

На правах рукописи

**ГОЛУБИНА Елена Николаевна**

**ЭКСТРАКЦИЯ ПРИ ЛОКАЛЬНЫХ  
МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ  
НА МЕЖФАЗНЫЙ СЛОЙ**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

**Москва – 2015**

Работа выполнена на кафедре «Технология редких элементов и наноматериалов на их основе» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный консультант: доктор химических наук, профессор  
**Кизим Николай Федорович**  
Новомосковский институт (филиал) Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», заведующий кафедрой «Фундаментальная химия»

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Плетнев Игорь Владимирович**  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ведущий научный сотрудник лаборатории концентрирования аналитической химии

доктор химических наук  
**Туранов Александр Николаевич**  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории спектроскопии дефектных структур

доктор химических наук, доцент  
**Шкинев Валерий Михайлович**  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории концентрирования

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Защита состоится 24 сентября 2015 года в 15-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.09 в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева (125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, дом 20, корпус 1) в конференц-зале ИМСЭН - ИФХ факультета.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «    » июня 2015 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.204.09,  
кандидат технических наук

Растунова И.Л.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Жидкостная экстракция является одним из основных методов выделения, концентрирования и разделения редких, рассеянных и радиоактивных элементов. Обычно ее проводят в эмульсионном режиме, используя смесители-отстойники, центробежные экстракторы, пульсационную аппаратуру, применяя в качестве экстракционного реагента три-н-бутилфосфат (ТБФ) или ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК). Сложное аппаратное оформление, повышенный расход энергии, вызванный необходимостью эмульгирования, снижают эффективность процесса. Перспективной являлась пленочная аппаратура, в которой одна жидкость стекает по стенкам, а вторая – по ее поверхности. Однако пленочные экстракторы не получили широкого распространения из-за низкой скорости процесса. Основное сопротивление массопереносу сосредоточено в переходном слое, которое при экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ) растворами Д2ЭГФК обусловлено самопроизвольным образованием структурно-механического барьера (межфазных пленок), блокирующих межфазную поверхность.

Традиционный подход к снижению накопления в межфазном слое – введение модификатора в органическую фазу – не всегда приводит к положительному результату, а следствием введения, например, октанола, является усложнение экстракционной системы, увеличение потерь органической фазы с рафинатом, увеличение опасности загрязнения окружающей среды.

С целью повышения проницаемости межфазного слоя Тарасовым В.В. с сотр. был предложен принципиально новый подход, заключающийся в воздействии на динамический межфазный слой (ДМС) движущейся ленты, пересекающей поверхность раздела фаз и совершающей возвратно-поступательное движение. Метод оказывается эффективным в начале процесса, поскольку снижает вероятность образования межфазной пленки в это время.

К большому эффекту интенсификации экстракции можно придти при ином подходе, состоящем в оказании постоянного локального воздействия на переходный слой системы. Однако его реализация потребовала разработки химико-технологических основ экстракции в нетрадиционном оформлении. При этом оказалось, что дополнительный подвод энергии в ДМС оказывает влияние не только на скорость извлечения РЗЭ, но и на их накопление в ДМС, и даже на структуру и свойства межфазных образований.

Использование локального колебательного воздействия в ДМС позволяет не только интенсифицировать процесс экстракции, но и уменьшить энергозатраты, упростить аппаратное оформление.

Вместе с тем негативное для экстракции явление – накопление РЗЭ в межфазном слое – открывает новый подход для получения в переходной области экстракционной системы материалов, которые могут быть использованы, в частности, при модификации твердых поверхностей. Нанохимия материалов на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов практически не изучена. Поэтому разработка метода их получения и изучение их свойств является полезным как в направлении практического использования межфазных взвесей, так и в направлении получения материалов более совершенной структуры на их основе.

Отмеченные проблемы, существенные для химической технологии РЗЭ, возможные подходы к их решению, расширение областей применения материалов на основе РЗЭ, инициированные или развитые автором, обуславливают актуальность данной работы.

Диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части «конверсия достижений технологии редких металлов и ядерной технологии, использование опыта эксплуатации типичных для данной отрасли промышленности процессов (сорбция, экстракция, плазменные, пламенные процессы и т.п.) для создания малоотходных, ресурсосберегающих технологических схем других отраслей промышленности».

Тематика работы соответствует перечню приоритетных направлений науки и техники, утвержденному Указом Президента РФ от 7.07.2011 г. № 899 в разделе 8 Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика. Работа поддержана грантами Правительства Тульской области (2005, 2013, 2014 г.).

**Цель работы** – *установление влияния локальных колебаний в динамическом межфазном слое на скорость экстракции, формирование межфазных образований и их свойства.*

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

– выяснить особенности кинетики экстракции РЗЭ растворами ДЭГФК (или ТБФ) и накопления Ln(III) в ДМС при колебательном воздействии в ДМС, установить основные влияющие факторы;

- определить возможности интенсификации процесса экстракции при локальном подводе дополнительной энергии в ДМС посредством генерирования поверхностных волн;
- установить особенности протекания межфазных процессов в поле механических колебаний резонансной частоты;
- изучить влияние механических колебаний в ДМС на его структуру и свойства;
- определить влияние различных факторов на свойства материала межфазных образований.

**Научная новизна.** Впервые показано, что локальное колебательное воздействие в ДМС экстракционной системы позволяет повысить скорость экстракции РЗЭ. Впервые установлено наличие резонансной частоты, при которой коэффициент ускорения экстракции принимает максимальное значение. Впервые показано, что генерирование волн резонансной частоты изменяет структуру и свойства ДМС. В поле колебаний разрушаются те временные структуры, которые возникают в отсутствие колебательного воздействия и межфазная граница становится более проницаемой. Показана возможность использования резонансной частоты в качестве критерия состояния ДМС. Впервые определены свойства межфазных образований, возникающих как при наличии, так и в отсутствии колебательного воздействия в ДМС. Установлено, что локальный подвод механической энергии в ДМС приводит к созданию в системе более упорядоченной конденсационной структуры.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается проведением исследований с использованием широкого спектра современных физико-химических методов анализа (кондуктометрии, потенциометрии, фотоколориметрии и др.), статистической обработкой результатов экспериментов, воспроизводимостью опытных данных, а также согласованностью полученных в работе результатов с данными, представленными другими авторами.

**Практическая значимость работы.** Разработан метод интенсификации процесса извлечения РЗЭ в статичной и проточной системах при локальных механических воздействиях в ДМС. Метод может быть использован при разработке высокоинтенсивных экстракторов, работающих в доэмульсионном режиме с ламинарными слоями несмешивающихся жидкостей, не требующих устройств для перемешивания фаз, эмульгирования и деэмульгирования. Закономерности экстракции при колебательном воздействии в ДМС являются основой для разработки технического задания на

проектирование нового типа экстракционной аппаратуры. Результаты работы полезны для разработки нового направления прикладных исследований – микрофлюидики и ее приложений.

Впервые получены данные по свойствам материала межфазных образований, самопроизвольно возникающих в переходном слое экстракционной системы. Продемонстрирована способность материала межфазных образований модифицировать твердые поверхности различных изделий, придавая им водоотталкивающую способность, расширяя тем самым области их применения. Материал межфазных образований, полученный в поле механических колебаний резонансной частоты, обладает улучшенными свойствами: регулируемой способностью к смачиванию, более высокой магнитной восприимчивостью.

Показана возможность подавления структурообразования в фазах путем локального колебательного воздействия в ДМС, способствующая решению инженерных задач, в частности, снижению энергозатрат на перемешивание и перекачивание фаз системы.

Практическая значимость работы подтверждена выдачей 5 патентов РФ.

Полученные результаты и методики определения свойств межфазных образований включены в лекционный курс и лабораторный практикум по курсу «Нанотехнологии и наноматериалы», читаемого автором студентам Новомосковского института (филиала) ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева».

#### **На защиту выносятся.**

1. Особенности кинетики экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК (или ТБФ) и накопления Ln(III) в ДМС при локальных механических воздействиях в ДМС.
2. Способ интенсификации процесса экстракции при генерировании поверхностных волн.
3. Влияние механических колебаний на интенсивность межфазных явлений при экстракции РЗЭ.
4. Изменение структуры и свойств ДМС при наложении на систему механических колебаний.
5. Свойства материала межфазных образований, извлеченных из ДМС экстракционной системы, и их изменение в поле механических колебаний резонансной частоты.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: Международных конференциях по жидкостной экстракции International Solvent Extraction Conference (ISEC), Beijing, China (2005);

Tucson, Arisona, USA (2008); Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (ISSE), Владивосток (2010, 2012); Международной конференции по химии и химической технологии, Ереван (2010, 2013); Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии», Краснодар (2005, 2011); XVIII и XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Москва (2007), Волгоград (2011); Международной научно-технической конференции «Научное химические технологии», Москва (2012); Всероссийской конференции по химии и химической технологии, Москва (2007), Волгоград (2012); Российской конференции по экстракции, Москва (2001); Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2009», Москва и «Радиохимия-2012», Димитровград; The First Russian-Nordic Symposium on Radiochemistry “RNSR-2013”, Moscow (2013) и др.

