

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭКСТРАКЦИИ FeCl_3 И HCl В СИСТЕМЕ $\text{FeCl}_3\text{--HCl--H}_2\text{O--УНДЕКАН-1-ОЛ}$

© 2022 г. К. Г. Чукреев*, В. А. Дорожко, М. А. Афонин

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия
*e-mail: kirya.chukreev@mail.ru

Поступило в Редакцию 10 сентября 2021 г.

После доработки 22 октября 2021 г.

Принято к печати 28 октября 2021 г.

Исследованы экстракционные равновесия в системах 2.5–9.45 М. растворов HCl –ундекан-1-ол в отсутствие и в присутствии 0.55 М. хлорида железа(III). Определены коэффициенты распределения HCl , а также HCl и Fe^{III} при совместной экстракции ундеканол-1-ом. Построены две математические модели, включающие уравнения материального баланса, основанные на уравнениях экстракции HCl и Fe^{III} по гидратно-сольватному механизму. Предложен состав экстрагируемых комплексов.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, ундекан-1-ол, хлорное железо, рафинирование, моделирование

DOI: 10.31857/S0044460X22010176

Оксид железа(III) обычно получают для нужд радиоэлектронной промышленности, высококачественных пигментов, производства анодных матриц аккумуляторных батарей и магнитных порошков обычно переработкой растворов соединений железа(III), образующихся при растворении в кислотах низкокачественных гематитовых руд или концентратов. Вовлечение в технологию железосодержащих техногенных отходов 3 и 4 класса опасности, например, красного шлама, пиритного огарка и иных видов отвальных шлаков металлургических производств, железных шламов, а также соляно- и серноокислых травильных растворов прокатных производств связано с применением различных технологий рафинирования технических растворов с целью удаления примесей других металлов, а также серы, мышьяка и фосфора.

Метод жидкостной экстракции нейтральными экстрагентами, основанный на высокой селективности экстракции железа(III) в форме $\text{H}[\text{FeCl}_4]$, наиболее эффективен для получения рафинированного хлорного железа. Коэффициенты распре-

деления Fe^{III} при экстракции распространенными в промышленности экстрагентами – трибутилфосфатом, метилизобутилкетонем, высшими спиртами в солянокислых средах могут достигать $10^4\text{--}10^6$ [1]. Это обеспечивает высокую степень очистки железа(III) почти от всех примесных элементов.

Технология получения соединений железа(III) основана на экстракционном рафинировании с использованием нейтральных экстрагентов [2–4], а также анионообменного экстрагента – раствора метилтриоктиламмоний хлорида (Aliquat 336) в различных разбавителях [5]. Изучена возможность применения трибутилфосфата для извлечения железа(III) в гидрометаллургической технологии рафинирования цветных металлов [6, 7].

Теоретические аспекты жидкостной экстракции хлоридных комплексов железа(III) нейтральными экстрагентами рассмотрены в работах [8, 9]. Сопоставлена кислотность, $c(\text{HCl})_{1/2}$, моль/л, обеспечивающая половинное извлечение Fe^{III} из 0.1 моль/л раствора $\text{Fe}(\text{III})$ пентан-1-олом,

Таблица 1. Зависимости коэффициента распределения железа(III) от концентрации HCl при экстракции ундекан-1-олом^a

| Исходный раствор, c_{HCl} , моль/л | Рафинат, $c(\text{Fe}^{\text{III}})$, моль/л | Экстракт, $c(\text{Fe}^{\text{III}})$, моль/л | D_{Fe} |
|---|---|--|-----------------|
| 1.00±0.05 | 0.57±0.03 | 0.0020±0.0001 | 0.0035±0.0002 |
| 2.0±0.1 | 0.56±0.03 | 0.0050±0.0003 | 0.0089±0.0005 |
| 3.10±0.15 | 0.510±0.025 | 0.056±0.003 | 0.109±0.005 |
| 4.1±0.2 | 0.400±0.020 | 0.17±0.01 | 0.42±0.02 |
| 4.80±0.25 | 0.340±0.015 | 0.22±0.01 | 0.650±0.025 |
| 6.2±0.3 | 0.21±0.01 | 0.32±0.01 | 1.5±0.1 |
| 6.60±0.35 | 0.125±0.005 | 0.39±0.02 | 3.1±0.2 |
| 7.5±0.4 | 0.070±0.003 | 0.418±0.025 | 6.0±0.4 |
| 8.50±0.45 | 0.030±0.002 | 0.44±0.03 | 14.6±0.9 |
| 9.0±0.5 | 0.020±0.001 | 0.44±0.03 | 21.9±1.4 |

^a Соотношение органической и водной фаз 1:1, $c(\text{Fe}^{\text{III}})_{\text{исх}}$ 0.55 моль/л.

пентан-2-олом, гептан-1-олом, октан-1-олом, ундекан-1-олом [10]. По величине $c(\text{HCl})_{1/2}$ спирты расположены в последовательности октан-1-ол (4.65) < гептан-1-ол (4.70) < пентан-1-ол (4.85) < пентан-2-ол (5.00) = ундекан-1-ол (5.00).

