

ЭКСТРАКЦИЯ ВАНАДИЯ(V) ИЗ РАСТВОРОВ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ НЕЙТРАЛЬНЫМИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

*Е.К. Копкова, доцент, *П.Б. Громов, доцент, *Г.И. Кадырова, старший научный сотрудник, *Е.А. Щелокова, младший научный сотрудник, **А.С. Южакова, студент

**Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Апатиты, 184209 Россия*

***Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, 184209 Россия
e-mail: kopkova@chemy.kolasc.net.ru*

Изучено распределение ванадия(V) при экстракции из растворов хлороводородной кислоты кислородсодержащими экстрагентами. Показана возможность концентрирования ванадия в одной из фаз при экстракционной переработке фильтратов, полученных после разложения титаномагнетита растворами HCl.

Ключевые слова: ванадий, хлороводородная кислота, жидкостная экстракция, нейтральный кислородсодержащий экстрагент.

Экстракция ванадия из растворов с применением селективных органических растворителей является одним из наиболее эффективных способов его извлечения и концентрирования в процессах комплексной переработки различных видов ванадийсодержащего минерального и техногенного сырья, включая титаномагнетиты, содержание ванадия в которых достигает 0.5 – 1.5 мас.% по V₂O₅ [1, 2]. В настоящее время все большее значение для переработки титаномагнетитов приобретают гидрометаллургические способы, основанные на разложении концентратов растворами минеральных кислот, в частности, HCl (железо, ванадий и частично титан переходят при этом в раствор) и включающие последующие операции концентрирования ценных компонентов и отделение их от сопутствующих металлов [3, 4]. Наиболее целесообразным методом концентрирования представляется жидкостная экстракция, которая обеспечивает комплексное использование всех ценных компонентов сырья и получение чистых и высококачественных продуктов [5].

Несмотря на большое количество экспериментальных данных, касающихся экстракции ванадия, многие из них противоречивы и ряд параметров нуждается в уточнении и дальнейшем исследовании. В частности, недостаточно изучено влияние температуры, концентрации ванадия и взаимное влияние элементов при экстракции ванадия из растворов сложного состава нейтральными органическими соединениями.

Цель настоящей работы – выявление основных зависимостей экстракционного извлечения ванадия(V) нейтральными кислородсодержащими экстрагентами различного строения: три-*n*-

бутилфосфатом (ТБФ), триизобутилфосфатом (ТиБФ), три-*n*-октилфосфиноксидом (ТОФО).

Методическая часть

Модельные растворы ванадия(V) готовили растворением реактивного метаванадата аммония NH₄VO₃ марки «хч» ТУ-6-09-02-517-2002 в дистиллированной воде, содержащей 40 – 50 г/л HCl (квалификации «осч») 20–4 ГОСТ 14–261–77), при нагревании раствора до 40 – 50 °С. Для приготовления модельных растворов использовали также хлорное железо FeCl₃·6H₂O квалификации «ч» ГОСТ 4147–74. В качестве экстрагентов брали ТБФ и ТиБФ, Eastman Chemicals Company и Merk Schuchardt OHG (Germany), а также ТОФО марки Cyanex 921, Cytec Canada INC. ТБФ и ТиБФ использовали без разбавителя, ТОФО – в виде 10%-ного раствора в *n*-октане с добавкой 10% об. *n*-октанола. Эксперименты по экстракции ванадия(V) проводили на модельных растворах в интервале концентраций ванадия 6.8·10⁻⁴ – 17.2·10⁻² моль/л, HCl 1.37 – 11.64 М и температур 20 – 60 °С. Соотношение объемов фаз V_о:V_в=1:1, время контакта фаз, достаточное для достижения равновесия, 3 – 5 мин. Одновременно с экстракцией ванадия изучали равновесное распределение хлороводородной кислоты и Fe(III) – основного сопутствующего ванадию макрокомпонента в технологических растворах.