**Личный вклад автора** заключается в выборе направлений исследований, постановке задач, выборе подходов к их решению, разработке методик эксперимента, непосредственном проведении большей части экспериментов, анализе результатов и их обобщении. Расчетная часть и обоснование сложных моментов работы выполнено совместно с научным консультантом. Регистрация рельефа поверхности образцов выполнена с использованием зондового микроскопа в фирме AIST-NT (М.А. Тусов). Рентгенофазовый анализ и расшифровка рентгенограмм проводились в ОАО «НИАП-Катализатор» (проф. Е.З. Голосман и Е.А. Баевская). ИК-спектры зарегистрированы в межкафедральной лаборатории Новомосковского института (филиала) РХТУ им. Д.И. Менделеева (Н.Н. Растегаева).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 114 научных работ, в том числе 21 статья в журналах перечня ВАК, 5 патентов РФ, 33 статьи в сборниках научных трудов, 55 тезисов докладов на научных конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка цитированной литературы, приложений. Содержание диссертации изложено на 345 страницах, включая 238 рисунков, 29 таблиц и библиографию из 382 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, показана ее научная новизна и практическая значимость. Сформулированы основная цель работы и задачи исследования.

**В литературном обзоре (глава 1)** представлены основные сведения о кинетике и механизме экстракции РЗЭ, описаны межфазные явления, протекающие в системе, и существующие методы интенсификации процесса экстракции. Отмечена практическая значимость материалов на основе РЗЭ.

**В экспериментальной части (глава 2)** описаны методы исследования кинетики экстракции РЗЭ при локальном колебательном воздействии в ДМС, а также методики изучения свойств ДМС, контактирующих фаз и межфазных образований.

Объектами исследования являлись следующие системы:

1-ый тип: экстракт  $\text{HNO}_3$  в органическом разбавителе (толуол, бензол, тетрахлорметан, хлороформ, гептан, гексан)/вода;

2-ой тип: раствор Ln(III) [Pr(III), Nd(III), Ho(III), Er(III), Yb(III)] – Д2ЭГФК в разбавителе (толуол, гептан, тетрахлорметан);

3-ий тип: раствор Ln(III) [Pr(III), Nd(III), Ho(III), Er(III), Yb(III)] – ТБФ в разбавителе (толуол, гептан, тетрахлорметан);

Выбор данных систем обусловлен наличием сведений по термодинамике экстракции, достаточной изученностью механизма экстракции; возможностью использования при регистрации кинетических кривых простых и надежных кондуктометрического (для  $\text{HNO}_3$ ) и фотоколориметрического (для РЗЭ) методов; использованием систем в химической технологии и аналитической химии. Выбранная область концентраций позволяет проводить эксперименты в период невысокой скорости накопления РЗЭ в переходной области, что позволяет оценить влияние механических колебаний и на скорость извлечения РЗЭ, и на скорость их накопления.

Локальный подвод механической энергии в ДМС осуществляли с помощью вибратора, который представлял собой высокочастотную электродинамическую головку с жестко закрепленным в центре диффузора стержнем из нержавеющей стали, завершающийся вибрирующим элементом. Для оценки влияния различных факторов на процесс экстракции и накопления Ln(III) в ДМС при наложении механических колебаний использовали коэффициент ускорения экстракции ( $E$ ) и фактор накопления ( $N$ ).  $E$  – отношение концентрации Ln(III) в органической фазе за определенное время при колебательном воздействии на ДМС и в его отсутствии.  $N$  – отношение чисел моль Ln(III), накопившегося в ДМС за определенное время при колебательном воздействии и в его отсутствии.



Толщину визуально наблюдаемой переходной области определяли путем измерения положения нижней и верхней границы наблюдаемой области ДМС катетометром В-630 с точностью  $5 \cdot 10^{-4}$  мм.

Определение коэффициента затухания поверхностных волн проводили на установке, включающей звукоизолированную камеру, в которую помещали стеклянную ячейку с исследуемой системой, датчик и вибратор, подключенный к генератору низкочастотных сигналов. В качестве датчика использовали высокочувствительную пьезокерамическую головку. Датчик подключали коаксиальным кабелем к селективному микровольтметру, выходящий сигнал с которого поступал на запоминающий осциллограф и частотомер. Изменяя расстояние между вибратором и датчиком, определяли амплитуду полезного сигнала. Коэффициент затухания был найден по тангенсу угла наклона зависимости  $\ln A = f(h)$ , где  $A$  – амплитуда сигнала на экране осциллографа при расстоянии  $h$  от вибратора.

Свойства межфазных образований были определены по следующим методикам. Для измерения магнитной восприимчивости образец межфазных образований, помещали в магнитное поле соленоида и измеряли разность потенциалов (ЭДС) датчика Холла с использованием высокоомного микровольтметра. Калибровку проводили используя вещества с известной магнитной восприимчивостью. Для измерения электропроводности извлеченного фрагмента межфазных образований его помещали на платиновые электроды, подключенные к кондуктометру «Эксперт-002» и регистрировали данные персональным компьютером. «Нерабочие» части электродов были заключены в тефлоновые трубки. Электроды с пробой материала находились в стеклянной ячейке, закрытой крышкой. Температура плавления межфазных образований измерена по известной методике<sup>1</sup>. Методика нанесения межфазных образований на материалы близка к методу получения пленок Ленгмюра-Блоджетт. Краевой угол смачивания определяли по обычной методике<sup>2</sup> путем измерения с помощью катетометра диаметра и высоты капли воды, нанесенной на поверхность модифицированного материала.

---

<sup>1</sup> Одабащян Г.В., Швец В.Ф. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1992. – 240 с.

<sup>2</sup> Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / В.В. Назаров, А.С. Гродский, А.Ф. Моргунов, Н.А. Шабанова, А.Ф. Кривошепов, А.Ю. Колосов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 374 с.

Молярную массу экстракта определяли криоскопическим методом. Для измерения реологических характеристик контактирующих фаз использовали капиллярный вискозиметр<sup>2</sup>.

**В главе 3 «Кинетика экстракции и накопления некоторых РЗЭ в системах с Д2ЭГФК и ТБФ»** представлены основные результаты исследований кинетики экстракции РЗЭ и их накопления в ДМС в поле механических колебаний и в их отсутствии. Межфазная поверхность жидкость-жидкость проявляет резонансное свойство, на что указывает зависимость коэффициента ускорения экстракции от частоты приложенных колебаний (рис. 1). Резонансная частота не зависит от формы экспериментальной ячейки, конструкции вибрирующего элемента и его положения в ячейке. От этих параметров зависит эффект интенсификации процесса извлечения РЗЭ. Максимальный эффект интенсификации замечен при использовании конусообразной ячейки, вибрирующего элемента в виде треугольной призмы, имеющей в сечении вид равнобедренного треугольника, обращенной к поверхности раздела фаз вершиной.

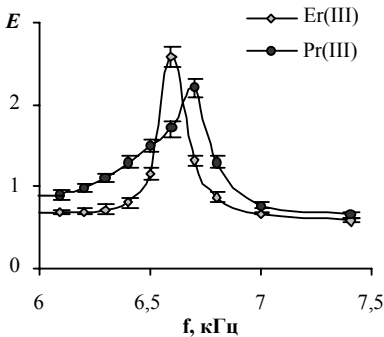


Рис. 1. Зависимость коэффициента ускорения экстракции от частоты приложенных колебаний. Система: 0,05 М водный раствор Ln(III); pH 5,3 / 0,05 М Д2ЭГФК в гептане. Данные относятся к 50 мин от начала опыта

Различие резонансных частот в системах с РЗЭ цериевой и иттриевой подгрупп обусловлено различием свойств ДМС. В первом случае формируется высокоэластичная гелеобразная структура. Во втором случае возникает полимерный кристаллический гель. Резонансная частота может служить критерием состояния ДМС и в какой-то мере процессов, происходящих в межфазной области. При увеличении концентрации экстрагента резонансная частота во всех изученных системах монотонно уменьшается

(рис. 2), указывая на снижение межфазного натяжения, ввиду адсорбции молекул Д2ЭГФК на межфазной поверхности. Образующийся ди-(2-этилгексил)фосфат Ln(III) также обладает поверхностно-активными свойствами, хотя он менее активен. Его конкуренция с молекулами Д2ЭГФК за место на

межфазной поверхности возможно и объясняет нелинейную зависимость резонансной частоты от концентрации Д2ЭГФК.

В системах с ТБФ снижение резонансной частоты более слабое, чем в системах с Д2ЭГФК, что обусловлено различной поверхностной активностью экстрагентов.