Рассмотрена возможность применения метилзобутилкетона для извлечения хлоридных комплексов железа(III) [11]. В работах, проводимых в области «зеленых» технологий, предложено использовать водорастворимые полимеры вместо классических экстрагентов [12, 13].

Методом математического моделирования с учетом коэффициентов активности ионов в фазах экстракционной системы получены константы экстракции железа(III) трибутилфосфатом в широком диапазоне концентраций Fe^{III} и HCl [14].

Нами изучена экстракция железа(III) и HCl ундекан-1-олом из растворов HCl в широком диапазоне ее концентраций и проведено математическое моделирование этого процесса. Данные могут быть применены при разработке получения рафинированного хлорного железа для его использования при получении высокочистого Fe_2O_3 .

Зависимость коэффициентов распределения железа(III) от концентрации HCl. Для изучения экстракции железа(III) ундекан-1-олом в присутствии HCl готовили 10 растворов FeCl_3 в HCl. Концентрация железа в пробах составляла 0.55 ± 0.02 моль/л, концентрацию HCl варьировали в интервале от 1 до 10 моль/л с шагом 1 моль/л.

Количество HCl и Fe^{III} в исходном растворе ($N_{\text{исх}}$) определяли по формуле (1). Количество железа(III) в экстракте ($\overline{N_{\text{Fe}}}$) рассчитывали по уравнению материального баланса (2). По полученным экспериментальным данным по формуле (3), рассчитывали коэффициенты распределения в каждой экспериментальной точке.

$$N_{\text{исх}} = c_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}} \quad (1)$$

$$\overline{N_{\text{Fe}}} = N_{\text{исхFe}} - c_{\text{Fe}} V_{\text{раф}}, \quad (2)$$

$$D_{\text{Fe}} = \frac{\overline{c_{\text{Fe}}}}{c_{\text{Fe}}} \quad (3)$$

Здесь $N_{\text{исх}}$ – количество компонента, моль; $c_{\text{исх}}$ – исходная концентрация компонента, моль/л; $V_{\text{исх}}$ – исходный объем водной фазы, л; $\overline{N_{\text{Fe}}}$ – количество железа в экстрагенте, моль; $N_{\text{исхFe}}$ – исходное количество железа, моль; c_{Fe} – равновесная концентрация железа в водной фазе, моль/л; $V_{\text{раф}}$ – объем рафината, л; D_{Fe} – коэффициент распределения железа.

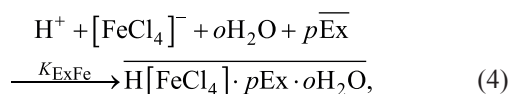
Результаты расчетов параметров для каждой экспериментальной точки при экстракции ундекан-1-олом представлены в табл. 1. Относительная погрешность расчета D_{Fe} на основании экспериментальных данных составляет не более 5%. Зависимость коэффициентов распределения железа от концентрации HCl приведена на рис. 1.

При экстракции Fe^{III} трибутилфосфатом из растворов в узком диапазоне кислотности в присутствии 1–2 М. HCl возможно извлечение железа(III) в форме FeCl_3 [1], однако достоверно известно, что в подавляющем большинстве случаев железо(III) при экстракции нейтральными экстрагентами любого класса извлекается в виде комплексной тетрахлоржелезной кислоты $\text{H}[\text{FeCl}_4]$ [8]. На основании данных спектрального анализа большого количества экстракционных систем для всех классов нейтральных экстрагентов в широком диапазоне концентраций HCl указывается на ошибочность предположений об извлечении Fe^{III} в виде комплексной кислоты иного состава, кроме $\text{H}[\text{FeCl}_4]$ [1, 14]. По-видимому, присутствие в экстракте более чем 1 моль протонов на 1 моль Fe^{III} связано с одновременной экстракцией HCl в виде индивидуального сольвата хлороводородной кислоты. Механизм экстракции HCl и $\text{H}[\text{FeCl}_4]$ определен как гидратно-сольватный [1].

На рис. 1 может быть выделено 2 области, в которых тангенс угла наклона прямой равен 0.7 в диапазоне концентраций HCl от 1 до 4 моль/л и 0.4 – в диапазоне от 4 до 10 моль/л.

Коэффициенты распределения зависят от количества комплексной формы, которая экстрагируется лучше других форм, что, в свою очередь, связано с устойчивостью комплекса, с концентрацией галогенид-иона и в несколько меньшей мере – с концентрацией иона водорода. В достаточно концентрированных растворах HCl Fe^{III} существует только в форме иона $[\text{FeCl}_4]^-$ [1].

Поскольку коэффициент распределения Fe^{III} при экстракции ундекан-1-олом выше 0.01 при кислотности ~ 2.5 моль/л, т. е. при отношении $\text{Cl}:\text{Fe} > 7.5$ (рис. 1), можно считать, что экстракция возможна только при образовании в растворе ионов $[\text{FeCl}_4]^-$. С учетом этого допущения экстракция Fe^{III} ундекан-1-олом в рассматриваемой экстракционной системе может быть описана уравнением (4).



где o – сольватное число воды; p – сольватное число экстрагента.



Рис. 1. Влияние концентрации хлороводородной кислоты на экстракцию Fe^{III} в многокомпонентной системе (FeCl_3 – HCl – H_2O –ундекан-1-ол). Соотношение органической и водной фаз 1:1, $c(\text{Fe}^{\text{III}})_{\text{исх}}$ 0.55 моль/л.

