

На правах рукописи

БЕЗЫМЯНОВА Юлия Алексеевна



**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
СОЛЕЙ В СИСТЕМЕ $\text{NaCl} - \text{AlCl}_3 - \text{SrCl}_2 - \text{Zr}(\text{Hf})\text{OCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$**

Специальность 02.00.04. – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

10 ИЮН 2010

Санкт-Петербург
2010

Работа выполнена в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Мурманский государственный технический университет»

Научный руководитель:

Кандидат технических наук, доцент

Скиба Галина Степановна

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор

Слободов Александр Арсеньевич

Доктор химических наук, профессор

Калипкин Александр Михайлович

Ведущая организация: Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Калининградский государственный технический университет».

Защита диссертации состоится «22» июня 2010 г. в 15.30 час., ауд.61 на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.230.07 при государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр. д.26

Отзывы на автореферат в одном экземпляре, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр. д.26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет; тел. 494-93-75, факс 712-77-91, Email: dissovnet@lti-gti.ru.

Автореферат размещен на сайте www.usti.nm.ru «21» мая 2010 г.

Автореферат разослан «21» мая 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

д.т.н., профессор



И.Б. Пантелеев

Актуальность работы. Важными задачами физико-химического анализа является получение данных о растворимости в многокомпонентных системах и описание фазовых равновесий в них. Это позволяет оптимизировать технологические процессы извлечения ценных металлов из рудных концентратов, неотъемлемой частью которых является кристаллизация солей из водных растворов. Для совершенствования процессов кристаллизации необходимо знание диаграмм растворимости, сведения по которым приводятся в виде цифровых табличных данных или графической зависимости состав – свойство. Эти данные в достаточной степени информативны для трехкомпонентных систем. Для систем большей размерности графическое изображение усложняется и описание изотерм и политерм растворимости выполняются аналитически – составы равновесных жидких фаз представляют в виде полиномиальных уравнений, с помощью уравнений дифференциальной и аналитической геометрии проводится расчет составов невариантных точек и процесса кристаллизационного разделения солей, его оптимизацию при изменении параметров системы.

В Кольском научном центре РАН разработана солянокислотная технология эвдиалитового концентрата. При вскрытии концентрата все ценные компоненты (Zr, Sr, PЗЭ, Nb, Ta, Mn, Al, Na) переходят в раствор, и далее, в зависимости от условий, остаются в нем или кристаллизуются. Для определения оптимальных условий кристаллизационного разделения и выделения индивидуальных солей из смесей хлорида натрия и оксихлорида циркония, хлоридов натрия, алюминия и стронция в солянокислых средах, необходимы данные по растворимости в соответствующих системах. Важной задачей является также установление возможности разделения солей циркония и гафния в солянокислых средах.

Цель работы. Изучение изотерм и политерм растворимости с использованием декартовой системы координат для аппроксимации линий (поверхностей) растворимости и определения расчетным путем уравнений поверхности растворимости и состава невариантных точек в многокомпонентных системах: $\text{NaCl} - \text{ZrOCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 - \text{HfOCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaCl} - \text{AlCl}_3 - \text{SrCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$. Проведение расчетов кристаллизационного разделения и определение условий выделения индивидуальных хлоридов из смесей солей.

Научная новизна работы.

1. Получены изотермы растворимости в системе $\text{NaCl} - \text{ZrOCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при температурах 25, 50 и 75°C при концентрации HCl 0, 18, 28 и 33 мас.%. Выведены уравнения политермы растворимости.
2. Изучена растворимость в системе $\text{ZrOCl}_2 - \text{HfOCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C в разрезах 33 и 40 мас.% HCl.
3. Впервые выполнено математическое описание фазовых равновесий в пятикомпонентной системе $\text{NaCl} - \text{AlCl}_3 - \text{SrCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ с расчетом состава эвтонического раствора. Получены уравнения изотермы растворимости при концентрации HCl 28 мас. % и температуре 25°C.
4. Предложена универсальная формула, позволяющая оптимизировать кристаллизационное разделение солей в политермических условиях в водно-солевых системах эвтонического типа.

Практическая значимость.

Проведен расчет кристаллизационного разделения хлоридов натрия и циркония в солянокислых средах (18, 28, 33 мас.% HCl) при температурах 25, 50 и 75°C; рекомендованы оптимальные условия разделения хлоридов натрия и циркония (18 мас.% HCl, 75°C), обеспечивающие выделение 87,92% хлорида натрия в твердую фазу за одну ступень кристаллизации при минимальных материальных потоках.

Найдены коэффициенты разделения оксихлоридов циркония и гафния в солянокислых растворах (HCl 33, 40 мас. %); установлено, что коэффициенты разделения в 40%-ной HCl значительно выше, чем в водной среде.

Определена возможность кристаллизационного разделения солей в системах, содержащих хлориды натрия и стронция, натрия и алюминия, стронция и алюминия; рассчитан выход солей в твердую фазу. Изучена последовательность кристаллизационного выделения хлоридов натрия, алюминия и стронция при их совместном присутствии в солянокислых растворах.

Полученные данные по растворимости в системах позволяют количественно оценить возможность кристаллизационного разделения хлорида натрия и оксихлорида циркония, хлоридов натрия, алюминия и стронция из технологических растворов с различным соотношением солей.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Результаты исследования растворимости в системе $\text{NaCl} - \text{ZrOCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при температурах 25, 50 и 75°C в разрезах 18, 28 и 33 мас.% HCl, при 50°C в отсутствие HCl; описание линий и поверхностей насыщенных растворов полиномиальными уравнениями; уравнения политермы растворимости, результаты оптимизации кристаллизационного разделения солей по температуре и содержанию HCl.
2. Данные по изучению системы с непрерывным рядом твердых растворов $\text{ZrOCl}_2 - \text{HfOCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 25°C в разрезах 33 и 40 мас.% HCl.
3. Изотермы растворимости систем $\text{AlCl}_3 - \text{SrCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCl} - \text{AlCl}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaCl} - \text{SrCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C; результаты математического описания полиномиальными уравнениями линий насыщенных растворов; расчет кристаллизационного разделения солевых смесей в условиях близких к технологическим.
4. Математическое описание фазовых равновесий в пятикомпонентной системе $\text{NaCl} - \text{AlCl}_3 - \text{SrCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ в разрезе 28 мас. % HCl при 25°C.

Апробация работы.

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на:

- международных научно-технических конференциях "Наука и образование". Мурманск. 2004 – 2010 г.г.
- III-я школа молодых ученых «Состояние и перспективы развития промышленного комплекса на Кольском Севере (экологические, технологические и экономические аспекты)». Апатиты. 2005 г.
- международной конференции "Комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометаллического и алюмосиликатного сырья. Современное состояние и перспективы". Апатиты. 2006 г.