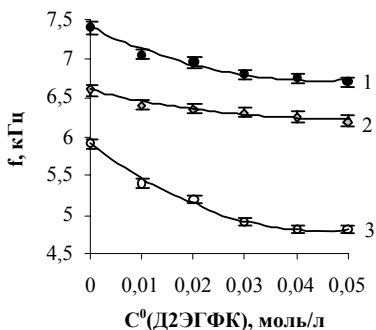


Рис. 2. Влияние начальной концентрации экстракционного реагента на резонансную частоту. Система: 0,05 М раствор Ln(III), pH 5.3 / раствор Д2ЭГФК в разбавителе. Разбавитель: гептан (1), тетрагидрофуран (2), толуол (3)

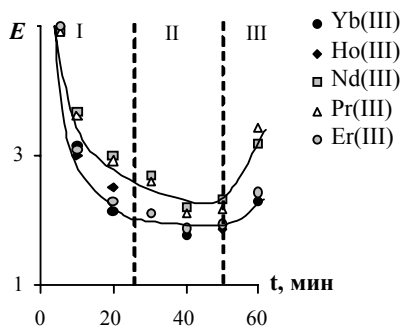


Рис. 3. Влияние природы извлекаемого Ln(III) на коэффициент ускорения экстракции. Система: 0,01 М раствор соли РЗЭ: pH 5.3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гексане. Частота резонансная

Это обусловлено тем, что в момент приведения в контакт двух жидких фаз в системе возникает и развивается спонтанная поверхностная конвекция

Коэффициент ускорения экстракции зависит от времени (рис. 3). Зависимость можно условно разделить на три области: первая область соответствует возникновению и развитию в системе СПК, и коэффициент ускорения экстракции ( $E$ ) принимает значения порядка 5; вторая область соответствует формированию временной структуры в ДМС и значение  $E$  немного превышает 1; третья область соответствует разрушению структуры в ДМС и  $E$  имеет значение близкое к 4.

Величина  $E$  и протяженность областей определяется условиями проведения процесса экстракции РЗЭ. Увеличение начальной концентрации Д2ЭГФК в органической фазе приводит к снижению величины  $E$  (рис. 4), причем в случае систем с алифатическим разбавителем эффект влияния выражен в большей степени, чем в системах с ароматическим разбавителем. Влияние природы Ln(III) в начальный момент времени на величину коэффициента ускорения экстракции выражено слабо (рис. 4).

(СПК), интенсивность которой определяется градиентами межфазного натяжения, слабо зависящими от природы РЗЭ. Подвод механической энергии изменяет интенсивность СПК, и как следствие, гидродинамическую обстановку в ДМС и в прилегающих слоях. Роль колебательного воздействия в данный период высока.

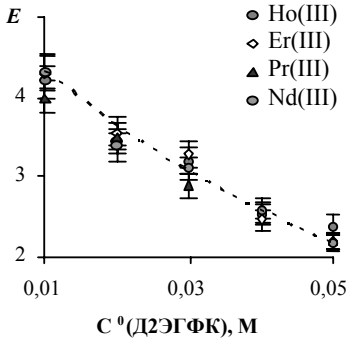


Рис. 4. Влияние начальной концентрации Д2ЭГФК на  $E$ . Водная фаза: 0.05 М раствор соли РЗЭ; pH 5.3. Органическая фаза: раствор Д2ЭГФК в гептане. Данные относятся к 5 мин от начала опыта

В области II (рис. 3) СПК подавлена формированием структуры в ДМС; коэффициент ускорения превышает 2 (рис. 5а).

При больших временах контакта фаз ( $> 50$  мин) зависимость  $E$  от начальной концентрации Д2ЭГФК вновь проявляется; скорость экстракции возрастает в 3 - 4 раза (рис. 5б). Коэффициент ускорения экстракции при наложении механических колебаний резонансной частоты в системе с РЗЭ цериевой подгруппы выше, чем при экстракции РЗЭ иттриевой, что обусловлено различием структур, образующихся в ДМС.

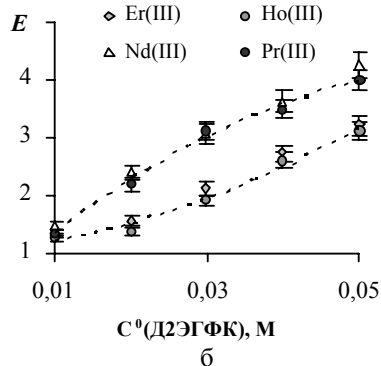
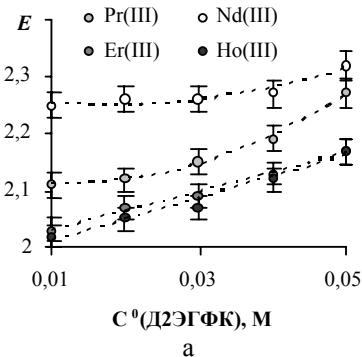


Рис. 5. Влияние начальной концентрации экстракционного реагента на коэффициент ускорения экстракции. Водная фаза: 0.05 М раствор соли Ln(III); pH 5.3. Органическая фаза: раствор Д2ЭГФК в гептане. Данные относятся к 20 мин (а) и к 50 мин (б) от момента контакт фаз

Механические колебания оказывают влияние на процесс деструкции образующейся непрочной структуры, разрушая те временные контак-

ты, которые возникают в отсутствие колебательного воздействия, и межфазная граница становится более проницаемой.

Увеличение начальной концентрации соли Ln(III) в водной фазе во всем исследованном диапазоне времен (0 - 60 мин) при неизменной концентрации Д2ЭГФК в органической фазе приводит к уменьшению величины коэффициента ускорения экстракции. При снижении pH величина коэффициента ускорения экстракции также уменьшается.

В поле механических колебаний накопление Ln(III) в ДМС может увеличиться почти в 2 раза. Кинетические кривые накопления при локальном колебательном воздействии в ДМС несколько отличаются от таковых, полученных при его отсутствии (рис. 6). Участок с постоянным значением накопления при экстракции Ln(III) растворами Д2ЭГФК или менее выражен, или практически исчезает. Зависимость фактора накопления от времени проходит через максимум (рис. 7, 8).

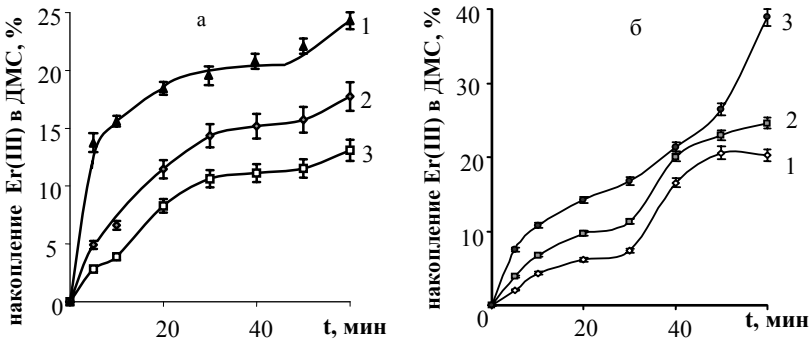


Рис. 6. Влияние начальной концентрации экстракционного реагента на процесс накопления Er(III) в ДМС в отсутствие колебательного воздействия на ДМС (а) и при его наличии (б). Водная фаза: 0,05 М раствор ErCl<sub>3</sub>; pH 5.3. Органическая фаза: 0,01 (1); 0,03 (2) или 0,05 М (3) Д2ЭГФК в гептане. Частота резонансная

В первом приближении формирование ДМС можно рассматривать как совокупность последовательных и параллельных процессов, связанных с возникновением молекул нерастворимого ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, далее агрегатов с последующим растворением их в результате взаимодействия ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида со свободной Д2ЭГФК, и одновременно протекающими процессами коагуляции и полимеризации.

Использование в качестве экстракционного реагента ТБФ, повышение его начальной концентрации, при прочих равных условиях, приводит к сни-

жению коэффициента ускорения экстракции (рис. 9), что обусловлено снижением интенсивности СПК.

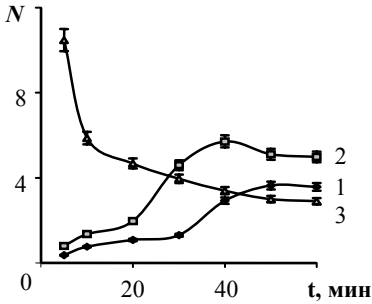


Рис. 7. Влияние начальной концентрации экстракционного реагента на фактор накопления. Водная фаза: 0,05 М раствор  $\text{ErCl}_3$ ; pH 5.3. Органическая фаза: 0,01 (1); 0,03 (2) или 0,05 М (3) Д2ЭГФК в гептане. Частота резонансная

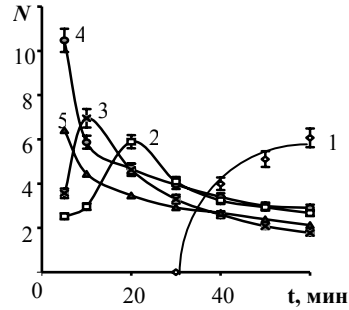


Рис. 8. Влияние начальной концентрации извлекаемого элемента на фактор накопления. Водная фаза: 0,005 М (1); 0,01 М (2); 0,03 М (3); 0,05 М (4) или 0,1 М (5) раствор  $\text{ErCl}_3$ ; pH 5.3. Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Частота резонансная

Влияние начальной концентрации соли РЗЭ в водном растворе на величину  $E$  выражено в меньшей степени, чем в системах с Д2ЭГФК, причем оно более заметно в первые 20 мин опыта. При временах более 30 мин величина  $E$  не превышает 1,5 даже при увеличении концентрации соли РЗЭ на порядок.