При концентрации HCl более 4 моль/л кроме $\text{H}[\text{FeCl}_4]$ проявляется совместная экстракция HCl , степень извлечения Fe^{III} уменьшается и угол наклона зависимости D_{Fe} от $c(\text{HCl})$ изменяется.

В работе [15] представлены данные об экстракции железа(III) из раствора с концентрацией 0.18 моль/л Fe^{III} и 6 моль/л HCl спиртами, нашедшими применение в реальных экстракционных технологиях в России: октан-1-олом, декан-1-олом, технической смесью спиртов (51.9 мас% октан-1-ола и 47.5 мас% декан-1-ола). Коэффициенты распределения железа (D_{Fe}) при соотношении органической и водной фаз 1:1 составили 1.3 (октан-1-ол), 1.0 (декан-1-ол), 2.1 (техническая смесь спиртов).

При экстракции Fe^{III} ундекан-1-олом из раствора с концентрацией 0.55 моль/л Fe^{III} на фоне 6 М. HCl коэффициент распределения железа D_{Fe} равен 1.5 при соотношении органической и водной фаз 1:1 (табл. 1). Если c_{Fe} 0.18 моль/л, величина D_{Fe} составляет 4.5. При переходе от гептан-1-ола к нонан-1-олу наблюдается некоторое снижение D [16], что согласуется с выводами [15], однако такая последовательность соблюдается не всегда. Данные, полученные нами, могут быть дополнением к приведенной закономерности.

Конкурентная экстракция HCl и $\text{H}[\text{FeCl}_4]$ ундекан-1-олом. Методика эксперимента и обработка экспериментальных данных соответствуют описанному ранее. Готовили 4 раствора HCl с концентрациями 2.5, 5, 7.5 и 9.45 моль/л и 4 рас-

Таблица 2. Результаты экстракции HCl ундекан-1-олом

| c_{HCl} , моль/л | D_m HCl | D HCl | Равновесное отношение $V_{\text{org}}:V_{\text{aq}}$ |
|---------------------------|--------------|-------------|---|
| 2.5±0.1 | 0.070±0.005 | 0.07±0.005 | 15:15 |
| 5.0±0.3 | 0.110±0.005 | 0.110±0.005 | 15.3:14.7 |
| 7.5±0.4 | 0.24±0.01 | 0.20±0.01 | 16.3:13.7 |
| 9.5±0.5 | 0.290±0.015 | 0.210±0.015 | 17.5:12.5 |

Таблица 3. Результаты экстракции Fe^{III} и HCl ундекан-1-олом [$c(\text{Fe}^{\text{III}})_{\text{исх}}$ 0.55 моль/л]

| c_{HCl} , моль/л | D_m | | D | | Равновесное отношение $V_{\text{org}}:V_{\text{aq}}$ |
|---------------------------|-------------------|-------------|-------------------|-------------|---|
| | Fe ^{III} | HCl | Fe ^{III} | HCl | |
| 2.5±0.1 | 0.070±0.005 | 0.070±0.005 | 0.070±0.005 | 0.070±0.005 | 15:15 |
| 5.0±0.3 | 1.20±0.05 | 0.20±0.01 | 1.1±0.05 | 0.20±0.01 | 16:14 |
| 7.5±0.4 | 24±1 | 0.040±0.002 | 20±1 | 0.040±0.002 | 16.3:13.7 |
| 9.5±0.5 | 32±2 | 0.2±0.01 | 24±1 | 0.14±0.01 | 17:13 |

Таблица 4. Плотности экстрактов

| Экстрагент, г/см ³ | Экстракт | |
|-------------------------------|--|--|
| | $\rho(\text{FeCl}_3+\text{HCl})$, г/см ³ | $\rho(\text{HCl})$, г/см ³ |
| 0.831±0.001 | 0.834±0.001 | 0.834±0.001 |
| | 0.879±0.001 | 0.849±0.001 |
| | 0.906±0.001 | 0.866±0.001 |
| | 0.915±0.001 | 0.885±0.001 |

твора с теми же концентрациями в присутствии 0.55 моль/л FeCl₃. Пробы смешивали с ундекан-1-олом при комнатной температуре при соотношении органической и водной фаз 1:1. После расслаивания измеряли объемы органической и водной фаз.

Поскольку Fe^{III} экстрагируется спиртами в виде комплексной кислоты H[FeCl₄], количество свободной HCl в экстракте ($\overline{N}_{\text{HCl}}$) рассчитывали по уравнению материального баланса (5) с учетом количества извлеченного железа.

$$\overline{N}_{\text{HCl}} = N_{\text{исхHCl}} - c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{раф}} - \overline{N}_{\text{Fe}} \quad (5)$$

Здесь ($\overline{N}_{\text{HCl}}$) количество HCl в экстрагенте, моль; $N_{\text{исхHCl}}$ – исходное количество HCl, моль; c_{HCl} – равновесная концентрация HCl в водной фазе, моль/л; $V_{\text{раф}}$ – объем рафината, л.

