На правах рукописи

Вошкин Андрей Алексеевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ СЛАБЫХ КИСЛОТ И СОЛЕЙ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ БИНАРНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

05.17.02 – Технология редких,
рассеянных и радиоактивных элементов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Официальные оппоненты: **Букин Вячеслав Иванович**
доктор химических наук, профессор
(Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова»)

Кулов Николай Николаевич
доктор технических наук, профессор
(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук)

Чекмарев Александр Михайлович
доктор химических наук, член-корреспондент РАН
(Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук

Защита состоится « ____ » _____ 2013 г. в _____, в аудитории М-119 на заседании диссертационного совета Д 212.120.03, созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова» по адресу:
119571, г. Москва, пр. Вернадского, д. 86.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного университета тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова по адресу: 119571, г. Москва, пр. Вернадского, д. 86.

С авторефератом диссертации можно ознакомиться на сайтах http://www.mitht.ru и http://vak.ed.gov.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2013 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук Середина Г.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Экстракционные процессы, обладая рядом существенных преимуществ по сравнению с другими методами разделения, широко применяются в редкометальной, радиохимической промышленности, производстве цветных и благородных металлов. Ведущими тенденциями в развитии современных экстракционных технологий являются создание новых экстракционных систем, обладающих более эффективной экстракционной способностью, а также разработка новых и/или совершенствование существующих экстракционных аппаратов, соответствующих современным требованиям к организации процессов.

Одним из наиболее перспективных направлений исследований в области новых экстрагентов являются смеси органических кислот и органических оснований, которые в определенных условиях образуют термодинамически устойчивые ионные пары, состоящие из органических катионов и органических анионов (бинарные экстрагенты [1]) и распределяющиеся практически полностью в органическую фазу. Бинарные экстрагенты характеризуются отличными от ионообменных и нейтральных экстрагентов закономерностями межфазного распределения веществ, что позволяет эффективнее решать задачи по извлечению, разделению и очистке компонентов жидких смесей [2]. К настоящему времени установлены основные закономерности бинарной экстракции сильных минеральных и металлсодержащих кислот, солей металлов (электролитов в водной фазе) [1–4]. Эти работы, выполненные под руководством основоположника бинарной экстракции академика Холькина А.И., показали перспективность практического использования систем с бинарными экстрагентами, а также позволили определить приоритетные направления дальнейших исследований. Очевидно, что преимущества бинарных экстрагентов могут быть весьма востребованы для экстракции «неэлектролитов» [5] (например, слабых кислот). До настоящего времени таких исследований не проводилось. Ввиду многообразия бинарных экстрагентов, обусловленного большим числом сочетаний известных катионообменных и анионообменных экстрагентов, расширяются возможности поиска наиболее эффективного решения конкретных задач. В современной технологии редкоземельных металлов (РЗМ) широко используются катионообменные (в частности, производные алкилфосфорных и алкилфосфиновых кислот) [6, 7], анионообменные (соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО)) [8] экстрагенты. Бинарные экстрагенты на их основе могут открыть новые возможности в реализации экстракционных процессов в технологии РЗМ, для чего необходимо проведение дальнейших исследований межфазного распределения веществ в этих системах.

Для разработки экстракционных технологий, отвечающих современным требованиям по эффективности, организации и экологической безопасности, необходимы новые решения в аппаратурном оформлении экстракционных процессов. Поэтому актуальными являются разработки аппаратов на основе совмещенных процессов [9]; мини-экстракторов для исследовательских целей; новых методов, сочетающих простоту и производительность экстракции с высокой эффективностью хроматографии [10]. Перспективность таких разработок, выполненных в лаборатории химии и технологии экстракции ИОНХ РАН под руководством профессора Костаняна А.Е., подтверждена международным признанием.

Продолжая исследования в этих областях химии и технологии экстракции, были сформулированы цели и задачи данной работы.