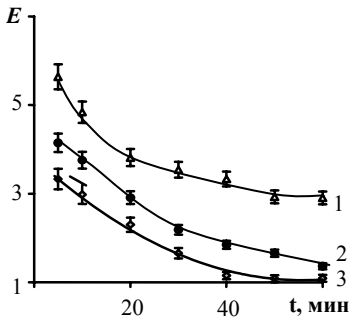


Рис. 9. Влияние начальной концентрации экстрагента на коэффициент ускорения экстракции. Водная фаза: 0,05 М раствор  $\text{ErCl}_3$ ; pH 2.4. Органическая фаза 0,1 М (1), 0,2 М (2) и 0,5 М (3) раствор ТБФ в гептане

Большее значение коэффициента ускорения экстракции присуще системам с меньшей концентрацией соли лантаноида.

Влияние pH исходной водной фазы на величину коэффициента ускорения экстракции растворами ТБФ наиболее заметно в течение первых 30 мин и к 60 мин практически исчезает. Большее значение коэффициента ускорения экстракции наблюдается для систем с меньшим значением pH.

Влияние природы лантаноида на величину коэффициента ускорения экстракции не велико. В системе с ТБФ, также как и в системе с Д2ЭГФК, наблюдается накопление РЗЭ в ДМС, хотя величина накопления существенно меньше.

Механические колебания, локально подводимые в ДМС, изменяют гидродинамическую обстановку, активизируя движение частиц жидкости. Рассмотренные экспериментальные данные относились к постановке эксперимента в статичной системе. Степень извлечения РЗЭ за 60 мин не велика: в отсутствие колебательного воздействия на ДМС она не превышает 3 %, а в поле механических колебаний не более 10 %. Для того чтобы увеличить степень извлечения РЗЭ и приблизить применимость метода к практической реализации была проведена оценка влияния механических колебаний на извлечение РЗЭ в проточной системе с двумя ламинарно текущими слоями несмешивающихся жидкостей.

Эффект интенсификации процесса экстракции в проточной системе менее выражен (табл. 1). При движении водной и органической фаз в одном направлении степень обновления межфазной поверхности выше, чем в статичной системе. Межфазные образования могут частично уноситься потоками жидкостей, что увеличивает степень обновления поверхности и повышает скорость экстракции.

Таблица 1. Влияние механических колебаний на массоперенос РЗЭ и их накопление в ДМС. Система: 0,05 М раствор Ln(III) pH 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в разбавителе. Время эксперимента 2 часа.

Ln(III)	Разбавитель	$E$	$N$	Степень извлечения, %		Накопление в ДМС, %	
				без колебаний	с колебаниями	без колебаний	с колебаниями
Pr(III)	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	1,2	2,9	14,8	17,0	1,98	5,71
Ho(III)	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	1,9	3,1	11,3	21,6	1,18	3,61
Yb(III)	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	2,1	3,6	12,2	25,8	1,07	3,85
Ho(III)	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	1,7	1,9	5,8	9,7	1,84	3,50
Ho(III)	CCl <sub>4</sub>	1,3	1,7	7,3	9,6	1,41	2,41

Важной особенностью конструкции вибрирующего элемента является условие создания поперечного колебательного смещения частиц, уве-

личивающее конвективный перенос элементов жидкости. Влияние локального подвода энергии в виде механических колебаний резонансной частоты оказывается незначительным в случае извлечения Pt(III) растворами Д2ЭГФК в гептане или No(III) растворами Д2ЭГФК в тетрахлорметане. Коэффициент ускорения экстракции на 20 - 30 % выше, чем в отсутствие колебательного воздействия. Это связано с гелеобразными свойствами межфазных образований, т.е. эластичностью ДМС, даже в отсутствие механического воздействия на ДМС. При большей доли кристалличности в структуре ДМС (экстракция No(III) или Yb(III) растворами Д2ЭГФК в гептане) коэффициент ускорения экстракции увеличивается примерно в 2 раза. Колебательное движение вибрирующего элемента приводит к разрушению межфазной пленки и образованию локальной области, свободной от межфазных образований (рис. 10).

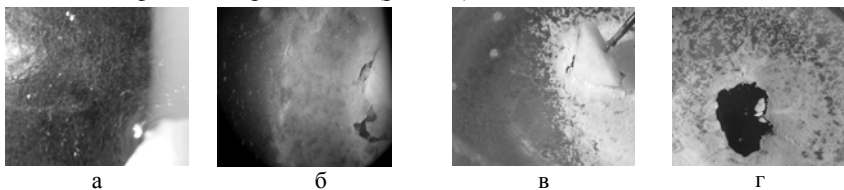


Рис. 10. Изображения фрагментов ДМС в системе Pt(III) - Д2ЭГФК в гептане при колебательном воздействии в ДМС

Поскольку жидкостную экстракцию обычно проводят в эмульсионном режиме, то представляло интерес оценить влияние механических колебаний на скорость процесса извлечения РЗЭ в режиме перемешивания фаз. Представленные на рис. 11 зависимости показывают, что одновременное влияние и механических колебаний, и перемешивания фаз позволяет повысить скорость экстракции по сравнению с действием одного фактора. Эффект можно объяснить следующим образом. В начальные моменты времени, когда в системе возникает СПК, интенсивность возмущений на межфазной поверхности высока, вследствие возникновения в системе резонанса (обусловленного воздействием механических колебаний) и одновременного перемешивания фаз. В области отсутствия СПК, механические колебания приводят к образованию вблизи вибратора локальной зоны свободной от межфазных образований, а перемешивание фаз увеличивает площадь контакта растворов и создает условия для протекания процесса эмульгирования, поэтому скорость экстракции Pt(III) увеличивается примерно в 4 раза.



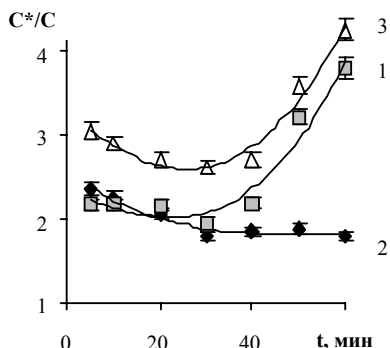


Рис. 11. Временная зависимость соотношения концентраций  $Er(III)$  в органической фазе при наложении на систему механического воздействия ( $C^*$ ) и их отсутствии ( $C$ ): колебательное воздействие (1), перемешивание водной и органической фаз с частотой  $60 \text{ мин}^{-1}$  (2), одновременное воздействие (3). Система:  $0,05 \text{ M}$  раствор  $ErCl_3$ ;  $pH \ 5.3$  –  $0,05 \text{ M}$  раствор ДЭГФК в гептане

гических аспектов к принципиально новому подходу к проведению процесса экстракции РЗЭ. Рассматриваемый метод позволяет снизить время проведения процесса экстракции. Локальный подвод механической энергии на частоте равной или близкой к резонансной позволяет повысить не только скорость экстракции РЗЭ, но и их накопление в ДМС и оказывается более эффективным методом интенсификации процесса извлечения РЗЭ, чем перемешивание фаз при неразрывной межфазной поверхности.

При развитии технологических основ извлечения РЗЭ необходимо ясное понимание физико-химических аспектов экстракции, поэтому представляет интерес исследование изменения интенсивности межфазных процессов в поле колебаний более подробно.

**В главе 4 «Межфазные явления в экстракционных системах и влияние на них механических колебаний»** представлены данные по СПК, структурообразованию, эмульгированию и другим явлениям, от которых зависит скорость экстракции РЗЭ, а также влияние на них колебательного воздействия.

Разработка технологических основ процесса экстракции РЗЭ требует знания концентрации экстрагента и извлекаемого элемента,  $pH$  раствора, температуры, времени процесса, характеристики насыщения органического раствора и реэкстракцию металла, кинетику экстракции, соотношение фаз, растворимость экстрагента в водном растворе и физические характеристики системы.

Представленные в работе данные позволяют подобрать оптимальные условия для проведения процесса экстракции РЗЭ при локальном воздействии на межфазный слой, т.е. являются основой для разработки методоло-

При контакте двух несмешивающихся жидкостей и наличии в одной из них распределяемого компонента возникают градиенты межфазного натяжения, порождающие энергетическую неоднородность межфазной поверхности, и как следствие, возникновение и развитие СПК. Возникновение СПК имеет вероятностный характер, но ее развитие вполне детерминировано.

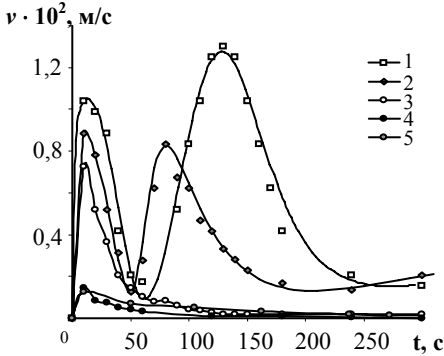


Рис. 12. Зависимость модуля поверхностной скорости движения частиц жидкости в ДМС в системах водный раствор  $EгCl_3$  (рН 5.3) / 0.05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Начальная концентрация  $EгCl_3$  в водной фазе  $2.5 \cdot 10^{-3}$  (1);  $5 \cdot 10^{-3}$  (2);  $2 \cdot 10^{-2}$  (3);  $5 \cdot 10^{-2}$  (4) и 0,1 М (5)

слоях водной фазы. Возникающие частицы малорастворимой соли ди-(2-этилгексил)фосфата эрбия практически не удерживаются в межфазном слое и седиментируют, впоследствии образуя частицы новой фазы, что и обуславливает микрогетерогенность системы. При более высоких концентрациях  $Eг(III)$  ( $0.02 \div 0.1$  моль/л) интенсивность СПК быстро угасает. В этом случае фронт реакции “прижат” к межфазной поверхности и малорастворимая соль ди-(2-этилгексил)фосфата эрбия накапливается в ДМС. При экстракции  $Eг(III)$  интенсивность СПК ниже, чем при экстракции  $Rг(III)$ , что указывает на различие структуры и свойств формирующихся ДМС. В ряду исследуемых растворителей максимальный модуль скорости поверхностного движения частиц жидкости в межфазном слое отмечается для тетрахлорметана.