Массовый коэффициент распределения (D_m) каждого компонента рассчитывали по формуле (6). Коэффициент распределения компонента (D) рассчитывали из массового коэффициента с учетом равновесных объемов рафината и экстракта по формуле (7). Относительная погрешность расчета D на основании экспериментальных данных не более 5%.

$$D_m = \frac{[\overline{N}]}{[N]}, \quad (6)$$

$$D = D_m \frac{V_{\text{раф}}}{V_{\text{экс}}}. \quad (7)$$

Здесь $[\overline{N}]$ – количество компонента в равновесной органической фазе, моль; $[N]$ – количество компонента в равновесной водной фазе, моль; $V_{\text{экс}}$ – объем экстракта, л.

В табл. 2 и 3 приведены экспериментальные данные экстракции HCl в отсутствие Fe^{III} и с добавкой 0.55 моль/л хлорида железа(III) соответственно. Плотности полученных экстрактов приведены в табл. 4.

Предполагается, что экстракция HCl алифатическими спиртами описывается уравнением (8) [1]. Концентрационные константы экстракции хлороводородной кислоты и железа могут быть найдены по формулам (9) и (10). Концентрационные константы экстракции, с учетом формулы (7), связаны с коэффициентом распределения соответствующего компонента уравнениями (11) и (12) соответственно.



где m – сольватное число воды; n – сольватное число экстрагента.

$$K_{\text{ExFe}} = \frac{[\overline{\text{H}[\text{FeCl}_4] \cdot p\text{Ex} \cdot o\text{H}_2\text{O}}]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{FeCl}_4^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^o \cdot [\overline{\text{Ex}}]^p}, \quad (9)$$

$$K_{\text{ExHCl}} = \frac{D_{\text{HCl}}}{[\text{Cl}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^m \cdot [\overline{\text{Ex}}]^n}, \quad (10)$$

$$K_{\text{ExFe}} = \frac{D_{\text{Fe}}}{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^o \cdot [\overline{\text{Ex}}]^p}. \quad (11)$$

$$K_{\text{ExHCl}} = \frac{[\overline{\text{HCl} \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{Ex}}]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^m \cdot [\overline{\text{Ex}}]^n}, \quad (12)$$

Решение уравнений (11) и (12) затруднено в связи с неопределенностью сольватных чисел m , n , o , p , а также со сложностью оценки равновесной концентрации $[\text{FeCl}_4^-]$, находящейся в равновесии с другими компонентами системы.

Математическая модель экстракции HCl ундекан-1-олом. Ассоциация HCl в концентрированных растворах описывается уравнением (13).



Для нахождения константы экстракции HCl ундекан-1-олом создана математическая модель, в основе которой лежат уравнения экстракции (8) и ассоциации HCl в водной фазе (13). Учет константы ассоциации кислоты в водной фазе проведен с использованием результатов работы [17], в которой предложена функция зависимости константы диссоциации от ионной силы, адекватно описывающей диссоциацию HCl в интервале ионной силы от 4.0 до 12.5. На основе уравнений (8) и (13) построена система нелинейных алгебраических уравнений (14)–(22), связывающая равновесные концентрации компонента экстракционной системы, сольватные числа (m и n) и константу экстракции HCl (K_{ExHCl}).

$$\frac{V_{\text{aq}}}{1000} c_{\text{HCl}} = [\text{H}^+] + [\text{HCl}] + [\overline{\text{HCl} \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{Ex}}], \quad (14)$$

$$\frac{V_{\text{aq}}}{1000} c_{\text{HCl}} = [\text{Cl}^-] + [\text{HCl}] + [\overline{\text{HCl} \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{Ex}}], \quad (15)$$

$$\frac{V_{\text{aq}} \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = [\text{H}_2\text{O}] + m[\overline{\text{HCl} \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{Ex}}], \quad (16)$$

$$\frac{V_{\text{org}} \rho_{\text{Ex}}}{M_{\text{Ex}}} = [\overline{\text{Ex}}] + n[\overline{\text{HCl} \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{Ex}}], \quad (17)$$

$$D = \frac{[\overline{\text{HCl} \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{Ex}}]}{[\text{H}^+] + [\text{Cl}^-]}, \quad (18)$$

$$K_{\text{HCl}} = \frac{[\text{HCl}]}{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}, \quad (19)$$

$$K_{\text{Ex}} = \frac{[\overline{\text{HCl} \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{Ex}}]}{[\text{H}^+][\text{Cl}^-][\text{H}_2\text{O}]^m[\overline{\text{Ex}}]^n}, \quad (20)$$

$$V_{\text{aq}} = [V_{\text{aq}}] + m[\overline{\text{HCl} \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{Ex}}] \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (21)$$

$$V_{\text{org}} = [V_{\text{org}}] - m[\overline{\text{HCl} \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{Ex}}] \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (22)$$

Система решена относительно четырех экспериментальных точек при концентрации HCl 2.5, 5.0, 7.5 и 9.45 моль/л. В ходе решения варьировали набор чисел m и n в диапазоне от 0.1 до 10 и от 0.1 до 5 соответственно с шагом 0.1. Для решения использовали метод поиска глобального экстремума функции; критерий правильности решения задачи

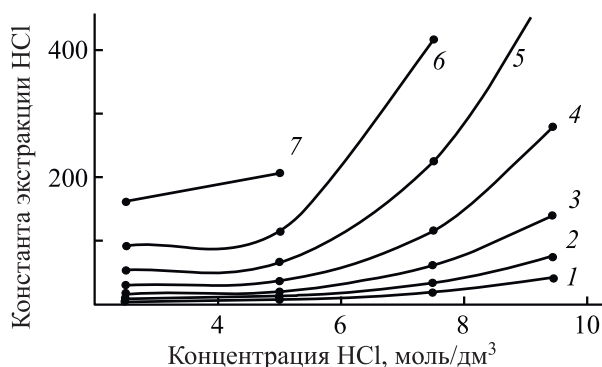


Рис. 2. Среднее значение рассчитанной константы экстракции HCl при увеличении концентрации HCl с сольватными числами $n = 0.2$ (1), 0.4 (2), 0.6 (3), 0.8 (4), 1.0 (5), 1.2 (6), 1.4 (7).

минимизации – близость к нулю невязки системы уравнений. Для каждой экспериментальной точки при последовательной подстановке значений m и n получен набор данных, состоящий из нескольких тысяч решений системы уравнений (14)–(22).

Расчетные данные сортировали по относительной ошибке определения коэффициента распределения 5% относительно экспериментальных значений. Результаты расчетов, при которых подобран диапазон сольватных чисел m и n , удовлетворяющий условию определения коэффициента распределения D с относительной ошибкой, не превышающей 5%, представлены в табл. 5.

На рис. 2 представлена зависимость среднего значения константы экстракции HCl в диапазоне выбранных сольватных чисел m от концентрации HCl при разных числах n . Критерий выбора набора сольватных чисел m и n – постоянство константы

экстракции во всем диапазоне значений концентраций HCl. Количество экстрагируемых молекул воды на одну молекулу HCl – от 2 при концентрации HCl 2.5 моль/л до 5 при концентрации HCl 9.45 моль/л. Согласно полученным расчетам, сольваты HCl·Ex наиболее вероятны. Константа экстракции соляной кислоты почти не зависит от изменения количества экстрагируемой воды.

Математическая модель экстракции Fe^{III} ундекан-1-олом из растворов HCl. Для нахождения констант экстракции HCl и железа ундекан-1-олом создана математическая модель, в основе которой лежат уравнения реакций (4), (8). Учет константы ассоциации кислоты в водной фазе проведен с использованием зависимости константы диссоциации от ионной силы [15]. На основе уравнений реакций экстракции Fe^{III} (4), экстракции HCl (8) и ассоциации HCl (13) построена система нелинейных алгебраических уравнений (23)–(34), связывающая равновесные концентрации компонентов экстракционной системы, сольватные числа m , n , o , p , константы экстракции HCl и H[FeCl₄] (K_{ExHCl} , K_{ExFe}).

Система решена относительно четырех экспериментальных точек при концентрациях HCl 2.5, 5.0, 7.5, 9.45 моль/л и FeCl₃ 0.55 моль/л. В ходе решения варьировали набор чисел m и o в диапазоне от 0.5 до 6, n и p – от 0.5 до 4 с шагом 0.5. Для решения использовали метод поиска глобального минимума функций рассогласований между экспериментальными и рассчитанными значениями основных параметров экстракционной системы: равновесные количества (моль) H⁺, Cl⁻, Fe^{III}, Ex, H₂O; коэффициентов распределения (D_{Fe} , D_{HCl}), равновесных объемов фаз (V_{org} , V_{aq}).

Таблица 5. Результаты расчета K_{ExHCl} , m и n экстракции HCl в системе HCl–H₂O–ундекан-1-ол

| c_{HCl} , моль/л | m | n | $D_{\text{выч}}$ | K_{ExHCl} | V_{org} , см ³ | V_{aq} , см ³ |
|---------------------------|---------|-------|------------------|--------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| 2.5±0.1 | 0–2.1 | 0–1.6 | 0.080±0.005 | 5–160 | 15.2–15.0 | 14.8–15.0 |
| 5.0±0.3 | 0–3.6 | 0–1.4 | 0.11±0.01 | 5–200 | 15.5–15.0 | 14.5–15.0 |
| 7.5±0.4 | 1.9–4.4 | 0–1.2 | 0.24±0.01 | 20–420 | 16.8–15.8 | 13.2–14.2 |
| 9.5±0.5 | 3.5–5.2 | 0–1.0 | 0.29±0.01 | 40–510 | 18.0–17.0 | 12.0–13.0 |

$$\frac{V_{\text{aq}}}{1000} c_{\text{HCl}} = [\text{H}^+] + [\text{HCl}] + [\overline{\text{HCl} \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{Ex}}] + [\overline{\text{H}[\text{FeCl}_4] \cdot o\text{H}_2\text{O} \cdot p\text{Ex}}], \quad (23)$$

$$\frac{V_{\text{aq}}}{1000} (c_{\text{HCl}} + 3c_{\text{FeCl}_3}) = [\text{Cl}^-] + [\text{HCl}] + [\overline{\text{HCl} \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{Ex}}] + 4[\overline{\text{H}[\text{FeCl}_4] \cdot o\text{H}_2\text{O} \cdot p\text{Ex}}], \quad (24)$$