- научной конференции «Научно-практические проблемы химии и технологии комплексного использования минерального сырья Кольского полуострова». Апатиты. 2007 г.
- конференции IV-ая Школа молодых ученых «Глубокая переработка минеральных ресурсов». Апатиты. 2007 г.
- V, VI, VII-ой Международных научных конференциях «Инновации в науке и образовании». Калининград. 2007 – 2009 г.г.
- научно-технической конференции «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» в рамках всероссийской научной конференции с международным участием «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов» и СНТК-2008 (МГТУ). Апатиты. 2008 г.
- III-ей научно-технической конференции молодых ученых «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий». г. Апатиты. 2009 г.
- первой научно-практической конференции «Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции». г. Санкт-Петербург. 2009 г.
- школе молодых ученых «Научно-прикладные проблемы химической технологии минерального сырья и гидробинтов Кольского региона» Мурманск. 2009 г.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 16 работ, из них 1 статья в журнале, рекомендованном ВАК РФ.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 93 источника. Работа изложена на 148 страницах текста, содержит 32 таблицы и 49 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Сформулированы основные задачи исследований, основанные на необходимости развития расчетных методов при изучении многокомпонентных систем, использования математических зависимостей для описания фазовых равновесий и усовершенствования кристаллизационных технологий, и определяющие научную новизну, актуальность и практическую значимость работы.

Глава 1. Обзор литературы. Изложены основные способы изображения состава многокомпонентных систем; проведен анализ методов изучения тройных и четверных водно-солевых систем. Обоснованы преимущества применения декартовой системы координат для изучения и аналитического описания растворимости в многокомпонентных системах различных типов взаимодействия при изотермических условиях, а также оптимизации кристаллизационного разделения солей в трехкомпонентных системах эвтонического типа.

Приведено краткое описание минерально-сырьевой базы циркония, выделены особенности свойства эвдиалита как наиболее перспективного потенциального

источника циркония, стронция, ниобия, редкоземельных и других ценных элементов, способы переработки эвдиалитового концентрата. Описаны основные этапы солянокислотной технологии эвдиалита. Обоснована необходимость усовершенствования разработанной технологии.

Глава 2. Объекты и методы исследования. Перечислены исследованные в работе объекты, рассмотрена возможность и основные приемы аналитического описания фазовых равновесий, приведена методика изучения растворимости в многокомпонентных водно-солевых системах, включающая весовой, кристаллооптический, дериватографический и рентгенофазовый анализы, атомно-эмиссионную спектрометрию использованных реагентов и равновесных растворов.

Глава 3. Система $\text{NaCl} - \text{ZrOCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$

Растворимость в системе $\text{NaCl} - \text{ZrOCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ изучалась при температурах 25, 50 и 75°C, в разрезах, проходящих через фигуративные точки $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, NaCl и H_2O , 18, 28 и 33%-ной HCl . Исследовалась зависимость содержания компонентов в равновесных жидких фазах от солевого состава исходных смесей, расположенных в сечениях с постоянной солевой массой.

Разрез $\text{NaCl} - \text{ZrOCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Изучение растворимости в системе эвтонического типа $\text{NaCl} - \text{ZrOCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 50°C проведено путем определения зависимости содержания летучих компонентов (HCl и H_2O) в равновесных жидких фазах от солевого состава исходных смесей, расположенных в сечениях с постоянной солевой массой.

С применением уравнения, связывающего потери при прокаливании равновесных жидких фаз с их составом (1), а также уравнения координаты в декартовой системе координат (2), рассчитаны составы равновесных жидких фаз, построены линии насыщенных растворов (рис.1), определен состав эвтонического раствора (табл. 1).

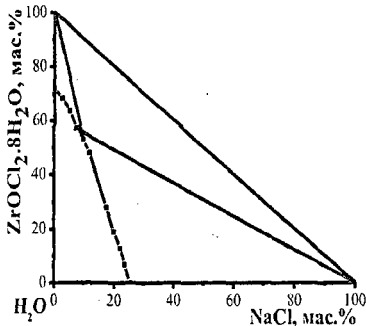


Рис. 1. Изотерма растворимости системы $\text{NaCl} - \text{ZrOCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 50°C

$$P = x_{1ж} + Kx_{2ж} \quad (1)$$

где: ΔP - потери при прокаливании равновесной жидкой фазы (мас. доля); $x_{1ж}$ и $x_{2ж}$ - содержание в равновесных жидких фазах H_2O и $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, соответственно; K - содержание летучих компонентов в $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($K=0,6176$).

$$\frac{x_{1ж} - x_{1м}}{x_{1ис} - x_{1м}} = \frac{x_{2ж} - x_{2м}}{x_{2ис} - x_{2м}} = \frac{x_{3ж} - x_{3м}}{x_{3ис} - x_{3м}} \quad (2)$$

Таблица 1

Составы эвтонических растворов в системе $\text{NaCl} - \text{ZrOCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 и 50°

температура, °С	состав эвтонического раствора, мас. %		
	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	NaCl	H_2O
25	52,02	7,08	40,90
50	56,20	8,73	35,07

По имеющимся литературным и экспериментально полученным данным с помощью специальной программы, использующей метод наименьших квадратов, проведена аппроксимация изотермы растворимости системы $\text{NaCl} - \text{ZrOCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 и 50°С квадратичными уравнениями.

С помощью формулы длины отрезка в декартовой системе координат и правила «рычага» рассчитаны количества равновесных фаз, выделяющихся при упаривании исходного раствора (с соотношением $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} / \text{NaCl} = 1,15$) до состава, находящегося на предельной конноде поля кристаллизации хлорида натрия. Определено, что при 25°С извлекается в твердую фазу хлорида натрия 27,64%, при 50°С – 28,93%. Поскольку в водной среде разделение NaCl и ZrOCl_2 не является значительным, то целесообразно изучение растворимости в растворах соляной кислоты, использующейся в процессе переработки эвдиалитового концентрата и существенно меняющей растворимость индивидуальных хлоридов натрия и циркония.

Разрез 18% (мас.) HCl

Установлено: система $\text{NaCl} - \text{ZrOCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ относится к эвтоническому типу. Расчет состава равновесных жидких фаз, по результатам которого строились кривые растворимости, осуществлялся, исходя из уравнений

$$\Delta P = x_{1жс} + K_1 x_{2жс} + x_{4жс} \quad (4) \quad \frac{x_{2жс} - x_{1мс}}{x_{1жс} - x_{1мс}} = \frac{y_{2жс} - y_{2мс}}{y_{2жс} - y_{2мс}} = \frac{z_{3жс} - z_{3мс}}{z_{3жс} - z_{3мс}} = \frac{t_{4жс} - t_{4мс}}{t_{4жс} - t_{4мс}} \quad (5)$$

где $x_{1жс}$ – доля воды в равновесной жидкой фазе; $x_{2жс}$ – доля $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в жидкой фазе; K_1 – доля летучего компонента (H_2O и HCl) в $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $x_{4жс}$ – доля соляной кислоты в жидкой фазе.