Цель и задачи работы. Цель работы: разработка физико-химических основ и аппаратурного оформления процессов экстракции и жидкость-жидкостной хроматографии слабых кислот и солей редкоземельных и сопутствующих металлов бинарными экстрагентами на основе четвертичных аммониевых оснований. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать физико-химические основы процессов бинарной экстракции для систем «жидкость-жидкость» типа «неэлектролит» (в водной фазе) – «электролит» (в органической фазе). Установить закономерности межфазного распределения веществ в таких системах на примере низкомолекулярных монокарбоновых кислот;
2. Определить возможности использования бинарных экстрагентов на основе производных фосфиновых кислот и ЧАО для разделения редкоземельных, а также сопутствующих (U, Th и др.) металлов;
3. Разработать конструкции колонных мини-экстракторов (объемом до 50 мл и обеспечивающих эффективность массообмена, соответствующую 5–10 теоретическим ступеням) для создания новых и усовершенствования действующих технологических схем;
4. Определить возможности совместного проведения нескольких экстракционных процессов (экстракция, промывка, реэкстракция) в трехколоночном аппарате на основе техники жидких псевдомембран;
5. Разработать способ и устройство для процессов многофазной экстракции с использованием техники жидких псевдомембран в условиях циркулирующей дисперсной фазы экстрагента;
6. Разработать хроматографическое устройство без использования центрифуг для процессов жидкость-жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой;
7. Разработать теоретические основы и аппаратурное оформление пульсационно-циклического метода экстракционно-хроматографического разделения компонентов жидких смесей.

Объекты и методы исследования. Экстракционные системы с бинарными экстрагентами на основе производных карбоновых, фосфиновых, фосфорных, сульфокислот и ЧАО. Для решения задач экстракционного извлечения и разделения объектами исследования выбраны слабые (низкомолекулярные монокарбоновые) кислоты, соли редкоземельных и сопутствующих (U, Th, Fe) металлов.

Для решения задач по разработке и усовершенствованию аппаратурного оформления экстракционных процессов были исследованы колонные экстракторы с вибрирующими тарелками, аппараты на основе техники жидких псевдомембран, аппараты для жидкость-жидкостной хроматографии.

С целью разработки новых высокоэффективных методов разделения компонентов жидких смесей исследованы непрерывные и циклические экстракционно-хроматографические процессы.

При выполнении диссертационной работы использованы фундаментальные основы жидкостной экстракции, положения классической теории хроматографии и теории циклической хроматографии; экспериментальные методы жидкостной экстракции и хроматографии; физико-химические и инструментальные методы анализа (ИК-, электронная спектроскопия; оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, атомная абсорбция, потенциометрия, спектрофотометрия, кондуктометрия), методы математического моделирования.

Положения, выносимые на защиту:

1. Физико-химические основы бинарной экстракции в системах, соответствующих математическому описанию «неэлектролит» (в водной фазе) – «электролит» (в органической фазе). Закономерности межфазного распределения слабых кислот (на примере низкомолекулярных монокарбоновых кислот) в системах с бинарными экстрагентами, влияние условий (состава водной и органической фаз) на коэффициенты распределения кислот, возможности их эффективного разделения;
2. Установленные возможности использования бинарных экстрагентов на основе производных алкилфосфиновых кислот и ЧАО для разделения редкоземельных, а также сопутствующих металлов. Влияние состава бинарных экстрагентов на их экстракционную способность;
3. Конструкции и результаты испытаний колонных мини-экстракторов с вибрационным перемешиванием фаз;
4. Способ и устройство для процессов многофазной экстракции с использованием техники жидких псевдомембран в условиях циркулирующей дисперсной фазы экстрагента;
5. Хроматографическое устройство без использования центрифуг для процессов жидкость-жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой;
6. Теоретические основы и аппаратурное оформление для реализации пульсационно-циклического метода экстракционно-хроматографического разделения компонентов жидких смесей.

Достоверность и обоснованность результатов диссертации подтверждены использованием фундаментальных положений теории жидкостной экстракции и хроматографии, их математическим описанием, применением известных экспериментальных методов исследования межфазного распределения компонентов, сопоставлением экспериментальных данных с теоретическими оценками и результатами математического моделирования, а также использованием современных физико-химических и инструментальных методов анализа.