СПК – это сложное движение жидкостей, которое может проявляться в виде волнообразования на межфазной поверхности. В табл. 2 представлен спектральный состав СПК.

На рис. 12 представлены временные зависимости модуля поверхностной скорости течения жидкости при экстракции  $Eг(III)$ . При низкой концентрации  $EгCl_3$  в водной фазе ( $2.5 \cdot 10^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{-3}$  М) и при избытке экстракционного реагента наблюдается интенсивная СПК. Это связано с тем, что фронт реакции получения ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида “уходит” достаточно далеко в водную фазу, так как Д2ЭГФК глубже проникает в водную фазу, поскольку не вся расходуется на реакцию с РЗЭ в приграничных

Таблица 2. Спектральный состав СПК

Толуол/вода		H <sub>2</sub> O - 0,05 М Д2ЭГФК в толуоле		0,01 М LnCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O- 0,05 М Д2ЭГФК в толуоле		0,1 М LnCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O- 0,05 М Д2ЭГФК в толуоле	
f, кГц	I, мВ	f, кГц	I, мВ	f, кГц	I, мВ	f, кГц	I, мВ
4,97	~ 3,0	4,80	~ 2,0	4,80	~ 2,5	4,60	~ 1,0
5,95	~ 5,0	5,40	~ 4,0	4,90	~ 5,0	4,80	~ 1,5
7,55	~ 3,0	7,12	~ 1,5	7,00	~ 1,8	6,80	~ 0,8
8,70	~ 3,0	8,20	~ 2,0	8,10	~ 2,5	7,80	~ 0,8
10,50	~ 2,0	10,1	~ 1,5	10,0	~ 1,7	9,70	~ 0,7

Адсорбируясь на межфазной поверхности, Д2ЭГФК формирует слои с определенными эластичными свойствами, вызывающими способность сопротивляться периодическому расширению и сжатию поверхности, что сопровождается уменьшением интенсивности волнообразования. Дисперсионное соотношение Релея устанавливает связь частоты колебаний с поверхностным натяжением и плотностью жидкости. Поскольку введение Д2ЭГФК в систему приводит к снижению межфазного натяжения, то уменьшается и частота колебаний на межфазной границе.

Так как образующийся ди-(2-этигексил)фосфат лантаноида также обладает поверхностно-активными свойствами, то частоты в спектральном составе СПК сдвигаются в сторону более низких значений. При низкой концентрации РЗЭ интенсивность волнообразования велика, что обусловлено обновлением межфазной поверхности вследствие протекания седиментации. При высоких концентрациях Ln(III) интенсивность резко падает вследствие формирования межфазной пленки.

При использовании в качестве экстракционного реагента ТБФ интенсивность СПК ниже, чем в случае Д2ЭГФК, и увеличение начальной концентрации ТБФ приводит к незначительному снижению частот в спектральном составе СПК, что обусловлено рядом причин. С одной стороны, это связано с более высокой поверхностной активностью Д2ЭГФК по сравнению с ТБФ. С другой стороны, более высокая начальная концентрация ТБФ (по сравнению с Д2ЭГФК) приводит к более высокой вязкости межфазных образований. Кроме того, ТБФ является полярным соединением с высоким дипольным моментом.

Спектральный состав СПК отображает поведение межфазной поверхности, а, следовательно, может являться характеристикой процессов,

протекающих в ДМС. Доминантная частота характеризует одну из мод проявления СПК и близка к резонансной частоте экстракции.

В поле механических колебаний резонансной частоты ухудшается адсорбция экстрагента на межфазной поверхности, что проявляется в уменьшении осцилляций на зависимости эффективного коэффициента массопереноса от времени. Движение вибрирующего элемента вверх-вниз создает дополнительное движение в переходной области, что снижает накопление экстрагента на межфазной границе.

Экстракционная система с образующимся ди-(2-этилгексил)фосфатом лантаноида способна к структурообразованию, с одной стороны, вследствие понижения агрегативной устойчивости системы (коагуляция), с другой – вследствие сцепления линейных макромолекул через Ln(III) ввиду наличия у молекул экстрагента мостиковых РОО-групп (полимеризация). С течением времени происходит формирование гелеобразной структуры и переход ее в конденсационную (кривая 2 рис. 13). Изменение предельного напряжения сдвига (кривая 2, рис. 14) и молярной массы экстракта (кривая 2, рис. 15) указывают на протекание в системе процесса полимеризации. С течением времени предельное напряжение сдвига и молярная масса экстракта увеличиваются, причем для РЗЭ иттриевой подгруппы в большей степени, чем для РЗЭ цериевой подгруппы. Нелинейный характер зависимостей указывает на увеличение со временем вклада полимеризации в общую совокупность процессов, обуславливающих появление структуры.

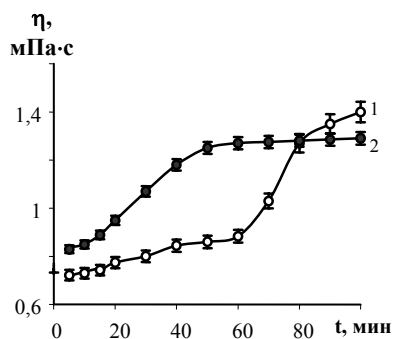


Рис. 13. Зависимость эффективной вязкости экстракта от времени при наличии механических колебаний (1) и их отсутствии (2). Система: 0,1 М водный раствор  $\text{ErCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - 0,05 \text{ М}$  Д2ЭГФК – гептан

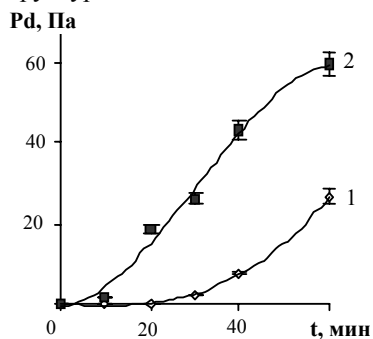


Рис. 14. Зависимость предельного напряжения сдвига экстракта от времени при наличии механических колебаний (1) и их отсутствии (2). Система: 0,1 М водный раствор  $\text{ErCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - 0,05 \text{ М}$  Д2ЭГФК – гептан

Вибрация препятствует структурообразованию в первые 60 мин от начала опыта и обеспечивает более высокую агрегативную устойчивость дисперсной системы (кривая 1 рис. 13).

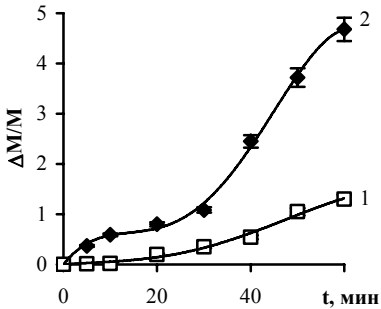


Рис. 15. Зависимость относительного прироста молярной массы экстракта от времени при наличии механических колебаний (1) и в их отсутствии (2). Система: 0,1 М водный раствор  $\text{EtCl}_3$  –  $\text{H}_2\text{O}$  – 0,05 М ДЭГФК – гептан

В области малых времен (~ 5 мин) существенное влияние вносит СПК. При больших временах (50 – 60 мин), когда СПК практически отсутствует, именно колебания виброэлемента приводят к разрушению образующейся структуры. Так как образующиеся частицы разные по массе движутся с разной скоростью, то их сдвиг приводит к разрушению агрегатов во временной структуре. Механические колебания разрушают структуру по наиболее слабым коагуляционным контактам. Однако с течением времени вязкость органической фазы

резко возрастает. Формирующаяся временная структура является непрочной, поэтому подвод дополнительной энергии приводит к ее разрушению, и в системе преобладают частицы меньшего размера. Взаимодействие вновь полученных частиц приводит к образованию более прочной структуры.

При воздействии механических колебаний расширяется временной диапазон, в котором поведение экстракта подобно ньютоновской жидкости (отсутствует  $P_d$ ) (кривая 1, рис. 14) и не наблюдается прирост молярной массы экстракта (кривая 1, рис. 15).

После снятия колебательного воздействия система частично восстанавливает свои свойства (табл. 3), т.е. она является коагуляционно-тиксотропной, переходящей с течением времени в конденсационную.

Важно отметить, что ДМС «растет» одновременно и в сторону водной фазы, и в сторону органической фазы от первоначального положения наблюдаемой границы раздела фаз. О возникновении гидродинамической неустойчивости можно судить по зависимости электропроводности водной фазы от времени, представленной на рис. 16. Действительно, в результате обменной реакции происходит локальное истощение соли лантаноида (III) и накоп-

ление HCl в переходном слое, что приводит к появлению градиента концентрации, а, следовательно, и – плотности.