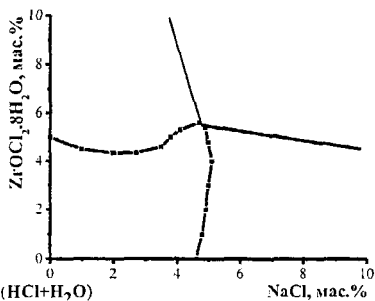


Рис.3. Изотерма растворимости системы $\text{NaCl} - \text{ZrOCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°С, разрез 18 мас. % HCl

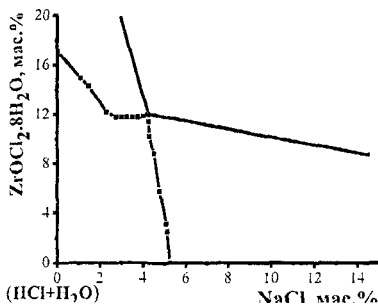


Рис.4. Изотерма растворимости системы $\text{NaCl} - \text{ZrOCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 50°С, разрез 18 мас. % HCl

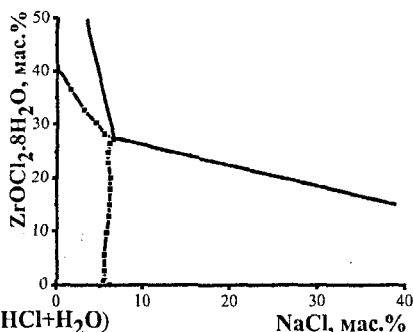


Рис.5. Изотерма растворимости системы $NaCl - ZrOCl_2 \cdot 8H_2O - HCl - H_2O$ при $75^\circ C$, разрез 18 мас. % HCl (соотношение солей в эвтоническом растворе 1,05), при температуре $25^\circ C$ возможно выделение 8,53 мас. % $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. При $50^\circ C$ в твердую фазу выделяется хлорида натрия 60,58 мас.%; при $75^\circ C - 87,92$ мас. %.

Состав равновесной жидкой фазы в эвтонической области соответствует данным таблицы 2.

Определены полиномиальные уравнения, аппроксимирующие кривые насыщенных растворов.

Луч упаривания технологического раствора (с соотношением $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O / NaCl = 1,15$) в разрезе 18 мас. % HCl проходит через область кристаллизации оксихлорида циркония на минимальном расстоянии от эвтонической точки

Таблица 2

Составы эвтонических растворов в системе $NaCl - ZrOCl_2 - HCl - H_2O$, разрез 18 мас. % HCl

температура, $^\circ C$	состав эвтонического раствора, мас. %			
	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	$NaCl$	HCl	H_2O
25	5,07	4,82	15,48	74,63
50	12,66	4,34	15,15	67,85
75	34,39	3,61	11,23	50,77

Разрез 28% (мас.) HCl

Состав равновесных жидких фаз определялся по уравнениям (4) – (5), по результатам расчета построены изотермы растворимости системы (Рис. 6-8).

Определены составы эвтонических растворов (табл. 3), проведена аппроксимация линий насыщенных растворов квадратичными полиномами.

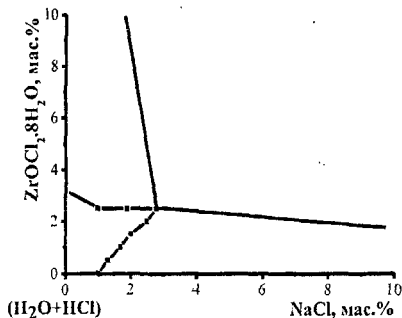
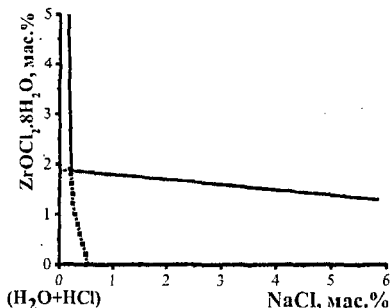


Рис.6. Изотерма растворимости системы $NaCl - ZrOCl_2 \cdot 8H_2O - HCl - H_2O$ при $25^\circ C$, разрез 28 мас. % HCl . Рис.7. Изотерма растворимости системы $NaCl - ZrOCl_2 \cdot 8H_2O - HCl - H_2O$ при $50^\circ C$, разрез 28 мас. % HCl

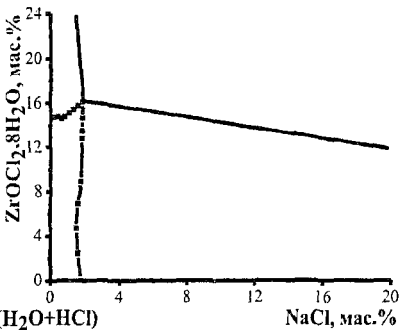


Рис. 8. Изотерма растворимости системы $NaCl - ZrOCl_2 \cdot 8H_2O - HCl - H_2O$ при $75^\circ C$, разрез 28 мас. % HCl

температуры до $50^\circ C$ кристаллизацией можно выделить незначительное количество оксихлорида циркония (17,4 мас. %). При $75^\circ C$ луч упаривания проходит через область кристаллизации $NaCl$, при этом извлечение его в твердую фазу составляет 86,4 мас. %.

Результаты исследования растворимости в системе $NaCl - ZrOCl_2 - HCl - H_2O$ в разрезе 28% мас. HCl свидетельствуют о том, что при $25^\circ C$ в изучаемой системе преобладает область кристаллизации хлорида натрия, которая сокращаясь при 50° , с повышением температуры до $75^\circ C$ существенно увеличивается относительно области кристаллизации оксихлорида циркония. Извлечение хлорида натрия из исходного раствора в твердую фазу при $25^\circ C$ составляет 84,1 мас.%. С повышением

Таблица 3
Составы эвтонических растворов в системе $NaCl - ZrOCl_2 - HCl - H_2O$, разрез 28 мас. % HCl

температура, $^\circ C$	состав эвтонического раствора, мас. %			
	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	$NaCl$	HCl	H_2O
25	1,88	0,26	27,40	70,46
50	2,68	2,82	26,46	68,04
75	16,10	1,90	22,96	59,04

Разрез 33% (мас.) HCl

По уравнениям (4) – (5) рассчитан состав равновесных жидких фаз, определены составы эвтонических растворов (табл. 4), изотермы растворимости приведены на рис. 9- 11.