Научная новизна. Сформулированы физико-химические основы процессов бинарной экстракции для систем «жидкость-жидкость» типа «неэлектролит» (в водной фазе) – «электролит» (в органической фазе). Установлены закономерности экстракции слабых кислот в таких системах (на примере низкомолекулярных монокарбоновых кислот), стехиометрия процессов экстракции и составы экстрагируемых соединений. Проведен теоретический анализ межфазного распределения слабых кислот в системах с бинарными экстрагентами, предложено описание процесса экстракции в зависимости от составов водной и органической фаз. Получены данные по экстракции монокарбоновых кислот в системах с бинарными экстрагентами различного состава, установлены ряды экстрагируемости кислот и экстракционной способности бинарных экстрагентов;

Исследована экстракция солей редкоземельных и сопутствующих (U, Th) металлов бинарными экстрагентами на основе алкилпроизводных фосфиновых кислот. Установлен состав экстрагируемых соединений, рассчитаны константы бинарной экстракции, зависимости коэффициентов распределения солей металлов от составов водной и органической фаз. Выполнен сравнительный анализ изученных закономерностей с закономерностями для систем с исходными катионообменным и анионообменным экстрагентами;

Разработаны теоретические основы пульсационно-циклического метода экстракционно-хроматографического разделения компонентов жидких смесей. На основе теории непрерывной и циклической хроматографии разработано математическое описание процессов динамической экстракции.

Практическая значимость работы. Реализована возможность совместного проведения экстракционных процессов (экстракция, промывка, реэкстракция) в трехколоночном аппарате на основе техники жидких псевдомембран. На примере систем с бинарными экстрагентами на основе алкилпроизводных фосфиновых кислот установлены факторы, влияющие на эффективность разделения солей редкоземельных и сопутствующих металлов (U, Th, Fe) в исследуемых аппаратах;

Разработаны и испытаны вибрационные мини-колонны с низкочастотным и высокочастотным приводом; показана перспективность использования предложенных аппаратов для исследования процессов экстракции;

Разработан способ и конструкции аппаратов для реализации процесса многофазной экстракции с использованием техники жидких псевдомембран в условиях циркулирующей дисперсной фазы экстрагента;

Разработана конструкция аппарата для процесса непрерывной жидкость-жидкостной хроматографии в виде спиралевидной колонки, в витках которой за счет внешних пульсаций (без использования центрифуг) создается переменное поле центробежных сил, обеспечивающее задержку неподвижной фазы в колонке;

Разработаны и испытаны аппараты с пульсационно-циклическим перемешиванием фаз для пульсационно-циклического метода экстракционно-хроматографического разделения компонентов жидких смесей.

Апробация работы. Основное содержание работы обсуждалось на следующих научных конференциях: на XIII Российской конференции по экстракции (Москва, 2004); II Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2005); III Международной конференции «Экстракция органических соединений» (Воронеж, 2005); III Международной конференции по химической технологии (Москва, 2007); Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2008); I Научно-практической конференции “Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции” (Санкт-Петербург, 2009); 6th International Symposium on CCC (Villeurbanne, France, 2010); II Международной конференции по химии и химической технологии (Ереван, 2010); IV Международной конференции “Экстракция органических соединений” (Воронеж, 2010); III Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2010); ежегодной научной конференции–конкурсе ИОНХ РАН (Москва, 2010); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); III Всероссийском симпозиуме с международным участием “Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии” (Краснодар, 2011); IV Всероссийской конференции по химической технологии (Москва, 2012); 7th International Symposium on Countercurrent Chromatography (Hangzhou, China, 2012).

Исследования включены в проекты РФФИ: «Развитие научных основ новых экстракционных и комбинированных химико-технологических процессов и разработка эффективных методов разделения веществ и получения функциональных материалов», «Разработка научных основ технологий извлечения цветных и редких металлов из техногенного сырья с использованием бинарных реагентов», «Развитие физико-химических основ процессов разделения неорганических и органических веществ в гетерогенных системах с бинарными реагентами», «Физико-химические исследования систем "жидкость-

жидкость" с экстрагентами на основе динонилнафталинсульфокислоты», «Разработка теоретических основ процессов многофазной экстракции трансурановых элементов и лантаноидов», «Установление закономерностей термодинамического и динамического межфазного распределения неорганических веществ в системах "жидкость-жидкость" и "жидкость-твердое" с бинарными реагентами»; «Разработка колонных мини-экстракторов для радиохимических технологий» Программы Президиума РАН «Поддержка инноваций и разработок»; «Новые решения в области аппаратурного оформления экстракционных и реакционных технологических процессов» Программы ОХНМ РАН; «Пульсационно-циклическая жидкость-жидкостная хроматография» программы фундаментальных исследований Президиума РАН, а также грант Президента РФ для поддержки молодых российских ученых «Создание и исследование новых высокоэффективных многофазных экстракторов с циркулирующей дисперсной фазой экстрагента для проведения процессов извлечения и разделения веществ».