$$\frac{V_{\text{aq}}}{1000} c_{\text{FeCl}_3} = [\text{FeCl}_4^-] + [\overline{\text{H}[\text{FeCl}_4] \cdot o\text{H}_2\text{O} \cdot p\text{Ex}}], \quad (25)$$

$$\frac{V_{\text{H}_2\text{O}} \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = [\text{H}_2\text{O}] + m[\overline{\text{HCl} \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{Ex}}] + o[\overline{\text{H}[\text{FeCl}_4] \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{Ex}}], \quad (26)$$

$$\frac{V_{\text{org}} \rho_{\text{Ex}}}{M_{\text{Ex}}} = [\overline{\text{Ex}}] + n[\overline{\text{HCl} \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{Ex}}] + p[\overline{\text{H}[\text{FeCl}_4] \cdot o\text{H}_2\text{O} \cdot p\text{Ex}}], \quad (27)$$

$$D_{\text{Fe}} = \frac{[\overline{\text{H}[\text{FeCl}_4] \cdot o\text{H}_2\text{O} \cdot p\text{Ex}}]}{[\text{FeCl}_4^-]}, \quad (28)$$

$$D_{\text{HCl}} = \frac{[\overline{\text{HCl} \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{Ex}}]}{[\text{H}^+] + [\text{HCl}]}, \quad (29)$$

$$K_{\text{HCl}} = \frac{[\text{HCl}]}{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}, \quad (30)$$

$$K_{\text{ExHCl}} = \frac{[\overline{\text{HCl} \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{Ex}}]}{[\text{H}^+][\text{Cl}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^m \cdot [\text{Ex}]^n}, \quad (31)$$

$$K_{\text{ExFe}} = \frac{[\overline{\text{H}[\text{FeCl}_4] \cdot o\text{H}_2\text{O} \cdot p\text{Ex}}]}{[\text{H}^+][\text{FeCl}_4^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^m \cdot [\text{Ex}]^p}, \quad (32)$$

$$V_{\text{aq}} = [V_{\text{aq}}] - m \frac{[\overline{\text{HCl} \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{Ex}}] M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} - o \frac{[\overline{\text{H}[\text{FeCl}_4] \cdot o\text{H}_2\text{O} \cdot p\text{Ex}}] M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (33)$$

$$V_{\text{org}} = [V_{\text{org}}] + m \frac{[\overline{\text{HCl} \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{Ex}}] M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} + o \frac{[\overline{\text{H}[\text{FeCl}_4] \cdot o\text{H}_2\text{O} \cdot p\text{Ex}}] M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (34)$$

Функция рассогласования представляет собой сумму отдельных рассогласований каждого параметра, описываемых функцией (35).

$$F(x) = \left(1 - \frac{x_{\text{calc}}}{x_{\text{exp}}}\right)^2 + \left(1 - \frac{x_{\text{exp}}}{x_{\text{calc}}}\right)^2. \quad (35)$$

Здесь x_{calc} – рассчитываемое программой значение соответствующего параметра уравнений (23)–(34); x_{exp} – экспериментально определенное значение соответствующего параметра уравнений (23)–(34).

Минимизацию функции в каждом отдельном случае проводили до значения ~ 0.01 , что соответ-

ствует относительной точности определения коэффициентов распределения компонентов $\sim 1\%$. Для каждой экспериментальной точки при последовательной подстановке значений m , n , o , p получен набор данных, состоящий из нескольких тысяч решений системы уравнений (23)–(34). Расчетные данные сортировали по относительной ошибке определения коэффициентов распределения D_{Fe} и D_{HCl} (5%) относительно экспериментальных значений D_m (табл. 6, 7).

На рис. 3 представлена зависимость среднего значения константы экстракции $\text{H}[\text{FeCl}_4]$ в диапазоне выбранных сольватных чисел o от концентрации HCl при разных сольватных числах p .

Таблица 6. Результаты расчета $K_{\text{ExH[FeCl}_4]}$, o и p экстракции FeCl_3 в системе $\text{FeCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ -ундекан-1-ол

| c_{HCl} , моль/л | o | p | D_{Fe} | $K_{\text{ExH[FeCl}_4]} \times 10^{-10}$ | V_{org} , cm^3 | V_{aq} , cm^3 |
|---------------------------|-------|---------|-------------------|--|----------------------------------|---------------------------------|
| 2.5 ± 0.1 | 0.5–5 | 0.5–4.0 | 0.070 ± 0.005 | 0.002–21 | 15.3–15.00 | 14.7–15.0 |
| 5.0 ± 0.3 | | 0.5–4.0 | 1.20 ± 0.05 | 0.011–67 | 15.5–16.5 | 14.5–15.0 |
| 7.5 ± 0.4 | | 0.5–4.0 | 24±1 | 2.1–94 | 16.5–15.7 | 13.5–14.3 |
| 9.5 ± 0.5 | | 0.5–4.0 | 31±2 | 4.6–92 | 18.0–17.0 | 12.0–13.0 |

Таблица 7. Результаты расчета K_{ExHCl} , m и n экстракции HCl в системе $\text{FeCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ -ундекан-1-ол

| c_{HCl} , моль/л | M | n | D_{HCl} | $K_{\text{ExHCl}} \cdot 10^{-3}$ | V_{org} , cm^3 | V_{aq} , cm^3 |
|---------------------------|-------|---------|-------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 2.5 ± 0.1 | 0.5–5 | 0.5–3 | 0.070 ± 0.005 | 0.03–9.50 | 15.3–15.0 | 14.7–15.0 |
| 5.0 ± 0.3 | | 0.5–2.5 | 0.20 ± 0.01 | 0.11–9.80 | 15.5–16.5 | 14.5–15.5 |
| 7.5 ± 0.4 | | 0.5–3.5 | 0.050 ± 0.003 | 0.04–9.15 | 16.5–15.7 | 13.5–14.3 |
| 9.5 ± 0.5 | | 0.5–2 | 0.20 ± 0.01 | 0.24–9.70 | 18.0–17.0 | 12.0–13.0 |

Критерий выбора сольватных чисел m , n , o и p – постоянство константы экстракции во всем диапазоне концентраций HCl .

Количество экстрагируемых молекул воды на одну молекулу железа – максимально 5. Согласно полученным расчетам, сольваты $\text{H[FeCl}_4] \cdot \text{Ex}$ и $\text{H[FeCl}_4] \cdot 2\text{Ex}$ наиболее вероятны. Константа экстракции $\text{H[FeCl}_4]$ почти не зависит от изменения числа экстрагируемых молекул воды.

На рис. 4 представлена зависимость средней константы экстракции HCl в диапазоне выбранных чисел m при экстракции HCl в присутствии 0.55 моль/л Fe(III) от концентрации HCl при разных сольватных числах n .

Количество экстрагируемых молекул воды на одну молекулу HCl – максимально 5. Согласно полученным расчетам, сольваты $\text{HCl} \cdot \text{Ex}$ наиболее вероятны. Константа экстракции HCl (K_{ExHCl}) изменяется приблизительно на 40% при увеличении числа m от 0.5 до 5.

Представляет интерес экстракция Fe(III) ундекан-1-олом при концентрации HCl в растворе ~7.5 моль/л. На рис. 4 наблюдается резкое снижение экстракции HCl в этой области. Извлечение Fe^{III} в виде $\text{H[FeCl}_4]$ (рис. 3) при данной кислотности максимально.

Таким образом, построены две математические модели экстракции HCl и Fe(III) по гидрат-

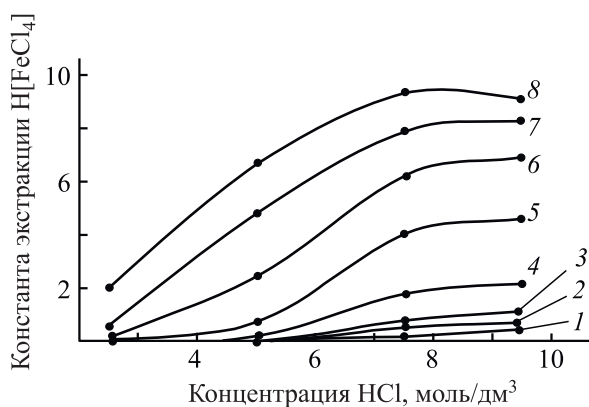


Рис. 3. Среднее значение рассчитанной константы экстракции $\text{H[FeCl}_4]$ при увеличении концентрации HCl с сольватными числами $p = 0.5$ (1), 1.0 (2), 1.5 (3), 2.0 (4), 2.5 (5), 3.0 (6), 3.5 (7), 4.0 (8).

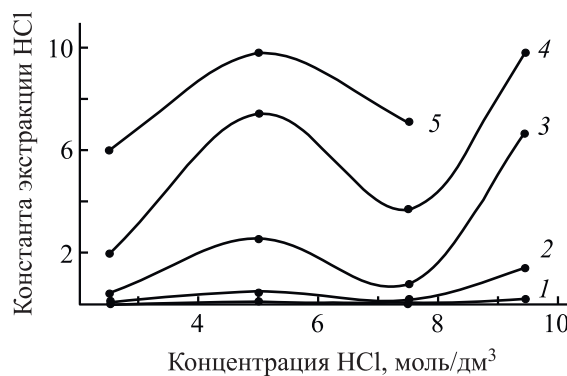


Рис. 4. Среднее значение рассчитанной константы экстракции HCl при увеличении концентрации HCl с сольватными числами $n = 0.5$ (1), 1.0 (2), 1.5 (3), 2.0 (4), 2.5 (5).

но-сольватному механизму. Определены коэффициенты распределения компонентов. Предложен состав экстрагируемых комплексов. Вычислены константы равновесия реакций экстракции комплексов хлороводородной кислоты и железа(III) в ундекан-1-ол, позволяющие адекватно описывать экспериментальные данные при их совместной экстракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов использовали хлороводородную кислоту (ХЧ). Исходная концентрированная кислота стандартизована по Na_2CO_3 методом кислотного-основного титрования с индикатором метиловый оранжевый. Рабочие растворы HCl готовили разбавлением раствора исходной кислоты.

Для приготовления растворов железа(III) при разбавлении кислоты вводили рассчитанный объем раствора хлорида железа(III) (c 4.0 ± 0.1 моль/л), полученного растворением навески гексагидрата хлорида железа(III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (железо хлорное, Ч) в дистиллированной воде. Концентрацию Fe^{III} определяли комплексонометрическим методом с индикатором сульфосалициловая кислота [18].

В качестве экстрагента использован ундекан-1-ол (Ч) – высший первичный спирт $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{OH}$ без дополнительной очистки.

Для изучения экстракции железа(III) ундекан-1-олом в присутствии HCl готовили 10 растворов FeCl_3 в HCl . Концентрация железа в пробах составляла 0.55 ± 0.02 моль/л, концентрацию HCl варьировали в интервале от 1 до 10 моль/л с шагом 1 моль/л. По 15 мл каждого раствора помещали в пластиковую пробирку с 15 мл ундекан-1-ола. Растворы термостатировали при комнатной температуре 1 сут, затем интенсивно перемешивали 30 мин. Расслаивание фаз после перемешивания происходило в течение 60 мин, однако для проб с концентрацией HCl более 8 моль/л удовлетворительного расслаивания достигнуто не было. Для разделения вязкой эмульсии пробы прогревали 60 мин на водяной бане при 60°C и получали прозрачные растворы с четкой границей раздела фаз. После завершения экстракции объемы фаз изменялись, наблюдалась зависимость между увели-

чением концентрации HCl в пробах, увеличением объема органической фазы и уменьшением объема водной фазы. Фазы разделяли с использованием пипетки.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дорожко Владимир Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2582-069X>

Афонин Михаил Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7993-9528>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №21-79-30029) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание 0785.00.X6019).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. М.: Наука, 1973. 189 с.
2. Касиков А.Г., Соколов А.Ю. // Современные наукоемкие технологии. 2019. Вып. 3. С. 187. doi 10.17513/snt.37463
3. Касиков А.Г., Соколов А.Ю. // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9. Вып. 6. С. 60. doi 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.PRIL.60-66
4. Копкова Е.К. Дисс. Гидрохлоридная экстракционная технология высокочистого оксида железа из магнетита канд. хим. наук. Апатиты, 2003. С. 192
5. Mishra R.K., Rout P.C., Sarangi K., Nathsarma K.C. // Hydrometallurgy 2011. Vol. 108. P. 93. doi 10.1016/j.hydromet.2011.03.003
6. Yi X., Huo G., Tang W. // Hydrometallurgy 2020. Vol. 192. Article no. 105265. doi 10.1016/j.hydromet.2020.105265
7. Воропанова Л.А., Гагиева Ф.А., Гагиева З.А., Пухова В.П., Коробейников Д.Г. Пат. РФ 2019114974 (2019).
8. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция внутрикомплексных соединений. М.: Наука, 1973. 378 с.

9. Николотова З.И., Карташова Н.А. Экстракция нейтральными органическими соединениями. М.: Энергоатомиздат, 1999. 544 с.
10. Дегтев М.И. // Вестн. Пермск. унив. 2013. Т. 9. Вып. 1. С. 37.
11. Farouq R., Selim Y. // J. Chil. Chem. Soc. 2017. Vol. 62. N. 2. P. 3427. doi 10.4067/S0717-97072017000200002
12. Заходяева Ю.А., Зиновьева И.В., Вошкин А.А. // Теоретические основы химической технологии. 2019. Т. 53. Вып. 5. С. 510. doi 10.1134/S0040357119050129
13. Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Денисова С.А., Чухланцева Е.Ю., Елохов А.М., Заболотных С.А. // Вестн. Пермск. научн. центра. 2016. Вып. 4. С. 38.
14. Lee M-S., Lee G-S., Sohn K.Y. // Mater. Trans. 2004. Vol. 45. N. 6. P. 1859. doi 10.2320/matertrans.45.1859
15. Kasikov A., Sokolov A., Shchelokova E. // Solv. Extract. Ion Exchange. 2021. P. 1. doi 10.1080/07366299.2021.1911036
16. Касиков А.Г., Петрова А.М. // Международный симпозиум по сорбции и экстракции: материалы, Владивосток, 2008. С. 34.
17. Афонин М.А., Нечаев А.В., Сибилев А.С., Смирнов А.В. // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9. Вып. 2. С. 215. doi 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.219-223
18. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. С. 230; Schwarzenbach G., Flashka H. Complexometric titration. London: Methuen, 1969.

Mathematical Model of Extraction of FeCl_3 and HCl in the FeCl_3 – HCl – H_2O –Undecan-1-ol System

C. G. Chukreev*, V. A. Dorozhko, M. A. Afonin

St. Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, 190013 Russia

**e-mail: kirya.chukreev@mail.ru*

Received September 10, 2021; revised October 22, 2021; accepted October 28, 2021

Extraction equilibriums in the undecane-1-ol–hydrochloric acid (2.5–9.45 M) systems in the absence and presence of 0.55 M. ferric chloride(III) were studied. HCl distribution coefficients, and also HCl and Fe(III) at a joint extraction into undecane-1-ol were measured. Two mathematical models including the material balance equations based on the equations of an extraction of hydrochloric acid and iron(III) ions by hydrate-solvation mechanism were proposed. Composition of extractible complexes was studied.

Keywords: solvent extraction, undecane-1-ol, iron(III) chloride, refining, modeling