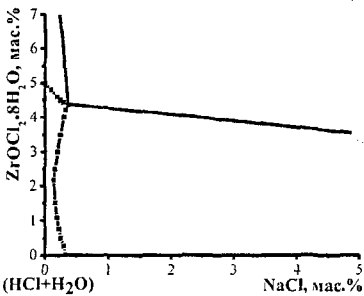


Рис.9. Изотерма растворимости системы $NaCl - ZrOCl_2 \cdot 8H_2O - HCl - H_2O$ при $25^\circ C$, разрез 33 мас. % HCl

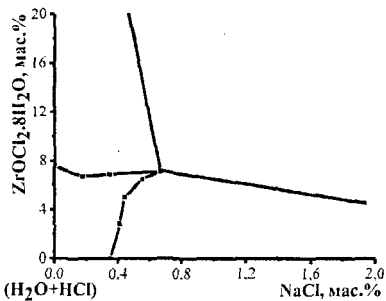


Рис.10. Изотерма растворимости системы $NaCl - ZrOCl_2 \cdot 8H_2O - HCl - H_2O$ при $50^\circ C$, разрез 33 мас. % HCl

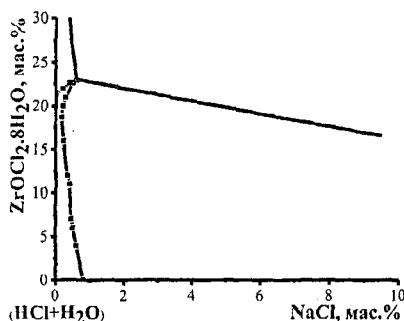


Рис.11. Изотерма растворимости системы $\text{NaCl} - \text{ZrOCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 75°C , разрез 33 мас.% HCl

Полиномиальными уравнениями описаны линии насыщенных растворов в указанном разрезе.

Полученные данные в разрезе 33 мас.% HCl , свидетельствуют о том, что растворимость хлорида натрия в растворах с высокой концентрацией HCl чрезвычайно мала, и преобладающим является поле кристаллизации NaCl , которое увеличивается с повышением температуры до 75°C . Извлечение в твердую фазу NaCl составит: при $25^\circ\text{C} - 90,71$, $50^\circ\text{C} - 92,37$, $75^\circ\text{C} - 97,09$ мас. %.

Таблица 4

Составы эвтонических растворов в системе $\text{NaCl} - \text{ZrOCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$, разрез 33 мас. % HCl

температура, $^\circ\text{C}$	состав эвтонического раствора, мас. %			
	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	NaCl	HCl	H_2O
25	4,33	0,35	31,46	63,86
50	7,69	0,51	30,30	61,50
75	22,925	0,575	25,245	51,255

Сравнение результатов расчета кристаллизационного разделения солей с ранее полученными (табл. 5) свидетельствует о возможности увеличения количества выделяемого хлорида натрия кристаллизацией из его смесей с оксихлоридом циркония при повышении концентрации HCl , также как и при повышении температуры. Максимальное извлечение NaCl в твердую фазу наблюдается при 75°C и концентрации HCl 33 мас. % – 97.09%мас.

Таблица 5

Сводные данные по разделению NaCl и $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в солянокислых средах

HCl , % (мас.)	температура, $^\circ\text{C}$	состав твердой фазы		Состав эвтонического раствора, мас. %		
		кристаллизующая соль	извлечение мас. %	NaCl	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$
0	25	NaCl	27,64	7,08	52,02	40,90
	50	NaCl	28,93	8,73	56,20	35,07
18	25	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	8,53	4,82	5,07	90,11
	50	NaCl	60,58	4,34	12,66	83,00
	75	NaCl	87,92	3,61	34,39	62,00
28	25	NaCl	84,10	0,26	1,88	97,86
	50	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	17,36	2,82	2,68	94,5
	75	NaCl	86,43	1,9	16,1	82,00
33	25	NaCl	90,71	0,35	4,33	95,32

	50	NaCl	92,37	0,51	7,69	91,80
	75	NaCl	97,09	0,58	22,9	76,52

Оценка степени извлечения солей в твердую фазу кристаллизацией при изменении таких параметров системы, как температура и концентрация HCl, не ограничивается использованием уравнения конноды и правила рычага, что является трудоемким и требующим большого количества экспериментальных данных способом. Применение уравнений аналитической и дифференциальной геометрии позволило определить функцию $F(t)$, с помощью которой могут быть найдены условия максимального выделения соли в твердую фазу

$$F(t) = \frac{b}{a} \cdot \frac{x_E}{y_E} \quad (6)$$

где x_E и y_E – содержание разделяемых солей в эвтоническом растворе, а и b – содержание солей в растворе, подвергасом разделению.

Наибольшему извлечению соли A в твердую фазу отвечает минимум этой функции, для определения которого в уравнение (6) вместо x_E и y_E вводятся полиномиальные уравнения, аппроксимирующие зависимость координат эвтонической точки от температуры, затем дифференцированием полученного выражения по температуре, находятся экстремумы функции. Если в заданном температурном интервале отсутствует минимум, необходимо взять граничную температуру, обеспечивающую минимум функции.

Аналогичным образом возможно проведение оптимизации кристаллизационного разделения солей по концентрации кислоты. Для этого следует определить функции $x_E(c)$ и $y_E(c)$ как полиномы низших степеней, подставить полученные зависимости в уравнение

$$F(c) = \frac{b}{a} \cdot \frac{x_E}{y_E} \quad (7)$$

и найти минимум функции $F(c)$, что будет отвечать максимальному выделению соли в твердую фазу.

При использовании уравнений (6) – (7) получены результаты, полностью совпадающие с данными расчета кристаллизационного разделения по уравнению конноды для трех разрезов с концентрациями HCl 18, 28 и 33 мас.% при температурах 25, 50 и 75°C (табл. 5). Это свидетельствует о возможности теоретической оценки кристаллизационного разделения солей во всем диапазоне температур и концентраций HCl, избавляющей от проведения большого числа экспериментальных исследований по изучению растворимости в многокомпонентной системе при других температурах и концентрациях соляной кислоты

Учитывая сложность работы с растворами кислоты повышенной концентрации, в солянокислотной технологии эвдиалита рекомендуется проводить разделение смеси оксихлорида циркония и хлорида натрия при 75°C в растворе 18%-ной HCl, поскольку в данном случае в твердую фазу выделяется 87,92 % NaCl при минимальных объемах кислоты в сравнении с иными условиями разделения.

Важным является получение не только уравнений линий насыщенных растворов в разрезах при постоянной концентрации кислоты, но и при ее изменении. В четверной системе поверхность, выражающая составы растворов, насыщенных солью x_1 , аппроксимируется квадратичным уравнением

$$Ax_1^2 + Bx_2^2 + Cx_3^2 + Dx_1x_2 + Ex_1x_3 + Fx_2x_3 + Gx_1 + Hx_2 + Ix_3 + I = 0, \quad (8)$$

где x_1, x_2, x_3 – концентрации трех компонентов в мас. долях.