Личный вклад соискателя. В диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором или при его непосредственном участии в период 2004–2013 гг. в лаборатории химии и технологии экстракции ИОНХ РАН. При проведении исследований, результаты которых опубликованы в соавторстве, участие диссертанта заключалось в постановке научных целей и задач, разработке методик эксперимента, предложении идей технических и технологических решений, выполнении анализа и обобщении экспериментальных результатов.

Автор искренне признателен своему учителю профессору Костаняну А.Е., оказавшему значительное влияние на формирование концепции исследований и большую помощь при выполнении настоящей работы. Глубокую благодарность автор выражает своему наставнику академику Холькину А.И. за постоянное внимание, всестороннюю поддержку и ценные критические замечания. Особую признательность за совместное проведение исследований и обсуждение результатов работы автор выражает д.х.н. Беловой В.В., к.х.н. Заходяевой Ю.А., к.х.н. Егоровой Н.С., к.т.н. Кодину Н.В. Автор искреннее благодарен своим коллегам и соавторам: Просиной И.М., к.х.н. Сидоровой Т.П., к.х.н. Акатьевой Л.В., к.т.н. Кондакову Д.Ф., к.х.н. Шишилову О.Н., к.х.н. Жилову В.И., к.х.н. Очертяновой Л.И., к.х.н. Большаковой Л.Д., к.х.н. Шубочкину Л.К., д.х.н. Куваевой З.И., профессору Пяртману А.К., Ерастову А.А., Войтову Ю.И., Пятовскому П.А., Куличенкову С.А.

Публикации. По материалам диссертации опубликована 81 печатная работа, в том числе 31 статья в российских, рекомендованных ВАК, и зарубежных журналах, 6 патентов, 1 международная (Patent Cooperation Treaty) заявка на патент, 5 статей в сборниках трудов конференций, 38 тезисов докладов на научных конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 255 страницах машинописного текста, включает 77 рисунков, 35 таблиц. Список используемой литературы включает 330 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко обоснована актуальность работы, сформулирована цель, показаны научная новизна и практическая значимость работы, обозначены основные этапы исследования.

В **главе 1** приведены характеристики используемых в работе исходных веществ, методик экспериментов и анализа.

ГЛАВА 2. АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ МЕЖФАЗНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОТ В СИСТЕМАХ С БИНАРНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

Закономерности распределения веществ в системах с бинарными экстрагентами принципиально отличаются от закономерностей известных ранее трех классов экстракционных процессов, поэтому был предложен новый (четвертый) класс экстракционных процессов – бинарная экстракция [1]. Ранее был проведен большой цикл исследований бинарной экстракции солей металлов, простых и металлосодержащих кислот [1–4].

Экстракция слабых (в основном, органических) кислот представляет интерес в связи с возможным её применением для процессов разделения и очистки и до наших работ практически не была изучена. Поскольку экстракционная способность бинарных экстрагентов зависит от их состава, проведено исследование экстракции сильных (в основном, минеральных) кислот бинарными экстрагентами на основе фосфор- и серосодержащих органических кислот, которые по отношению к минеральным кислотам были исследованы недостаточно. Представляло интерес сопоставление основных закономерностей межфазного распределения сильных и слабых кислот в этих системах.