Таблица 3. Влияние механических колебаний на эффективную вязкость экстрактов в системе 0,1 М водный раствор  $\text{LnCl}_3$  (pH 5.3) / 0,05 М Д2ЭГФК-гептан

РЗЭ	Вязкость экстрактов через 60 мин после начала опыта $\eta$ , мПа·с		
	без колебаний	с колебаниями	Предельное значение вязкости через 20 мин колебаний и 40 минутной выдержки
Pr(III)	1,06	0,89	1,01
Ho(III)	1,25	0,87	1,05
Er(III)	1,27	0,88	1,13

Так как более тяжелый слой жидкости находится над более легким, система теряет устойчивость. Обогащенные кислотой частицы жидкости, имеющие более высокую электропроводность (так как основным носителем тока является ион гидроксония), опускаются вниз, смешиваясь с раствором с низким содержанием кислоты. Это приводит к экспериментально наблюдаемому резкому уменьшению электропроводности. Поскольку процесс экстракции продолжается, такое движение жидкости повторяется, вызывая «всплески» на зависимости электропроводности от времени (рис. 16).

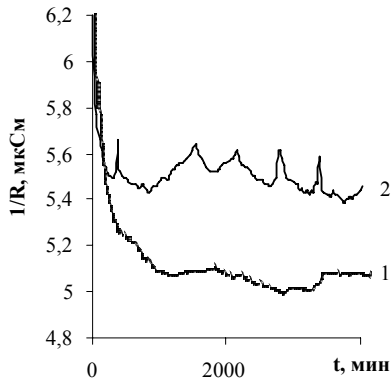


Рис. 16. Изменение электропроводности водной фазы системы 0,01 М  $\text{ErCl}_3$  (pH 5.3) – 0,05 М Д2ЭГФК в гептане при наложении на систему механических колебаний резонансной частоты (1) и их отсутствии (2)

Механические колебания резонансной частоты подавляют развитие в системе неустойчивости Релея-Тэйлора, т.к. они приводят к дополнительной упругости ДМС. В отсутствие внешних воздействий, вследствие вязкой диссипации, собственные колебания системы, как правило, затухают. «Подкачка» энергии в систему, вызванная механическими колебаниями, приводит к резонансному возбуждению такого рода осцилляций. Явление стабилизации неустойчивого состояния имеет место в том случае, если амплитуда достаточно велика и может

подавить развитие длинноволновых возмущений.

Таким образом, при разработке технологии экстракционного извлечения РЗЭ при колебательном воздействии в ДМС необходимо учитывать процессы, протекающие в переходном слое. Однако изменение проницаемости межфазной границы указывает на возможность изменения структуры и свойств ДМС.

**В главе 5 «Структура и свойства динамического межфазного слоя при локальном колебательном воздействии»** показано влияние механических колебаний на толщину ДМС и на свойства межфазных образований, возникающих в переходной области экстракционной системы.

Колебательное воздействие уменьшает толщину визуально наблюдаемой области ДМС (табл. 4), а, следовательно, увеличивает вероятность ее частичного разрыва, делая вновь доступным контакт свежих растворов.

Таблица 4. Влияние механических колебаний на визуально наблюдаемую толщину ДМС при начальной концентрации Ln(III) равной 0,05 М

C <sup>0</sup> (Д2ЭГФК), моль/л	h(Er(III)), мкм		h(Pr(III)), мкм	
	без колебаний	с колебаниями	без колебаний	с колебаниями
0,01	2,59	2,15	0,68	0,53
0,03	2,68	2,20	0,71	0,58
0,05	4,00	3,20	1,40	1,15

Толщина визуально наблюдаемой области ДМС в поле механических колебаний уменьшается примерно на 20 %, а замеченный эффект интенсификации процесса извлечения РЗЭ существенно выше. Можно предположить, что при колебательном воздействии в ДМС изменяются и другие его свойства.

Поскольку поверхность раздела двух несмешивающихся жидкостей при СПК испытывает волновое движение, а формирующиеся межфазные образования накапливаются в переходной области, то по временным изменениям коэффициента затухания волн на межфазной поверхности можно получить информацию о состоянии межфазного слоя. Увеличение интенсивности волнообразования на межфазной поверхности, идентифицируемое через снижение коэффициента затухания, является одной из причин повышения скорости экстракции.

В гетерогенных системах, состоящих из чистых жидкостей, коэффициент затухания поверхностных волн снижается с увеличением поверхностного натяжения и уменьшением вязкости. В системе вода - Д2ЭГФК - разбавитель при увеличении концентрации Д2ЭГФК в органической фазе от 0 до 0,01 М наблюдается повышение коэффициента затухания с 0,36 до 0,45 см<sup>-1</sup>, но при дальнейшем увеличении концентрации Д2ЭГФК коэффициент затухания не изменяется. Это связано с тем, что при концентрации 0,01 М адсорбирующаяся Д2ЭГФК заполняет межфазную поверхность и дальнейшее накопление не происходит, а, следовательно, не изменяется и межфазное натяжение. Замена воды на водный раствор РЗЭ в системе вода – Д2ЭГФК – гептан дополнительно усложняет физическую картину (рис. 17), так как в

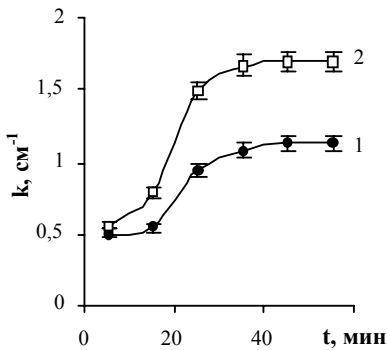


Рис. 17. Зависимость коэффициента затухания от времени для системы 0,1 М водный раствор хлорида РгСl<sub>3</sub> (1) или ЕгСl<sub>3</sub> (2); рН 5.3 – 0,05 М Д2ЭГФК в гептане. Частота генерируемых колебаний 5,0 кГц

ДМС имеет место накопление Ln(III). Кроме того, развивающаяся в системе интенсивная СПК не позволяет в начале ди-(2-этилгексил)фосфату лантаноида накапливаться в ДМС. Поэтому в течение первых 10-15 мин от момента контакта фаз коэффициент затухания практически не изменяется. Однако с течением времени интенсивность СПК снижается и коэффициент затухания увеличивается (рис. 17). Дальнейшие процессы, протекающие в ДМС (полимеризация, изменение структуры) не влияют заметным образом на коэффициент затухания. Более высокие значения коэффициента затухания, наблюдаемые при экстракции Ег(III) по сравнению с экстракцией Рг(III), указывают на различие в свойствах формирующегося межфазного слоя. Уменьшение начальной концентрации Ln(III) приводит к снижению коэффициента затухания, особенно заметное при концентрациях РЗЭ ниже 0,03 М. При невысокой концентрации Ln(III) значительная часть частиц ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, находящихся вдали от межфазной границы, не удерживается и седиментирует, ди-(2-этилгексил)фосфат лантаноида не накапливается в ДМС и коэффициент затухания близок к величине для системы гептан/вода.



Изменения коэффициента затухания во времени позволяют определить временные диапазоны, когда состояние ДМС подвержено наиболее сильным изменениям, вызванным протеканием процессов адсорбции, СПК, структурообразования, седиментации, накопления РЗЭ в межфазном слое.

Поскольку образующаяся лантаноидная соль ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты имеет хорошую адгезионную способность, то она может быть легко извлечена из переходной области экстракционной системы, что позволяет изучить свойства межфазных образований.

На основании данных РФА и АСМ было установлено, что структура межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида является неоднородной, прослеживаются участки с аморфной и конденсационной структурой, для которой определены параметры решетки. Наличие полимеров в составе межфазных образований было подтверждено ИК-спектрами, в которых наблюдаются полосы с частотами 1180 и 1090  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся соответственно к колебаниям  $\nu_{\text{as}}(\text{PO})$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{PO})$  мостиковых алкилфосфатных групп в линейных полимерах. При наложении на систему механических колебаний разрушаются первичные контакты между частицами лантаноидной соли Д2ЭГФК, которые сразу же возникают ввиду термодинамической неустойчивости дисперсной системы. Однако энергия механических колебаний, подводимых к системе, недостаточно велика, чтобы воспрепятствовать слипанию более крупных частиц. Поэтому образуется материал лантаноидной соли Д2ЭГФК с большей плотностью, не имеющий волокнистой структуры.

Материал межфазных образований, содержащий достаточное количество лантаноидной соли Д2ЭГФК, перенесенный на стеклянную пластинку, придает ей гидрофобность (рис. 18). Это вызвано тем, что и растворитель, и образующаяся в результате реакции РЗЭ и Д2ЭГФК соль, обладают гидрофобными свойствами. На участках межфазных образований с кристаллической структурой (характерно для РЗЭ иттриевой подгруппы) предотвращается проникновение воды к поверхности, так как из-за острых концов кристаллов площадь контакта минимальна и капля воды не может растечься по поверхности, стремясь принять форму шара. Если вместо гептана в качестве растворителя использовать толуол или тетрахлорметан, то материал межфазного образования во всем исследованном диапазоне времен обладает гидрофильными свойствами, гидрофобилизуясь со временем. Различие в

смачивающей способности материала обусловлено различным содержанием воды в составе межфазного материала, что подтверждается ИК-спектрами образцов материала межфазных образований.

