vol. 228, № 1. — P. 57–61.
249. Patent № 4737350A US IPC C01B 27/00 Process for separating arsenic from acid solutions which contain it: № 44,899: 23.07.1986: publ. 12.04.1988 / Agostino Baradel, Renato Guerriero. — URL: <https://patents.google.com/patent/US4737350A/en?q=US4737350A> (date of the application: 14.06.2023).
250. Patent № 0276209B1 EP IPC 22 B 30/04, C 01 G 28/00, C 22 B 15/14, C 22 B 3/26 Process for separating arsenic from acid solutions which contain it: № PCT/EP86/00437: 23.07.1986: publ. 12.02.1987 / Agostino Baradel, Renato Guerriero. — URL: <https://patents.google.com/patent/EP0276209B1/en?q=EP0276209B1> (date of the application: 14.06.2023).
251. Beard, H. C. Separation of Arsenic from Antimony and Bismuth by Solvent Extraction / H. C. Beard, L. A. Lyster // Anal. Chem. American Chemical Society. — 1961. — Vol. 33, № 12. — P. 1781–1782.



ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
ИМ. И.В. ТАНАЕВА ФИЦ КНЦ РАН

РОССИЯ, 184209, Мурманская область, г. Апатиты, мкр. Академгородок, 26а

ISBN 978-5-91137-496-9



9 785911 374969