Найдены коэффициенты в полиномиальных уравнениях, описывающих поверхности насыщенных растворов в системе $\text{NaCl} - \text{ZrOCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при температурах 25, 50 и 75°C (табл. 6).

Таблица 6

Коэффициенты полиномиального уравнения, описывающего поверхности растворимости в системе $\text{NaCl} - \text{ZrOCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$

поверхность растворов, насыщенных NaCl			поверхность растворов, насыщенных $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		
25°C	50°C	75°C	25°C	50°C	75°C
$A=82,5543$	$A=26,0224$	$A=45,0165$	$A=19,9361$	$A=5,4372$	$A=1,7293$
$B=2,3577$	$B=1,5808$	$B=1,0179$	$B=51,4848$	$B=28,1586$	$B=9,9011$
$C=10,1568$	$C=10,2821$	$C=9,6460$	$C=8,7248$	$C=8,1449$	$C=9,4769$
$D=29,7165$	$D=10,5929$	$D=14,2816$	$D=20,5712$	$D=13,6556$	$D=1,5126$
$E=50,8635$	$E=41,2874$	$E=43,0010$	$E=24,5996$	$E=16,5727$	$E=8,2403$
$F=10,0461$	$F=6,4642$	$F=6,4570$	$F=38,9167$	$F=22,6346$	$F=9,2103$
$G=-16,9482$	$G=-12,1986$	$G=-13,6480$	$G=-8,6532$	$G=-5,2293$	$G=-2,6913$
$H=-3,2595$	$H=-2,0633$	$H=-2,0624$	$H=-11,5341$	$H=-7,5080$	$H=-2,5990$
$I=-6,3806$	$I=-6,4377$	$I=-6,2266$	$I=-5,9331$	$I=-5,8185$	$I=-6,1616$
$\sigma=5,61 \cdot 10^{-4}$	$\sigma=1,45 \cdot 10^{-3}$	$\sigma=8,40 \cdot 10^{-4}$	$\sigma=8,89 \cdot 10^{-4}$	$\sigma=4,21 \cdot 10^{-3}$	$\sigma=9,73 \cdot 10^{-3}$

Для получения уравнения политермы растворимости необходимо найти зависимость коэффициентов уравнения (8) от температуры (табл. 7).

Таблица 7

Зависимость коэффициентов полиномов, аппроксимирующих поверхности растворимости в системе $\text{NaCl} - \text{ZrOCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$, от температуры

поверхность растворов, насыщенных NaCl	поверхность растворов, насыщенных $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
$A_1(t)=214,6 - 6,793 \cdot t + 6,042 \cdot 10^{-2} \cdot t^2$	$A_2(t)=45,23 - 1,227 \cdot t - 8,633 \cdot 10^{-3} \cdot t^2$
$B_1(t)=3,349 - 4,392 \cdot 10^{-2} \cdot t + 1,712 \cdot 10^{-4} \cdot t^2$	$B_2(t)=79,88 - 1,237 \cdot t + 4,055 \cdot 10^{-3} \cdot t^2$
$C_1(t)=9,270 + 5,070 \cdot 10^{-2} \cdot t - 6,091 \cdot 10^{-4} \cdot t^2$	$C_2(t)=11,22 - 0,1379 \cdot t + 1,529 \cdot 10^{-3} \cdot t^2$
$D_1(t)=71,65 - 2,134 \cdot t + 1,825 \cdot 10^{-2} \cdot t^2$	$D_2(t)=22,26 + 3,702 \cdot 10^{-2} \cdot t - 4,182 \cdot 10^{-3} \cdot t^2$
$E_1(t)=71,73 - 1,060 \cdot t + 9,032 \cdot 10^{-3} \cdot t^2$	$E_2(t)=32,32 - 0,3027 \cdot t - 2,444 \cdot 10^{-4} \cdot t^2$
$F_1(t)=17,20 - 0,3578 \cdot t + 2,860 \cdot 10^{-3} \cdot t^2$	$F_2(t)=58,06 - 0,8227 \cdot t + 2,286 \cdot 10^{-3} \cdot t^2$
$G_1(t)=-27,90 + 0,5619 \cdot t - 4,959 \cdot 10^{-3} \cdot t^2$	$G_2(t)=-12,96 + 0,1901 \cdot t - 7,087 \cdot 10^{-4} \cdot t^2$
$H_1(t)=-5,651 + 0,1196 \cdot t - 9,562 \cdot 10^{-4} \cdot t^2$	$H_2(t)=-14,68 + 0,1081 \cdot t + 7,063 \cdot 10^{-4} \cdot t^2$
$I_1(t)=-6,055 - 1,838 \cdot 10^{-2} \cdot t + 2,146 \cdot 10^{-4} \cdot t^2$	$I_2(t)=-6,505 + 3,205 \cdot 10^{-2} \cdot t - 3,662 \cdot 10^{-4} \cdot t^2$

При подстановке в уравнение (8) найденных температурных зависимостей коэффициентов получаем уравнение (9), которое является уравнением политермы растворимости NaCl и $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в системе $\text{NaCl} - \text{ZrOCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$

$$A(t)x_1^2 + B(t)x_2^2 + C(t)x_3^2 + D(t)x_1x_2 + E(t)x_1x_3 + F(t)x_2x_3 + G(t)x_1 + H(t)x_2 + I(t)x_3 + I = 0 \quad (9)$$

Уравнение политермы растворимости (9) системы позволяет определить состав равновесных жидких фаз при любой температуре в интервале 25-75°C.

Глава 4. Система $ZrOCl_2 - HfOCl_2 - HCl - H_2O$ при температуре $25^\circ C$

В природе гафний является сопутствующей примесью в соединениях циркония. Их разделение является очень сложной, но актуальной задачей. Гафний может иметь самостоятельное применение в технике. Цирконий, очищенный от гафния, является ценным металлом для конструкций ядерных реакторов.

Согласно некоторым источникам, в системе $ZrOCl_2 - HfOCl_2 - H_2O$ при температуре $25^\circ C$ образуется непрерывный ряд твердых растворов $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$ с низкими коэффициентами разделения. Известно, что в солянокислых средах растворимость оксихлоридов циркония и гафния изменяется: с увеличением концентрации HCl растворимость $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ увеличивается больше, чем $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$.

Поэтому исследована растворимость в системе $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O - HfOCl_2 \cdot 8H_2O - HCl - H_2O$ в разрезе 33 мас. % HCl . Для этого изучалось сечение с постоянным содержанием $\Sigma(HCl+H_2O)$ 90 мас.%, равновесные жидкие фазы анализировались методом атомно-эмиссионной спектроскопии на содержание ZrO_2 и HfO_2 . Рассчитанные по уравнению коннды (5) составы представлены в таблице 8. Определено, что система $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O - HfOCl_2 \cdot 8H_2O - HCl - H_2O$ относится к системам с непрерывным рядом твердых растворов. Коэффициенты разделения близки к полученным в водной системе.