Подвод механической энергии резонансной частоты приводит к упорядочению структуры материала межфазных образований и косинус краевого угол смачивания стремится к нулю (рис. 19).

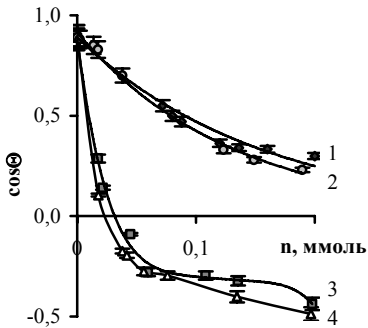


Рис. 18. Зависимость косинуса краевого угла смачивания материала межфазного образования, перенесенного на стеклянную пластинку, от количества РЗЭ, накопившегося в межфазном слое. Система: 0,1 М водный раствор соли Pr(III) (1), Nd(III) (2), Er(III) (3), Yb(III) (4); pH 5.3 / 0,05 М Д2ЭГФК в гептане

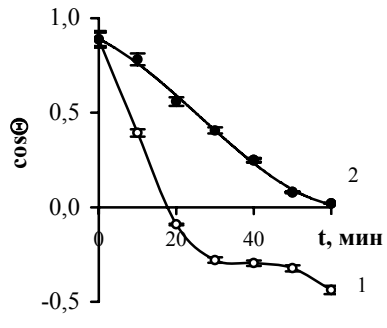


Рис. 19. Зависимость косинуса краевого угла смачивания материала межфазного образования, перенесенного на стеклянную пластинку от времени при колебательном воздействии (2) и его отсутствии (1). Система: 0,1 М водный раствор  $\text{ErCl}_3$  / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане

Материал межфазных образований, самопроизвольно возникающих в межфазном слое экстракционной системы, нанесенный в виде пленки на пластинку, обладает регулируемой способностью к смачиванию, что позволяет (варьируя условия эксперимента) получить материал с заданной величиной краевого угла смачивания (табл. 5).

Представленные в табл. 6 данные показывают, что синтезируемый в поле механических колебаний материал межфазных образований при достаточно высокой концентрации Ln(III) имеет более высокую температуру плавления, указывая на более плотную упаковку частиц.

Электропроводность материала межфазных образований не велика и зависит от многих факторов, указывая на его неоднородность не только в тангенциальном направлении, но и в нормальном (рис. 20).

Таблица 5. Величина краевого угла смачивания некоторых материалов

Материал	Краевой угол смачивания ( $\theta$ ), °		
	без нанесения на поверхность ди-(2-этилгексил) фосфата эрбия	при нанесении на поверхность ди-(2-этилгексил) фосфата эрбия	при нанесении на поверхность ди-(2-этилгексил) фосфата эрбия, полученного при колебательном воздействии
Стекло	27	116	89
Медный провод	45	110	86
Алюминиевый провод	48	122	95
Хлопчатобумажная ткань	0	20	27

Таблица 6. Влияние исходного состава системы на температуру плавления материала межфазных образований на основе Er(III).

Растворитель – гептан

$C^0(\text{Ln(III)})$ , моль/л	$C^0(\text{Д2ЭГФК})$ , моль/л	pH	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ (без колебаний)	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ (с колебаниями)
0,10	0,05	5,3	115	132
0,05	0,05	5,3	110	125
0,01	0,05	5,3	100	110
0,05	0,01	5,3	104	93
0,05	0,05	2,4	103	91

При пропускании через материал межфазных образований постоянного электрического тока через 2-3 с наблюдается кристаллизация материала межфазных образований, что указывает на разложение воды, входящей в его состав и находящейся вблизи электродов.

При локальном воздействии механических колебаний резонансной частоты в ДМС разрушаются первичные контакты между частицами лантаноидной соли Д2ЭГФК, формируется новая структура, о чем свидетельствует более низкая электропроводность после 30 мин (рис. 21).

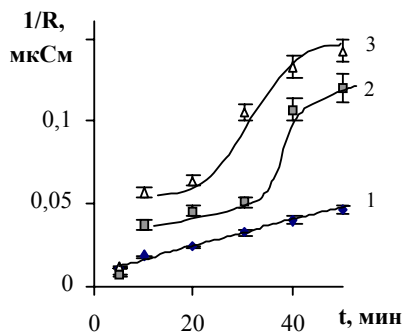


Рис. 20. Временная зависимость электропроводности материала межфазных образований. Система: 0,1 М водный раствор Pr(III) (1), Er(III) (2) или Yb(III) (3) рН 5.3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане

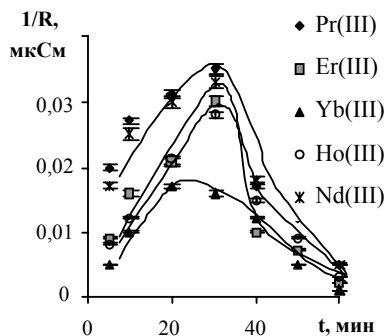


Рис. 21. Влияние природы РЗЭ на электропроводность материала межфазных образований при наложении на систему механических колебаний резонансной частоты. Система: 0,1 М LnCl<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O – 0,05 М Д2ЭГФК – гептан

Магнитные свойства материала межфазных образований (табл. 7) вызваны незаполненной 4f-подоболочкой, которая расположена глубоко внутри атома Ln(III) и заэкранирована от действия кристаллического поля вышележащими электронными слоями 5s<sup>2</sup>, 5p<sup>6</sup> и 5d<sup>0(1)</sup>. Возрастание числа 4f-электронов по мере перехода от лантана к лютецию обуславливает тенденцию к увеличению их магнитной восприимчивости.

Таблица 7. Влияние природы разбавителя экстрагента на магнитную восприимчивость материала межфазных образований

В составе системы		Магнитная восприимчивость, см <sup>3</sup> /моль	Магнитная восприимчивость, при колебательном воздействии, см <sup>3</sup> /моль
РЗЭ	Разбавитель		
Pr(III)	гептан	0,023	0,042
	толуол	0,026	0,045
	CCl <sub>4</sub>	0,027	0,053
Ho(III)	гептан	0,038	0,050
	толуол	0,046	0,061
	CCl <sub>4</sub>	0,055	0,082

Влияние природы растворителя на магнитную восприимчивость материала межфазных образований обусловлено изменением соотношения кристаллической и аморфной структуры, а также изменением параметров конденсационной структуры. Материал межфазных образований, полученный при колебательном воздействии в ДМС, характеризуется более высокой магнитной восприимчивостью.

Оптическая плотность материала межфазных образований, перенесенного на стеклянную пластинку, линейно связана с накоплением РЗЭ в ДМС.

Таким образом, возникающие при экстракции РЗЭ межфазные образования имеют свойства, позволяющие использовать их на практике. Уникальность материала, извлеченного из переходного слоя экстракционной системы, состоит в возможности регулирования смачиваемости модифицированной поверхности. Кроме того, локальное колебательное воздействие в ДМС позволяет получать материал лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты с безволокнистой структурой, с более плотной упаковкой частиц, более высокой плотностью, температурой плавления, магнитной восприимчивостью; более низкой электропроводностью.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан метод интенсификации экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК (или ТБФ) путем локального колебательного воздействия в динамическом межфазном слое экстракционной системы. Установлено наличие резонансной частоты, при которой коэффициент ускорения экстракции принимает максимальное значение, достигающее 5. Впервые определен спектральный состав спонтанной поверхностной конвекции и обосновано существование резонансного режима экстракции.
2. Впервые установлено, что при локальном воздействии механических колебаний в ДМС изменяются его структура и свойства, что оказывает влияние на экстракцию РЗЭ и их накопление в ДМС.
3. Установлены основные параметры, влияющие на накопление РЗЭ в ДМС при колебательном воздействии. При экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК накопление Ln(III) в ДМС может достигать 45 % от его первоначально взятого количества в системе, а в случае экстракции РЗЭ растворами ТБФ – 15 %.
4. Показано, что резонансная частота и коэффициент затухания поверхностных волн могут служить критерием состояния ДМС.

5. Впервые установлено, что свойства материала межфазных образований, возникающих в экстракционной системе, изменяются при локальном колебательном воздействии в ДМС. Установлено, что в системах Lp(III) - Д2ЭГФК - разбавитель материал межфазных образований содержит в основном среднюю соль, для которой определены параметры решетки.
6. Показана зависимость свойств межфазных образований от условий проведения экстракции, и в частности, получен материал с заданным краевым углом смачивания от 120 до  $27^0$ , позволяющий модифицировать твердые поверхности.
7. Показано изменение свойств фаз в процессах экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК и ТБФ. Установлено увеличение вязкости, предельного напряжения сдвига и молярной массы экстракта обусловленное одновременным протеканием процессов коагуляции, ассоциации и полимеризации. Замечено слабое структурообразование в водной фазе, вызванное протеканием процессов эмульгирования и мицеллообразования. Установлено, что вибрация препятствует структурообразованию и обеспечивает более высокую агрегативную устойчивость дисперсной системы.