ИК-спектры экстрактов, полученных экстракцией ванадия(V) ТБФ, записывали на спектрометре Specord M–80 в области 400 – 4000 см⁻¹, пластинки из KPC–5 (42.3% TlBr, 57.6% TlI).

Результаты и их обсуждение

Как следует из рис. 1, зависимость коэффициента распределения D_V от концентрации

хлороводородной кислоты носит экстремальный характер и имеет вид кривых с максимумом. Рост D_V при $C_{HCl} > 2$ М, вероятно, обусловлен повышением доли хорошо экстрагирующихся протонированных форм ванадия VO_2^+ в кислых растворах [6]. Увеличение концентрации $HCl > 6$ М для ТБФ и $> 7 - 8$ М для ТиБФ и ТОФО приводит к уменьшению коэффициентов распределения ванадия(V). Этот факт, с одной стороны, может быть связан с восстановлением ванадат-иона в солянокислой среде до его наиболее устойчивой, но менее экстрагируемой формы VO^{2+} [6, 7], с другой – с возрастающей конкурирующей экстракцией кислоты. 100%-ный ТБФ экстрагирует ванадий(V) из растворов HCl практически количественно в широком интервале концентраций HCl от 2 до 7 М, что согласуется с имеющимися литературными данными [7]. Триизобутилфосфат, вследствие проявления стерических факторов, экстрагирует ванадий(V) существенно хуже, при этом оптимум экстракции смещается в более кислую область ($C_{HCl} = 7 - 8$ М). ТОФО, как известно, является наиболее сильным экстрагентом в ряду нейтральных кислородсодержащих соединений, поэтому даже его 10%-ный раствор экстрагирует ванадий(V) с коэффициентами распределения $D_V > 10$.

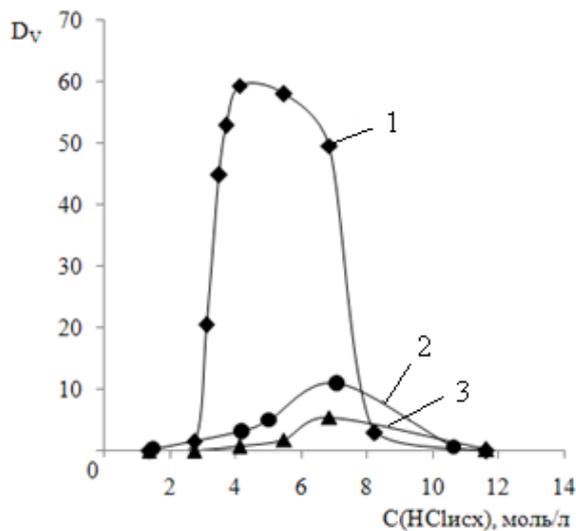


Рис. 1. Зависимость D_V от концентрации HCl ($C_{\text{внх}}=8.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 20 \pm 2$ °С) при экстракции ТБФ (1), ТиБФ (2) и ТОФО (3)^[1].

Данные по равновесному распределению ванадия(V) (исчерпывание, $V_o:V_b=1:1$, $t = 20 \pm 2$ °С) при экстракции ТБФ из исходного модельного раствора, содержащего $6.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л V и 2.74 М HCl , представлены в таблице 1. Суммарное извлечение ванадия из такого раствора за 6 ступеней экстракции составляет 81.8%.

^[1] ТОФО взят в виде 10%-ного раствора в разбавителе.