Таблица 8

Составы равновесных жидких и твердых фаз в системе
 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O - HfOCl_2 \cdot 8H_2O - HCl - H_2O$ (разрез 33% мас. HCl)

Состав жидких фаз, мас. %		Состав твердых фаз, мас. %		K_{HfO_2} , %	K_{ZrO_2} , %	K_{ZrO_2/HfO_2}
HfO_2	ZrO_2	HfO_2	ZrO_2			
0,00	1,03	0	38,24	—	2,70	—
0,23	0,88	4,11	35,18	5,63	2,51	0,45
0,39	0,72	8,74	31,74	4,41	2,25	0,51
0,40	0,69	15,42	26,77	2,60	2,59	0,99
0,58	0,47	19,53	23,71	2,95	1,97	0,67
0,53	0,54	26,73	18,35	2,00	2,92	1,46
0,99	0,32	29,30	16,44	3,37	1,93	0,57
1,01	0,31	35,98	11,47	2,80	2,67	0,95
1,30	0,07	39,06	9,18	3,32	0,79	0,24
1,25	0,05	45,23	4,59	2,76	1,00	0,36
1,30	0,00	51,40	0	2,53	—	—

Далее система изучена при $25^\circ C$ в разрезе 40 мас. % HCl . Полученные результаты приведены в таблице 9. Из приведенных коэффициентов разделения (табл. 9) следует, что в концентрированных солянокислых средах ($C_{HCl} = 40$ мас.%) возможно более эффективное разделение солей циркония и гафния методом дробной кристаллизации в сравнении с разделением их в водной среде. При этом будет наблюдаться обогащение жидкой фазы наиболее растворимым оксихлоридом циркония, в твердой фазе — накопление оксихлорида гафния.

Таблица 9

Составы равновесных жидких и твердых фаз в системе
 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O - HfOCl_2 \cdot 8H_2O - HCl - H_2O$ (разрез 40%)

Состав жидких фаз, мас. %		Состав твердых фаз, мас. %		K_{HfO_2} , %	K_{ZrO_2} , %	K_{ZrO_2/HfO_2}
HfO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	ZrO ₂			
0	7,00	0	38,24	—	18,31	—
0,79	6,31	10,68	30,30	7,43	20,84	2,80
1,92	6,01	22,54	21,47	8,50	28,00	3,30
2,94	5,33	35,78	11,62	8,21	45,84	5,58
3,19	4,46	38,82	9,36	8,21	47,66	5,80
3,44	3,68	41,98	7,01	8,19	52,45	6,41
4,60	3,04	46,52	3,63	9,89	83,60	8,45
5,59	2,29	48,18	2,39	11,61	95,69	8,25
5,55	1,48	48,42	2,21	11,47	67,03	5,84
4,55	0,41	46,56	3,60	9,77	11,29	1,16
5,49	0	51,40	0,00	10,68	—	—

Глава 5. Система $NaCl - AlCl_3 - SrCl_2 - HCl - H_2O$ при 25°C

Водно-солевая система эвтонического типа $NaCl - AlCl_3 - SrCl_2 - HCl - H_2O$ исследовалась в разрезе 28% мас. HCl. Поэтому концентрационная фигура, в которой располагаются составы исходных смесей, имеет вид тетраэдра, а сама система становится четырехкомпонентной.

Проведено изучение растворимости в водно-солевых системах, входящих в указанную, $AlCl_3 - SrCl_2 - HCl - H_2O$, $NaCl - SrCl_2 - HCl - H_2O$ и $NaCl - AlCl_3 - HCl - H_2O$ при 25°C.

Система $AlCl_3 - SrCl_2 - HCl - H_2O$ при температуре 25°C

Полученная изотерма растворимости представлена на рис. 12. Технологической раствор по соотношению солей близок к эвтоническому, поэтому в этих условиях соли разделить нельзя

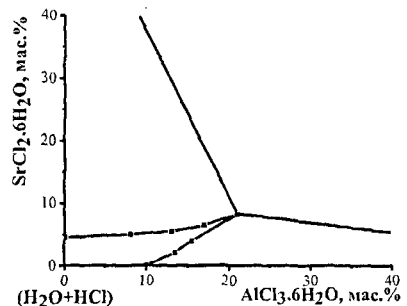


Рис. 12. Изотерма растворимости системы $AlCl_3 - SrCl_2 - HCl - H_2O$ при 25°C, разрез 28 мас. % HCl.

Система $NaCl - SrCl_2 - HCl - H_2O$ при температуре 25°C

Система изучена при 25°C в разрезе, проходящем через фигуративные точки $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, NaCl и 28%-ной HCl. Определены составы равновесных жидких фаз, построена изотерма растворимости (рис. 13.). Найдены уравнений линий насыщенных

растворов. Расчет с использованием уравнений луча испарения и предельной коннды, показал возможность извлечения в осадок 75,7 мас. % хлорида стронция.

Система $\text{NaCl} - \text{AlCl}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 25°C

Система $\text{NaCl} - \text{AlCl}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ изучена также при 25°C в разрезе, проходящем через фигуративные точки $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaCl и 28%-ой HCl . Исследовано сечение с содержанием $\Sigma(\text{HCl} + \text{H}_2\text{O})$ 90 мас.%, определена изотерма растворимости (рис.14). Проведена аппроксимация линий насыщенных растворов квадратичными уравнениями.

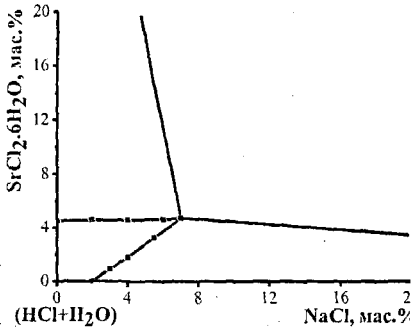


Рис. 13. Изотерма растворимости в системе $\text{NaCl} - \text{SrCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C , разрез 28 мас. % HCl

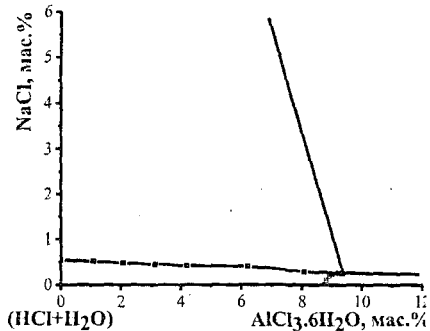


Рис.14. Изотерма растворимости системы $\text{NaCl} - \text{AlCl}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C , разрез 28 мас. % HCl

Аналитическое описание фазовых равновесий в системе $\text{NaCl} - \text{AlCl}_3 - \text{SrCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C , разрез 28 мас. % HCl

Для получения коэффициентов уравнения (8) достаточно знать составы девяти точек, принадлежащих поверхности растворимости. Причем в четверной системе необходимо дополнительно изучить всего лишь один состав, находящийся на поверхности, и использовать данные, полученные в системах меньшей размерности. Такой подход изменяет существующее положение при изучении систем без использования уравнений, при котором количество необходимых экспериментальных данных увеличивается с увеличением числа компонентов в системе. Полученные таким образом коэффициенты уравнений поверхностей растворимости солей приведены в табл.10:

Таблица 10

Коэффициенты квадратичных уравнений, аппроксимирующих поверхность растворимости в системе $\text{NaCl} - \text{AlCl}_3 - \text{SrCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

для поверхности NaCl :	для поверхности $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	для поверхности $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
A= 76706,1311	A= 73,0248	A= 1930,4634
B= -7,5790	B= 14718,0547	B= 1,9181
C= 3633,9584	C= -262,8362	C= 0,4174
D= 1150,5733	D= -1657,1667	D= 182,0283
E= -46972,1621	E= 416,1807	E= 1546,8586
F= -814,4547	F= 130,3952	F= 212,2003
G= -590,5216	G= -17,5183	G= -90,4317

H= -1,8396 I= 144,51703 x – NaCl, y – AlCl ₃ ·6H ₂ O, z – SrCl ₂ ·6H ₂ O	H= 104,0956 I= -34,1156 x – AlCl ₃ ·6H ₂ O, y – NaCl, z – SrCl ₂ ·6H ₂ O	H= -8,0228 I= -26,5476 x – SrCl ₂ ·6H ₂ O, y – NaCl, z – AlCl ₃ ·6H ₂ O
---	---	--

Путем решения системы полученных трех полиномиальных уравнений рассчитан состав эвтонической точки в пятикомпонентной водно-солевой системе NaCl – AlCl₃ – SrCl₂ – HCl – H₂O при 25°C, проверенный экспериментально (табл. 11) (были приготовлены исходные составы, находящиеся в эвтонической области, после чего методом атомно-абсорбционной спектроскопии определены составы жидких фаз).

Таблица 11

	AlCl ₃ ·6H ₂ O, мас.%	NaCl, мас.%	SrCl ₂ ·6H ₂ O, мас.%	HCl, мас.%	H ₂ O, мас.%
расчетный состав	8,79	0,28	1,66	24,99	64,28
экспериментальный состав	8,62	0,29	1,87	24,98	64,24

Из приведенных данных (табл. 11) следует, что максимальное различие расчетного и экспериментального состава не превышает 12 отн.% для хлорида стронция и не более 4% для остальных компонентов, что говорит о высокой точности аппроксимации поверхностей растворимости и возможности использования теоретического расчета состава эвтонического раствора в многокомпонентной системе.

С использованием уравнений поверхности растворимости и луча испарения проведен расчет кристаллизационного разделения (рис. 15.) солей в указанных условиях.

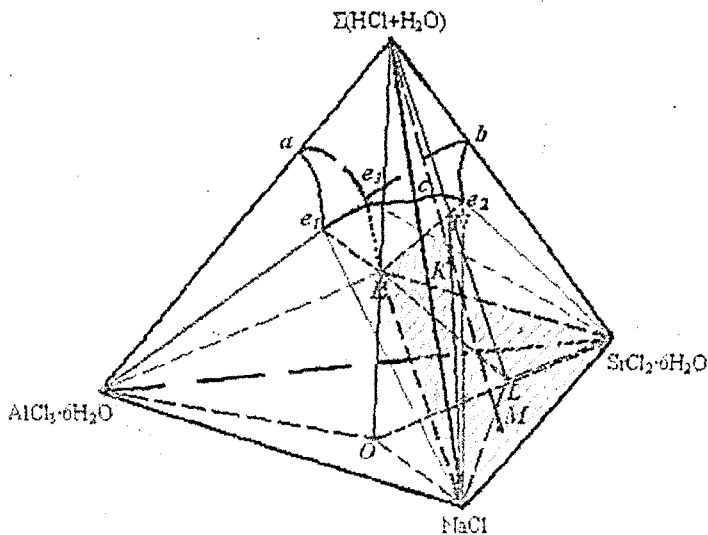


Рис. 15. Изотерма растворимости в системе NaCl – AlCl₃ – SrCl₂ – HCl – H₂O при 25°C, разрез 28 мас. % HCl

ВЫВОДЫ

1. Изучена растворимость в системе эвтонического типа $\text{NaCl} - \text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ при 50°C ; определен состав эвтонического раствора ($\text{NaCl} - 8,73$ мас.%, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - 56,20$ мас.%, $\text{H}_2\text{O} - 35,07$ мас.%); проведено описание линий растворимостей полиномиальными уравнениями.

2. Изучена растворимость в системе эвтонического типа $\text{NaCl} - \text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при температурах $25, 50$ и 75°C в трех разрезах $18, 28$ и 33 мас.% HCl . Выполнена аппроксимация линий насыщенных растворов квадратичными полиномами. Проведен расчет кристаллизационного разделения солей в зависимости от температуры и концентрации кислоты в растворе, на основании которого рекомендовано разделение смеси оксихлорида циркония и хлорида натрия проводить в растворах 18% -ной HCl при 75°C . В этих условиях в твердую фазу выделяется $87,92\%$ NaCl при минимальных материальных потоках.

3. Проведена аппроксимация поверхностей насыщенных растворов квадратичными полиномами в системе $\text{NaCl} - \text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$; определена температурная зависимость коэффициентов уравнения квадратичными полиномами; получено уравнение полнотермы растворимости системы.

4. Показано, что при увеличении концентрации HCl от 33 до 40 мас. % в системе с непрерывным рядом твердых растворов $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C , в разрезах, HCl 33 и 40 мас. %; наблюдается увеличение коэффициентов разделения от ~ 1 до $8,4$.

5. Установлено, что при упаривании технологического раствора в системе $\text{AlCl}_3 - \text{SrCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ разделения кристаллизацией $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не происходит. В системе $\text{NaCl} - \text{SrCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ из технологического раствора, содержащего хлориды натрия и стронция кристаллизуется $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с извлечением $5,7\%$; в системе $\text{NaCl} - \text{AlCl}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ в твердую фазу выделяется $60,7\%$ NaCl .

6. Выполнено описание поверхностей растворимости в системе эвтонического типа $\text{NaCl} - \text{AlCl}_3 - \text{SrCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C в разрезе 28% -ной HCl квадратичными уравнениями. Рассчитан состав эвтонического раствора (мас.%: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 8,62$, $\text{NaCl} - 0,29$, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 1,87$, $\text{HCl} - 24,98$, $\text{H}_2\text{O} - 64,24$), который подтвержден экспериментально. Проведен расчет кристаллизационного разделения солей из технологического раствора в указанных условиях. Установлено, что в твердую фазу первоначально выделяется $37,6$ мас.% NaCl . При дальнейшем упаривании раствора происходит совместная кристаллизация хлоридов натрия и стронция. После упаривания досуха твердый остаток содержит, мас.%: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 0,0$, $\text{NaCl} - 2,7$, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 17,3$.

Список основных работ по теме диссертации:

1. Скиба, Г.С. Система $\text{AlCl}_3 - \text{SrCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C / Г.С. Скиба, Ю.А. Безмянова, Н.Б. Воскобойников // Наука и образование – 2004: мат-лы междунар. науч.-техн. конф-ции., 7 марта – 14 апреля 2004 г., Мурманск: изд-во МГТУ, 2004. – С. 166 – 169.
2. Скиба, Г.С. Система $\text{SrCl}_2 - \text{NaCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C / Г.С. Скиба, Н.Б. Воскобойников, Ю.А. Безмянова // Наука и образование – 2005: мат-лы

- междунар. науч.-техн. конф-ции, 6 – 14 апреля 2005 г., Мурманск: изд-во МГТУ, 2005. – С. 91 – 94.
3. Безымянова, Ю.А. Кристаллизационное разделение хлоридов алюминия, стронция, натрия в солянокислотной технологии эвдиалита / Ю.А. Безымянова, Г.С. Скиба // Состояние и перспективы развития промышленного комплекса на Кольском Севере (экологические, технологические и экономические аспекты): мат-лы конф-ции «III Школа молодых ученых», 21–23 ноября 2005 г., Апатиты: КНЦ РАН, 2005. – С. 8 – 12.
 4. Безымянова, Ю.А. Кристаллизационное разделение хлоридов натрия и циркония в солянокислых средах / Ю.А. Безымянова, Г.С. Скиба, Н.Б. Воскобойников // Комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алумосиликатного сырья. Современное состояние и перспективы, 4-8 апреля 2006 г.: мат-лы междунар. конф-ции, Апатиты: КНЦ РАН, 2006. – Кн.1. – С. 21 – 24.
 5. Безымянова, Ю.А. Растворимость в системе $ZrOCl_2 - NaCl - HCl - H_2O$ при 25 и 50°C / Ю.А. Безымянова // Научно-практические проблемы химии и технологии комплексного использования минерального сырья Кольского полуострова, 8-10 апреля 2007 г.: мат-лы. науч. технич. конф-ции молодых ученых, Апатиты: КНЦ РАН, 2007. – С. 10 – 14.
 6. Скиба, Г.С. Растворимость в системах $AlCl_3 - SrCl_2 - HCl - H_2O$ и $NaCl - SrCl_2 - HCl - H_2O$ при 25°C / Г.С. Скиба, Ю.А. Безымянова, Н.Б. Воскобойников // Журн. неорг. химии. – 2007. Т. 52. – Вып. 9. – С. 1562–1565.
 7. Безымянова, Ю.А. Основы кристаллизационного разделения хлоридов стронция, алюминия и натрия в солянокислых средах / Ю.А. Безымянова, Г.С. Скиба, Н.Б. Воскобойников // Инновации в науке и образовании-2007, 23-25 октября 2007 г.: тр. V междунар. науч. конф-ции, Калининград: изд-во КГТУ, 2007. – С. 254 – 257.
 8. Безымянова, Ю.А. Кристаллизационное разделение хлоридов натрия и циркония в соляно-кислотной технологии эвдиалита / Ю.А. Безымянова // Глубокая переработка минеральных ресурсов, 6-8 ноября 2007 г.: мат-лы конф-ции «IV Школа молодых ученых», Апатиты: КНЦ РАН, 2007. – С. 120 – 123.
 9. Безымянова, Ю.А. Система $NaCl - ZrOCl_2 - HCl - H_2O$ (разрез 33%) при 25 и 50 °C / Ю.А. Безымянова, Г.С. Скиба // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий в рамках всероссийской научной конференции с международным участием «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов» и СНТК-2008 (МГТУ), 08-11 апреля 2008 г.: мат-лы науч.-техн. конф-ции, Апатиты: КНЦ РАН, 2008. – С. 11 – 15.
 10. Безымянова, Ю.А. Растворимость в системе $NaCl - ZrOCl_2 - H_2O$ / Ю.А. Безымянова, Г.С. Скиба // Инновации в науке и образовании – 2008, 21 – 23 октября 2008 г.: сб. тр. VI Юбилейной международной научной конференции, Калининград: Изд-во КГТУ, 2008. – Кн. 1. – С. 221 – 223.
 11. Безымянова, Ю.А. Аналитическое описание разделения солей в системах эвтонического типа / Ю.А. Безымянова, Г.С. Скиба // Наука и образование – 2009: мат-лы международной науч.-технич. конф-ции [Электр. ресурс], 1 – 9 апреля 2009 г. – Мурманск: Изд-во МГТУ, 2009. – Гос. рег. НТЦ «Информрегистр» №0320900170. – С. 282 – 285.

2. Безымянова, Ю.А. Система $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3-\text{SrCl}_2-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C / Ю.А. Безымянова, Г.С. Скиба // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий, 8 – 10 апреля 2009 г.: мат-лы III научно-технической конф-ции молодых ученых, Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2009. – С. 18 – 22.
3. Безымянова, Ю.А. Физико-химические основы кристаллизационного выделения оксихлорида циркония в солянокислотной технологии эвдиалита / Ю.А. Безымянова, Г.С. Скиба // Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции, г.Санкт-Петербург, 12-15 мая 2009 г.: сб. тр. I науч. практ. конф-ции. – Апатиты: КНЦ РАН, 2009. – С. 36 – 38.
4. Безымянова, Ю.А. Система $\text{ZrOCl}_2-\text{HfOCl}_2-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C / Ю.А. Безымянова, Г.С. Скиба // Инновации в науке и образовании-2009, 20-22 октября 2009 г.: сб. тр. VII Юбилейной международной научной конференции, Калининград: Изд-во КГТУ, 2009. – Кн. 1. – С. 235 – 237.
5. Безымянова, Ю.А. Эффективность разделения циркония и гафния в солянокислых средах / Ю.А. Безымянова, Г.С. Скиба // Научно-прикладные проблемы химической технологии минерального сырья и гидробионтов Кольского региона, 27 октября 2009 г.: мат-лы школы молодых ученых, Мурманск: Изд-во МГТУ, 2009. – С. 8 – 12.
16. Безымянова, Ю.А. Растворимость оксихлоридов циркония и гафния в растворах соляной кислоты / Ю.А. Безымянова, Г.С. Скиба // Известия Калининградского государственного технического университета. – 2009. – № 17. – С. 46 – 50.