#### **Основное содержание диссертации опубликовано в работах:**

##### *Статьи в журналах перечня ВАК*

1. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М. Резонансные свойства межфазной поверхности в системах жидкость/жидкость // Доклады Академии Наук. 2003. Т. 392. № 3. С. 362 - 364.
2. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Среднечастотное волновое движение жидкостей при спонтанной поверхностной конвекции // Журнал физической химии. 2003. Т. 77. № 12. С. 2286 - 2290.
3. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Влияние механических колебаний на кинетику реэкстракции в системе толуол –  $\text{HNO}_3$  –  $\text{H}_2\text{O}$  // Журнал физической химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 555 - 557.
4. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Влияние колебаний межфазной поверхности среднечастотной области звукового диапазона на интенсивность реэкстракции кислоты // Журнал физической химии. 2006. Т. 80. № 6. С. 1129 - 1133.
5. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М. Экстракция РЗЭ при колебательном воздействии на динамический межфазный слой в системах с Д2ЭГФК // Доклады Академии Наук. 2006. Т. 411. № 5. С. 638 - 641.

6. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Кинетические особенности экстракции Pr(III), Nd(III) и Er(III) в некоторых системах // Известия Тульского государственного университета. Серия Естественные науки. 2007. Выпуск 1. С. 231 - 235.
7. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Самопроизвольное эмульгирование при ре-экстракции кислоты в системе толуол - азотная кислота - вода // Известия Тульского государственного университета. Серия Естественные науки. 2008. Выпуск 1. С. 204 - 209.
8. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Влияние колебаний межфазной поверхности экстракционной системы на процесс извлечения Ho(III) // Известия Тульского государственного университета. Серия Естественные науки. 2008. Выпуск 2. С. 194 - 199.
9. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Накапливание некоторых редкоземельных элементов в динамическом межфазном слое экстракционной системы. // Химическая технология. 2009. Т. 10. № 5. С. 296 - 301.
10. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Структурообразование в системе  $\text{ErCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{Д}2\text{ЭГФК} - \text{C}_7\text{H}_{16}$  // Известие ВУЗов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. № 6. С.19 - 22.
11. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Интенсивность спонтанной поверхностной конвекции в системах с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой // Журнал физической химии. 2009. Т. 83. № 7. С. 1384 - 1390.
12. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Накопление РЗЭ в динамическом межфазном слое экстракционной системы при колебательном воздействии // Химическая технология. 2010. Т.11. № 7. С. 424 - 430.
13. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Самосборные структуры при экстракции некоторых РЗЭ в системах с Д2ЭГФК // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57. № 9. С. 1363 - 1367.
14. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М. Резонансная частота как индикатор состояния динамического межфазного слоя в экстракционных системах с Д2ЭГФК // Доклады Академии Наук. 2012. Т. 447. № 5. С. 519-522.
15. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М. Свойства материала, образующегося в переходном слое экстракционной системы при извлечении редкоземельных элементов // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 3. С. 517 - 522.
16. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М. Состояние динамического межфазного слоя экстракционной системы и коэффициент затухания

- поверхностных волн // Доклады Академии Наук. 2013. Т. 449. № 5. С. 539 - 542.
17. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Влияние внешних факторов на повышение скорости экстракции при колебательном воздействии на динамический межфазный слой // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. № 5. С. 734 - 739.
  18. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М. Ускорение экстракции РЗЭ в системе с ТБФ при механическом воздействии на межфазный слой // Химическая технология. 2013. Т.14. № 10. С. 618 - 624.
  19. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М. Структурообразование в системах  $\text{LnCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{ДЭГФК}$  - разбавитель // Химическая технология. 2014. Т. 15. № 3. С. 173 - 177.
  20. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М. Свойства межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида // Журнал физической химии. 2014. Т. 88. № 9. С. 1429 - 1434.
  21. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Тарасов В.В. Микропроцессы жидкостной экстракции // Химическая технология. 2015. Т. 16. № 2. С. 122 - 127.

*Патенты:*

1. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Способ экстракции: пат. 2198013 Рос. Федерация № 2001130184/12; заявл. 12.11.01; опубл. 10.02.03, Бюл. № 4. 12 с.
2. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Аликберова Т.В. Способ экстракции: пат. 2200051 Рос. Федерация. № 2001130185/12; заявл. 12.11.01; опубл. 10.03.03, Бюл. № 7. 8 с.
3. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Способ определения межфазного натяжения: пат. 2210758 Рос. Федерация. № 2001129812/28; заявл. 08.11.01; опубл. 20.08.03, Бюл. № 23. 12 с.
4. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Способ экстракции: пат. 2281136 Рос. Федерация. № 2004100685/15; заявл. 14.01.2004; опубл.10.08.2006, Бюл. № 22. 5 с.
5. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Способ получения лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты: пат. 2534012 Рос. Федерация. № 2013132949/04; заявл. 17.07.13; опубл. 27.11.2014, Бюл. № 33. 10 с.

*Статьи в научных сборниках:*

1. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Интенсификация жидкостной экстракции при механическом воздействии на межфазный слой: материалы / Раз-



- деление и концентрирование в аналитической химии и радиохимии. Краснодар: Изд-во Кубанского ГУ, 2005. С. 182 - 183.
2. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Изменение коэффициента массопередачи при установлении колебаний межфазной поверхности: сб. науч. тр. / II Всероссийская научно-технич. конференция. М. - Тула: Изд-во ТулГУ, 2005. С. 80 - 83.
  3. Kizim N. F., Golubina E.N. The intensification of acid stripping upon generating waves at interface: material / International Solvent Extraction Conference. The Peoples Republic of China. Beijing: A Publication of the Institute of Processing Engineering, 2005. P. 289 - 294.
  4. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Влияние механических колебаний на процесс экстракции РЗЭ в системах с ДЭГФК: материалы / Международная конференция по химической технологии ХТ'07. М.: ЛЕНАНД, 2007. Т. 4. С.121 - 123.
  5. Kizim N.F., Golubina E.N. Extraction the some REE in systems with D2ENPA in artificial mechanical disturbance: material / Solvent extraction: fundamentals to industrial application. USA. Tucson. Arisona: A Publication of the Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2008. P. 1255 - 1260.
  6. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Интенсификация процесса экстракции при колебательном воздействии на динамический межфазный слой: материалы / II Международная конференция по химии и химической технологии. Ереван: ИОНХ НАН РА, 2010. С.198 - 200.
  7. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Кинетика экстракции и накопления некоторых РЗЭ растворами ДЭГФК при наложении на систему колебаний резонансной частоты: материалы / V Международный симпозиум по сорбции и экстракции (ISSE-2012). Владивосток: Дальнаука, 2012. С.113 - 116.
  8. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М. Экстракция РЗЭ при колебательном воздействии в межфазном слое: материалы / III Международная конференция по химии и химической технологии. Ереван: Институт общей и неорганической химии НАН РА, 2013. С. 143 - 144.
  9. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М. Структурообразование в органической фазе при экстракции РЗЭ растворами ДЭГФК: материалы / V Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». М: ИМЕТ РАН, 2013. С. 592 - 593.

10. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Оценка возможности частичного диспергирования жидкостной системы: материалы / Математические методы в технике и технологии (ММТТ-26). XXVI Межд. науч. конф. Ч. 2. Иркутск: Иркутск. гос. ун-т, 2013. С. 25-26.
11. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Накопление соли РЗЭ в переходной области экстракционной системы: материалы / Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. С. 101 - 104.

*Тезисы докладов на конференциях:*

1. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Экстракция РЗЭ при колебательном воздействии на межфазный слой: тез. докл. / Шестая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия – 2009». Озерск: ФГУП ПО «Маяк», 2009. С. 128.
2. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Теоретический аспект разработки энергосберегающих экстракторов: тез. докл. / IV Международная конференция «Экстракция органических соединений». Воронеж: ВГТА, 2010. С. 34.
3. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Кинетика накопления межфазных взвесей при экстракции лантаноидов в системах с ДЭГФК: тез. докл. / XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. Т. 4. С. 26.
4. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Межфазное накопление в экстракционных системах: тез. докл. / VII Российская конференция по радиохимии «Радиохимия - 2012»: Тез. докл. – Димитровград: ООО «ПАК», 2012. С. 134.
5. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Кинетика экстракции некоторых РЗЭ в системах с ДЭГФК при локальном колебательном воздействии на межфазную область: тез. докл. / XIV Междунар. научно-технич. конференция «Наукоемкие химические технологии - 2012». М: Изд-во МИТХТ, 2012. С. 36.
6. Kizim N.F., Golubina E.N., Chekmarev A.M. Rate of the extraction REE at the vibration on a dynamic interfacial layer: abstracts / The First Russian-Nordic Symposium on Radiochemistry “RNSR-2013”: М.: IDEA PRINT, 2013. P. 16.

**Благодарность.** Автор выражает благодарность научному консультанту профессору Николаю Федоровичу Кизиму и член - корреспонденту РАН Александру Михайловичу Чекмареву за полезные рекомендации и пожелания, направленные на улучшение качества работы.

Заказ № \_\_\_\_\_ Объем п.л. \_\_\_\_\_ Тираж 100 экз.

Издательский центр НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева