

# МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭКСТРАКЦИИ $\text{FeCl}_3$ И $\text{HCl}$ В СИСТЕМЕ $\text{FeCl}_3$ – $\text{HCl}$ – $\text{H}_2\text{O}$ –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  $\text{HCl}$ –ундекан-1-ол в отсутствие и в присутствии 0.55 М. хлорида железа(III). Определены коэффициенты распределения  $\text{HCl}$ , а также  $\text{HCl}$  и  $\text{Fe}^{\text{III}}$  при совместной экстракции ундеканол-1-ом. Построены две математические модели, включающие уравнения материального баланса, основанные на уравнениях экстракции  $\text{HCl}$  и  $\text{Fe}^{\text{III}}$  по гидратно-сольватному механизму. Предложен состав экстрагируемых комплексов.

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

**DOI:** 10.31857/S00444460X22010176

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 сернокислых 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  $\text{Fe}^{\text{III}}$  при экстракции распространенными в промышленности экстрагентами – трибутилфосфатом, метилизобутилкетонем, высшими спиртами в солянокислых средах могут достигать  $10^4$ – $10^6$  [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  $\text{Fe}^{\text{III}}$  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<sup>a</sup>

Исходный раствор, $c_{\text{HCl}}$ , моль/л	Рафинат, $c(\text{Fe}^{\text{III}})$ , моль/л	Экстракт, $c(\text{Fe}^{\text{III}})$ , моль/л	$D_{\text{Fe}}$
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

<sup>a</sup> 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  $\text{Fe}^{\text{III}}$  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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**Зависимость коэффициентов распределения железа(III) от концентрации HCl.** Для изучения экстракции железа(III) ундекан-1-олом в присутствии HCl готовили 10 растворов  $\text{FeCl}_3$  в HCl. Концентрация железа в пробах составляла  $0.55 \pm 0.02$  моль/л, концентрацию HCl варьировали в интервале от 1 до 10 моль/л с шагом 1 моль/л.

Количество HCl и  $\text{Fe}^{\text{III}}$  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;  $c_{\text{Fe}}$  – равновесная концентрация железа в водной фазе, моль/л;  $V_{\text{раф}}$  – объем рафината, л;  $D_{\text{Fe}}$  – коэффициент распределения железа.

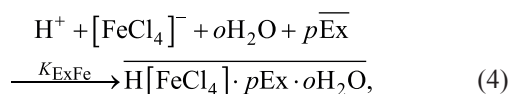
Результаты расчетов параметров для каждой экспериментальной точки при экстракции ундекан-1-олом представлены в табл. 1. Относительная погрешность расчета  $D_{\text{Fe}}$  на основании экспериментальных данных составляет не более 5%. Зависимость коэффициентов распределения железа от концентрации HCl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

При экстракции  $\text{Fe}^{\text{III}}$  трибутилфосфатом из растворов в узком диапазоне кислотности в присутствии 1–2 М.  $\text{HCl}$  возможно извлечение железа(III) в форме  $\text{FeCl}_3$  [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  $\text{HCl}$  указывается на ошибочность предположений об извлечении  $\text{Fe}^{\text{III}}$  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  $\text{Fe}^{\text{III}}$  связано с одновременной экстракцией  $\text{HCl}$  в виде индивидуального сольвата хлороводородной кислоты. Механизм экстракции  $\text{HCl}$  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  $\text{HCl}$  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  $\text{HCl}$   $\text{Fe}^{\text{III}}$  существует только в форме иона  $[\text{FeCl}_4]^-$  [1].

Поскольку коэффициент распределения  $\text{Fe}^{\text{III}}$  при экстракции ундекан-1-олом выше 0.01 при кислотности  $\sim 2.5$  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  $\text{Fe}^{\text{III}}$  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  $\text{Fe}^{\text{III}}$  в многокомпонентной системе ( $\text{FeCl}_3$ – $\text{HCl}$ – $\text{H}_2\text{O}$ –ундекан-1-ол). Соотношение органической и водной фаз 1:1,  $c(\text{Fe}^{\text{III}})_{\text{исх}} 0.55$  моль/л.

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

В работе [15] представлены данные об экстракции железа(III) из раствора с концентрацией 0.18 моль/л  $\text{Fe}^{\text{III}}$  и 6 моль/л  $\text{HCl}$  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 ( $D_{\text{Fe}}$ ) 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  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ундекан-1-олом из раствора с концентрацией 0.55 моль/л  $\text{Fe}^{\text{III}}$  на фоне 6 М.  $\text{HCl}$  коэффициент распределения железа  $D_{\text{Fe}}$  равен 1.5 при соотношении органической и водной фаз 1:1 (табл. 1). Если  $c_{\text{Fe}}$  0.18 моль/л, величина  $D_{\text{Fe}}$  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  $\text{HCl}$  и  $\text{H}[\text{FeCl}_4]$  ундекан-1-олом.** Методика эксперимента и обработка экспериментальных данных соответствуют описанному ранее. Готовили 4 раствора  $\text{HCl}$  с концентрациями 2.5, 5, 7.5 и 9.45 моль/л и 4 рас-

**Таблица 2.** Результаты экстракции HCl ундекан-1-олом

$c_{\text{HCl}}$ , 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<sup>III</sup> и HCl ундекан-1-олом [ $c(\text{Fe}^{\text{III}})_{\text{исх}}$  0.55 моль/л]

$c_{\text{HCl}}$ , моль/л	$D_m$		$D$		Равновесное отношение $V_{\text{org}}:V_{\text{aq}}$
	Fe <sup>III</sup>	HCl	Fe <sup>III</sup>	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 <sup>3</sup>	Экстракт	
	$\rho(\text{FeCl}_3+\text{HCl})$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho(\text{HCl})$ , г/см <sup>3</sup>
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 FeCl<sub>3</sub>. 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<sup>III</sup> экстрагируется спиртами в виде комплексной кислоты H[FeCl<sub>4</sub>], 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;  $c_{\text{HCl}}$  – 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<sup>III</sup> 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 ( $K_{\text{ExHCl}}$ ).

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

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

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

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

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

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

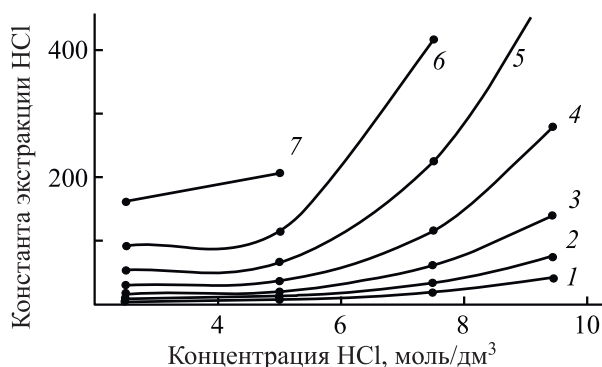
$$K_{\text{Ex}} = \frac{[\overline{\text{HCl} \cdot m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{Ex}}]}{[\text{H}^+][\text{Cl}^-][\text{H}_2\text{O}]^m[\overline{\text{Ex}}]^n}, \quad (20)$$

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

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

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<sup>III</sup> 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<sup>III</sup> (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[FeCl<sub>4</sub>] ( $K_{\text{ExHCl}}$ ,  $K_{\text{ExFe}}$ ).

Система решена относительно четырех экспериментальных точек при концентрациях HCl 2.5, 5.0, 7.5, 9.45 моль/л и FeCl<sub>3</sub> 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<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Fe<sup>III</sup>, Ex, H<sub>2</sub>O; коэффициентов распределения ( $D_{\text{Fe}}$ ,  $D_{\text{HCl}}$ ), равновесных объемов фаз ( $V_{\text{org}}$ ,  $V_{\text{aq}}$ ).

**Таблица 5.** Результаты расчета  $K_{\text{ExHCl}}$ ,  $m$  и  $n$  экстракции HCl в системе HCl–H<sub>2</sub>O–ундекан-1-ол

$c_{\text{HCl}}$ , моль/л	$m$	$n$	$D_{\text{выч}}$	$K_{\text{ExHCl}}$	$V_{\text{org}}$ , см <sup>3</sup>	$V_{\text{aq}}$ , см <sup>3</sup>
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  $x_{\text{calc}}$  – рассчитываемое программой значение соответствующего параметра уравнений (23)–(34);  $x_{\text{exp}}$  – экспериментально определенное значение соответствующего параметра уравнений (23)–(34).

Минимизацию функции в каждом отдельном случае проводили до значения  $\sim 0.01$ , 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  $D_{\text{Fe}}$  и  $D_{\text{HCl}}$  (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  $\text{HCl}$  при разных сольватных числах  $p$ .

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

$c_{\text{HCl}}$ , моль/л	$o$	$p$	$D_{\text{Fe}}$	$K_{\text{ExH[FeCl}_4]} \times 10^{-10}$	$V_{\text{org}}$ , $\text{cm}^3$	$V_{\text{aq}}$ , $\text{cm}^3$
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  $K_{\text{ExHCl}}$ ,  $m$  и  $n$  экстракции  $\text{HCl}$  в системе  $\text{FeCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ -ундекан-1-ол

$c_{\text{HCl}}$ , моль/л	$M$	$n$	$D_{\text{HCl}}$	$K_{\text{ExHCl}} \cdot 10^{-3}$	$V_{\text{org}}$ , $\text{cm}^3$	$V_{\text{aq}}$ , $\text{cm}^3$
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  $\text{HCl}$ .

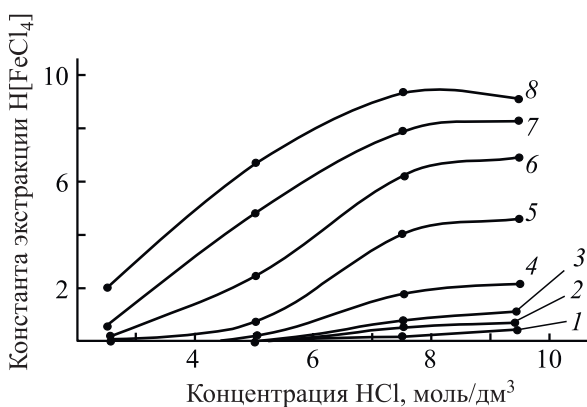
Количество экстрагируемых молекул воды на одну молекулу железа – максимально 5. Согласно полученным расчетам, сольваты  $\text{H[FeCl}_4] \cdot \text{Ex}$  и  $\text{H[FeCl}_4] \cdot 2\text{Ex}$  наиболее вероятны. Константа экстракции  $\text{H[FeCl}_4]$  почти не зависит от изменения числа экстрагируемых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

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

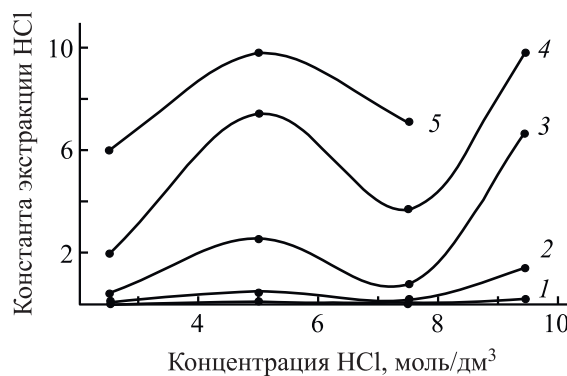
Количество экстрагируемых молекул воды на одну молекулу  $\text{HCl}$  – максимально 5. Согласно полученным расчетам, сольваты  $\text{HCl} \cdot \text{Ex}$  наиболее вероятны. Константа экстракции  $\text{HCl}$  ( $K_{\text{ExHCl}}$ ) изменяется приблизительно на 40% при увеличении числа  $m$  от 0.5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

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

Таким образом, построены две математические модели экстракции  $\text{HCl}$  и  $\text{Fe(III)}$  по гидрат-



**Рис. 3.** Среднее значение рассчитанной константы экстракции  $\text{H[FeCl}_4]$  при увеличении концентрации  $\text{HCl}$  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  $\text{HCl}$  при увеличении концентрации  $\text{HCl}$  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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  методом кислотного-основного титрования с индикатором метиловый оранжевый. Рабочие растворы  $\text{HCl}$  готовили разбавлением раствора исходной кислоты.

Для приготовления растворов железа(III) при разбавлении кислоты вводили рассчитанный объем раствора хлорида железа(III) ( $c$   $4.0 \pm 0.1$  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  $\text{Fe}^{\text{III}}$  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  $\text{HCl}$  готовили 10 растворов  $\text{FeCl}_3$  в  $\text{HCl}$ . Концентрация железа в пробах составляла  $0.55 \pm 0.02$  моль/л, концентрацию  $\text{HCl}$  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  $\text{HCl}$  более 8 моль/л удовлетворительного расслаивания достигнуто не было. Для разделения вязкой эмульсии пробы прогревали 60 мин на водяной бане при  $60^\circ\text{C}$  и получали прозрачные растворы с четкой границей раздела фаз. После завершения экстракции объемы фаз изменялись, наблюдалась зависимость между увели-

чением концентрации  $\text{HCl}$  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<sub>3</sub> and HCl in the FeCl<sub>3</sub>–HCl–H<sub>2</sub>O–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