Таблица 1. Равновесное распределение ванадия (V) при экстракции ТБФ из раствора, содержащего $6.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л V и 2.7 М HCl (исчерпывание, $V_o:V_b = 1:1$, $t = 20 \pm 2$ °С)

№ ступени	C_V в водн. фазе, моль/л	C_V в орг. фазе, моль/л
1	$3.4 \cdot 10^{-2}$	$3.2 \cdot 10^{-2}$
2	$2.1 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$
3	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$0.3 \cdot 10^{-2}$
4	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$0.3 \cdot 10^{-2}$
5	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$0.2 \cdot 10^{-2}$
6	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$0.01 \cdot 10^{-2}$

Исследования показали, что концентрация ванадия в солянокислых растворах существенно влияет на его экстракцию. В случае ТБФ по мере увеличения концентрации металла от $6.8 \cdot 10^{-4}$ до $1.8 \cdot 10^{-2}$ моль/л наблюдается рост коэффициентов распределения, а при дальнейшем увеличении концентрации ванадия от $2.8 \cdot 10^{-2}$ до $3.4 \cdot 10^{-2}$ моль/л – отмечается резкое уменьшение D_V . Как следует из литературных данных [6], с повышением концентрации ванадия происходит образование полимеризованных за счет образования кислородных мостиков хлорсодержащих комплексных ванадиевых кислот, состав которых зависит от равновесной концентрации HCl в водной фазе. Процессы полимеризации ванадиевых кислот, согласно [7], могут протекать даже в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью, таких, как спирты и ТБФ. Поэтому значения D_V возрастают с увеличением концентрации ванадия в равновесной водной фазе до $6.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Однако дальнейший рост концентрации ванадия, очевидно, приводит к образованию в водной фазе крупных многозарядных оксохлорванадиевых полимерных комплексных ионов, отличающихся, согласно общей теории экстракции, худшей экстрагируемостью, приводящей к снижению коэффициентов распределения ванадия (табл. 2).

При экстракции ванадия(+5) трибутилфосфатом ($C_{\text{внх}}=5.1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{HCl\text{вх}}=2.7$ М) обнаружено увеличение коэффициентов распределения с ростом температуры (таблица 3): D_V увеличивается от 0.76 до 1.13 при изменении температуры от 20 до 60 °С, соответственно, степень извлечения ванадия возрастает в 1.3 раза (от 43.1 до 53.1%). Возможно, это обусловлено деполимеризацией гидролизованных хлорсодержащих комплексных ванадиевых кислот с ростом температуры и образованием более экстрагируемых форм. В реальных гидрометаллургических процессах появляется, таким образом, возможность проводить экстракцию ванадия из производственных растворов без предварительного охлаждения.

Таблица 2. Влияние концентрации ванадия на экстракцию ТБФ ($C_{\text{HCl}} = 2.7 \text{ M}$, $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$)

$C_{\text{Vисх}}$, моль/л	$C_{\text{Vв.ф.}}$, моль/л	$C_{\text{Vо.ф.}}$, моль/л	D_V	E_V , %
$6.8 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	1.33	57.1
$5.5 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	3.68	78.6
$1.8 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	5.01	83.3
$2.8 \cdot 10^{-2}$	$5.4 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-2}$	5.42	84.4
$3.4 \cdot 10^{-2}$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-2}$	5.40	84.4
$5.1 \cdot 10^{-2}$	$8.1 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \cdot 10^{-2}$	5.38	84.3
$6.6 \cdot 10^{-2}$	$9.9 \cdot 10^{-3}$	$5.3 \cdot 10^{-2}$	5.37	84.3
$10.1 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$7.3 \cdot 10^{-2}$	4.93	83.1
$12.4 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$	$7.9 \cdot 10^{-2}$	4.21	80.8
$14.5 \cdot 10^{-2}$	$3.3 \cdot 10^{-2}$	$8.7 \cdot 10^{-2}$	2.64	72.5
$15.8 \cdot 10^{-2}$	$5.1 \cdot 10^{-2}$	$9.2 \cdot 10^{-2}$	1.80	64.3
$17.2 \cdot 10^{-2}$	$7.8 \cdot 10^{-2}$	$9.5 \cdot 10^{-2}$	1.22	55.0

С целью выявления механизма экстракции ванадия(V) нейтральными кислородсодержащими экстрагентами из солянокислых растворов на примере ТБФ нами изучены ИК спектры экстрактов после контакта ТБФ с водой, 3 М HCl и растворами ванадия(V) с различной концентрацией по металлу в 3 М HCl. Они представлены на рис. 2. В ИК-спектрах всех экстрактов (рис. 2, спектры 2 – 5) в области валентных колебаний воды ($3400 - 3600 \text{ см}^{-1}$) в отличие от чистого ТБФ (рис. 2, спектр 1) фиксируется значительное увеличение поглощения, свидетельствующее об извлечении воды в органическую фазу. Заметим, что если в экстракте после контакта с водой и 3 М HCl полоса валентных колебаний воды при 3480 см^{-1} симметрична, то в экстрактах, содержащих ванадий, эта полоса становится асимметричной и ее максимум несколько смещается в длинноволновую область до 3420 см^{-1} (рис. 2, спектры 4 и 5). Кроме того, появляется поглощение в области $3300 - 3200 \text{ см}^{-1}$, указывающее на наличие координированной воды, входящей в состав экстрагируемого комплекса.

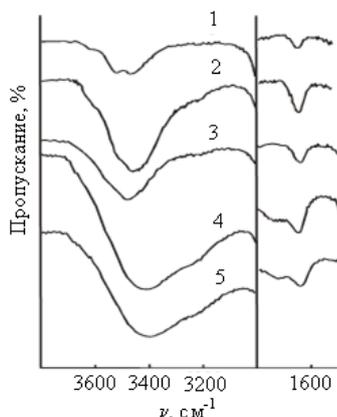


Рис. 2. ИК-спектры экстрактов: 1–ТБФ; 2–ТБФ + H₂O; 3–ТБФ+3 М HCl; 4–ТБФ+3 М HCl+ $7.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л V; 5–ТБФ+3 М+ $1.96 \cdot 10^{-3}$ моль/л V.

В ИК-спектрах всех экстрактов проявляется и полоса деформационных колебаний воды при 1640 см^{-1} . Однако в спектрах ванадийсодержащих экстрактов также присутствует полоса при 1720 см^{-1} , отвечающая, по нашему мнению, деформационным колебаниям иона гидроксония H₃O⁺ [8]. Ион гидроксония обычно обнаруживается в органических экстрактах при достаточно высоких концентрациях кислоты в водной фазе. Действительно, титриметрический анализ рассмотренных экстрактов на содержание хлороводородной кислоты показал, что экстракты, полученные после контакта ТБФ с растворами 3 М HCl; 0.1 г/л V в 3 М HCl и 0.5 г/л V в 3 М HCl содержат 0.36; 0.70 и 0.77 М HCl, соответственно, т.е. в присутствии ванадия извлечение кислоты в экстракт повышается почти в 2 раза. Таким образом, наличие иона гидроксония и координированной воды в экстрактах, содержащих ванадий, указывает на гидратно-сольватный механизм экстракции ванадия(V) трибутилфосфатом в заданных условиях.

Поскольку в реальных технологических растворах ванадий зачастую присутствует совместно с железом, на модельных растворах исследовано взаимное влияние элементов в процессе экстракции выбранными экстрагентами. Концентрация хлороводородной кислоты, ванадия и железа перед экстракцией соответствовала близким к ожидаемым после разложения титаномагнетита растворами HCl значениям: $C_V = 8.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{HCl}} = 2.7 \text{ M}$; $C_{\text{Fe}} = 0.09 - 1.3$ моль/л. Полученные результаты представлены на рис. 3.

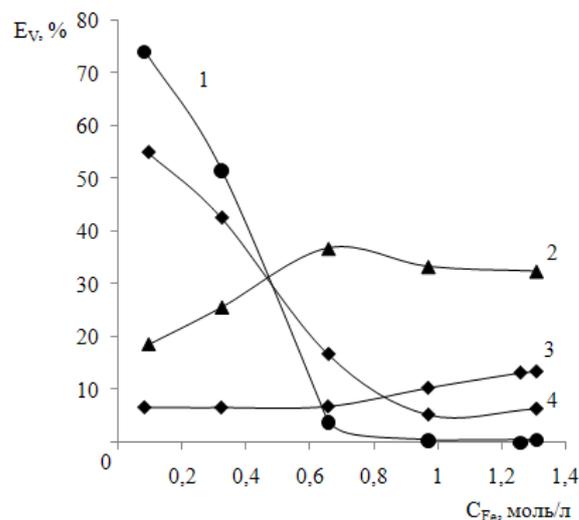


Рис. 3. Зависимость степени извлечения ванадия в органическую фазу от концентрации железа при экстракции нейтральными кислородсодержащими соединениями:

- 1 – ТОФО ($C_{\text{HCl}} = 2.7 \text{ M}$; $C_{\text{Vисх}} = 8.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л);
 2 – ТиБФ ($C_{\text{HCl}} = 7.7 \text{ M}$; $C_{\text{Vисх}} = 2.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л);
 3 – ТиБФ ($C_{\text{HCl}} = 2.7 \text{ M}$; $C_{\text{Vисх}} = 8.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л);
 4 – ТБФ ($C_{\text{HCl}} = 2.7 \text{ M}$; $C_{\text{Vисх}} = 8.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Они свидетельствуют о том, что присутствие железа оказывает сильное подавляющее воздействие на экстракцию ванадия(V) ТБФ и ТОФО. Так, для ТБФ с ростом содержания железа от 0 до 1.3 моль/л при $C_{HCl}=2.7$ М степень извлечения ванадия падает от 60.6 до 6.5%. Аналогичная зависимость при той же концентрации HCl наблюдалась и при экстракции ванадия ТОФО: при прочих равных условиях степень извлечения ванадия уменьшается от 64.3 до 0.6%. Не исключено, что наблюдаемый факт является следствием экстракции железа и ванадия из солянокислых растворов по сходному механизму в виде хлорокислотных кислот. Например, известно [10], что ванадий(V) при умеренном содержании HCl в водной фазе экстрагируется ТБФ в виде комплексной кислоты $H(H_2O)_m(TБФ)_nVO_2Cl_2$, а при высоких концентрациях HCl в органическую фазу может переходить гексахлорванадиевая кислота состава $H(H_2O)_p(TБФ)_qVX_6$.

При экстракции ванадия(V) ТиБФ в аналогичных условиях с ростом концентрации железа степень извлечения ванадия растет от 6.3 до 13.5%, что обусловлено влиянием стерического фактора. Рост концентрации HCl в водной фазе до 7.7 М при одновременном уменьшении концентрации ванадия до $2.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л сопровождается повышением степени извлечения ванадия при экстракции ТиБФ, видимо, вследствие увеличения доли хорошо экстрагирующихся протонированных форм ванадия в исходном растворе [7] (рис.3, кривая 2).

Данные, полученные на модельных растворах, сравнили с экстракцией ванадия из реальных производственных растворах, полученных после разложения хибинского ванадийсодержащего титаномагнетитового концентрата (ТМК) хлороводородной кислотой в определенных ранее оптимальных условиях [9]. В результате разложения ТМК в присутствии окислителя возможно получение фильтрата следующего состава, г/л: $Fe_{общ} - 96.3$; $Fe^{2+} - 0.3$; $Ti - 6.4$; $V - 0.38$; $HCl - 120$. Ванадий в фильтрах после разложения ТМК находится, согласно

литературным данным, преимущественно в виде хлорида ванадила $VOCl_3$, являющегося плохо экстрагируемой формой. Кроме того, присутствие в фильтрах значительных количеств железа будет приводить к подавлению экстракции ванадия. Поэтому оптимальным направлением экстракционной переработки таких растворов является, очевидно, выделение хорошо экстрагирующегося хлорида железа(III) нейтральными экстрагентами, чему способствует высокое содержание свободной хлороводородной кислоты, и концентрирование ванадия в рафинате.

При экстракции из фильтратов, полученных при разложении ТМК в присутствии окислителя и содержащих хлорид железа(III), после 3-х последовательных ступеней экстракции ТБФ Fe(III) практически полностью – на 98.2% – извлекается в экстракт. Одновременно в экстракт переходит 28.5% титана. Ванадий экстрагируется не более, чем на 4.7%, следовательно, он концентрируется в рафинате. В рафинате остается и порядка 2% недоокисленного железа(II) (0.2 г/л). Таким образом, экстракция ванадия согласно практически полностью подавляется за счет экстракции макрокомпонента Fe(III), что приводит к концентрированию ванадия в рафинате. Соотношения V:Fe в рафинате повышается примерно на два порядка по сравнению с исходным раствором и составляет 1:3. Введение дополнительной операции промывки экстракта понизит содержание примесных элементов в реэкстракте и уменьшит потери ванадия и титана. Подытоживая выше изложенное, следует заключить, что использование ТБФ для экстракционной переработки реальных технологических растворов после разложения титаномагнетитового концентрата хлороводородной кислотой позволяет максимально разделить компоненты раствора с концентрированием ванадия в одной из фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 1937.2012.3.)

ЛИТЕРАТУРА:

1. Касикова Н.И., Касиков А.Г. Использование экстракционного метода при утилизации отработанных ванадиевых катализаторов // Хим. технология. 2000. № 5. С. 28–31.
2. Блинов В.А., Короленко Н.В. Минеральное сырье. Титан. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1998. 49 с.
3. Резниченко В.А., Морозов А.А. Нетрадиционное железоредкометалльное сырье – комплексное его использование // Хим. технология. 2000. № 5. С. 16–27.
4. Калинин В.Т., Николаев А.И., Захаров В.И. Гидрометаллургическая комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья. Апатиты: Кольский научный центр РАН, 1999. 225 с.
5. Копкова Е.К., Склокин Л.И. Варианты гидрохлоридной экстракционной технологии высокочистого оксида железа из магнетита // Хим. технология. 2005. № 11. С. 22–25.
6. Курбатова Л.Д., Медведева Н.И., Курбатов Д.И. Хлоридные комплексы оксованадия (V) // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. № 12. С. 2023–2026.

7. Букин В.И., Лысакова Е.И., Резник А.М., Цыганкова М.В. Химическая технология ванадия. М.: Изд-во МИТХТ, 2012. 88 с.
8. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 269 с.
9. Щелокова Е.А., Копкова Е.К., Громов П.Б. Хибинский титаномагнетитовый концентрат и его взаимодействие с растворами хлороводородной кислоты. ФГБУН ИХТРЭМС им. И.В. Тананаева КНЦ РАН. Апатиты, 2012. 30 с. Деп. в ВИНТИ 23.03.2012. № 97-В2012.

VANADIUM(V) EXTRACTION FROM HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS BY NEUTRAL OXYGEN-CONTAINING EXTRACTING AGENTS

**Е.К. Копкова[@], Р.В. Gromov, G.I. Kadyrova,
Е.А. Shchelokova, A.S. Yuzhakova***

I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Russian Academy of Sciences of Kola Science Center, Apatity, 184209 Russia

**Apatity branch of Murmansk State Technical University, Apatity, 184209 Russia*

@Corresponding author e-mail: kopkova@chemy.kolasc.net.ru

The paper considers vanadium (V) distribution during its extraction from hydrochloric acid solutions by phosphorus-containing extracting agents. It has been shown that vanadium can be concentrated in one of the phases during the extraction processing of filtrates after titanomagnetite decomposition with HCl solutions.

Key words: *vanadium, hydrochloric acid, liquid extraction, neutral phosphorous-containing extractant.*