Для изучения количественного описания веществ в системах «жидкость–жидкость» необходимо знание состояния их в водных растворах (неидеальности) [5], в органической фазе и определение констант экстракционного распределения. Состояние сильных (минеральных) кислот и слабых (органических) кислот в водных растворах существенно отличается. Так, сильные кислоты (H_mB) в водных растворах характеризуются процессом полной диссоциации на протон и анионы с большими значениями энергии гидратации. Имеющаяся в растворе неидеальность учитывается изменением значений коэффициентов активности (обычно среднеионных $\gamma_{\pm}$). Эти изменения определяются экспериментально с использованием различных физико-химических методов или рассчитываются с помощью уравнения Дебая–Хюккеля. При этом коэффициенты активности зависят как от природы сильных кислот, так и от их концентрации в водных растворах вследствие увеличения электростатических взаимодействий ионов и уменьшения активности воды с ростом концентрации кислот. Для расчета коэффициентов активности в смеси электролитов обычно используют правило Харнеда. Следует отметить, что при изучении систем «жидкость–жидкость» или «жидкость–твердое» обычно коэффициенты активности экспериментально не определяют, а используют известные справочные данные или эксперименты проводят в условиях постоянства активности воды и ионной силы раствора.

Неидеальность слабых кислот (H_mX) в водных растворах описывается реакцией кислотной диссоциации:

$$H_mX \Leftrightarrow mH^+ + X^{m-} \qquad (1)$$

с константой диссоциации кислоты K_a:

$$K_a = \frac{C_{X^{m-}} a_{H^+}^m}{C_{H_mX}} \cdot \frac{\gamma_{X^{m-}}}{\gamma_{H_mX}} \qquad (2)$$

Обычно определяются и используются значения концентрационных констант диссоциации $\overline{K}_a = K_a \frac{\gamma_{X^{m-}}}{\gamma_{H_mX}}$, которые для каждой из кислот зависят от состава водного раствора, в частности, от активности воды.

Кроме процесса диссоциации в водных растворах возможна самоассоциация слабых кислот, например, образование димеров H_2X_2.

Для описания состояния слабых кислот в водных растворах в принципе может быть использована любая форма – недиссоциированная молекула HX, диссоциированная или ассоциированные формы.

Поскольку значения K_a обычно малы (10^{-3}–10^{-5}), а процессы самоассоциации, если и проявляются, то только при высоких концентрациях кислот, значения C_{H_mX} приблизительно равны аналитическим концентрациям $C^0_{H_mX}$ в водном растворе, которые могут быть использованы для количественного описания межфазных равновесий.

Так, на рис. 1 приведены для сравнения расчетные зависимости $C_{HX(o)}$ от аналитической концентрации кислоты в водной фазе $C^0_{HX}=C_{HX(в)}+C_{X^-(в)}$ (для упрощения здесь и далее рассматриваем одноосновную кислоту). Расчеты выполнены для случая отсутствия диссоциации HX в водной фазе (кривая 6), а также для значений K_a = 10^{-1}–10^{-5} (кривые 1–5). Как видно, расчетные зависимости $C_{HX(o)}$ от аналитической концентрации HX в водной фазе практически совпадают при значениях $K_a \leq 10^{-3}$ (кривые 3–6). При значении $K_a = 10^{-2}$ ошибка при использовании аналитической концентрации вместо концентрации молекулярной формы составляет около 5%. Таким образом, при описании неидеальности в водном растворе слабой кислоты процесс диссоциации HX можно не учитывать. С другой стороны, использование для описания анионной формы кислоты также нецелесообразно, поскольку значения K_a существенно зависят от активности воды.

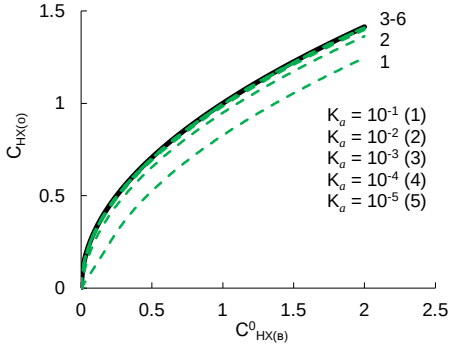

Рисунок 1 – Расчетные зависимости $C_{HX(o)}$ от аналитической концентрации кислоты в водной фазе при $\bar{K}_{HX}$ = 1, $C_{R_4NA(o)}$ = 1 для различных значений K_a (1–5) и в отсутствие диссоциации (6)

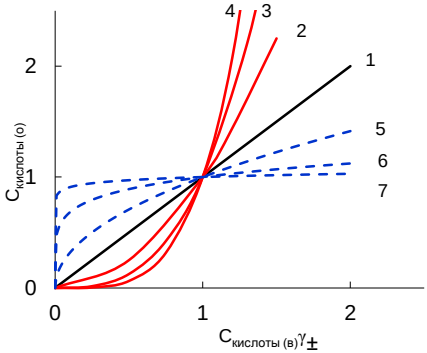

Рисунок 2 – Расчетные изотермы распределения сильной кислоты при бинарной экстракции H_mB ($\bar{K}_{H_mB}$ = 1, $C_{R_4NA(o)}$= 1, m = 1, 2, 3,…) (1) и экстракции нейтральными экстрагентами HB (2), H_2B (3), H_3B (4) ($\bar{K}_{H_mB}$ = 1, $C_{L(o)}$ = 1) [3], а также слабой кислоты при бинарной экстракции H_mX ($\bar{K}_{H_mX}$ = 1, $C_{R_4NA(o)}$ = 1, m = 1 (5), 2 (6), 3 (7))

Таким образом, при анализе закономерностей межфазного распределения состояние сильных кислот в водной фазе можно рассматривать по классификации А.М. Розена [5] как «электролит», слабых кислот – как «неэлектролит».

Проведен анализ основных закономерностей межфазного распределения слабых кислот в сравнении с распределением сильных кислот в системах с бинарными экстрагентами (на примере бинарных экстрагентов на основе ЧАО). Бинарную экстракцию m-основной слабой кислоты H_mX, присутствующей в водных растворах преимущественно в виде недиссоциированной формы, можно представить в общем виде следующим уравнением:

$$H_mX_{(в)}+mR_4NA_{(о)} \Leftrightarrow (R_4N)_mX_{(о)}+mHA_{(о)}, \qquad (3)$$

где НА – органическая кислота;

с концентрационной константой экстракции:

$$\bar{K}_{H_mX}=\frac{C_{(R_4N)_mX(о)}\cdot C^m_{HA(о)}}{C^m_{R_4NA(о)}\cdot C_{H_mX(в)}} \qquad (4)$$

Уравнение изотермы бинарной экстракции слабой кислоты в условиях постоянства коэффициентов активности компонентов в водной и органической фазах имеет вид:

$$C_{H_mX(о)}=\bar{K}^{1/(m+1)}_{H_mX}\cdot C^{m/(m+1)}_{R_4NA(о)}\cdot C^{1/(m+1)}_{H_mX(в)} \qquad (5)$$

На рис. 2 представлены расчетные изотермы экстракции, которые можно охарактеризовать согласно классификации Розена А.М. [5] следующим образом: кривая 1 соответствует экстракции сильной кислоты бинарным экстрагентом (система «электролит»–«электролит» в водной и органической фазах соответственно), аналогичный вид при экстракции слабой кислоты нейтральным экстрагентом («неэлектролит»–«неэлектролит»), кривые 2–4 соответствуют экстракции сильной кислоты нейтральным экстрагентом («электролит»–«неэлектролит»), кривые 5–7 – экстракции слабой кислоты бинарным экстрагентом («неэлектролит»–«электролит»). Изотермы экстракции слабой m-основной кислоты при $C_{R_4NA(о)}$ = const (кривые 5–7) имеют вид экспоненциальных кривых и в отличие от бинарной экстракции сильных кислот (кривая 1), а также экстракции сильных кислот нейтральными экстрагентами (кривые 2–4), с уменьшением концентрации слабой кислоты в водной фазе наблюдается увеличение коэффициентов распределения (D_{HX}) слабой кислоты. Это может иметь практическое значение, например, при извлечении слабых кислот бинарными экстрагентами из разбавленных водных растворов.

В условиях стехиометрии суммарных концентраций протонов ($C_{HX(в)}+C_{H^+(в)}$) и анионов X^- ($C_{HX(в)}+C_{X^-(в)}$) в водных растворах (отсутствие высаливателей) и в органической фазе ($C_{R_4NA(о)} = C_{HA(о)}$) зависимость D_{HX} от концентрации экстрагента можно рассчитать по уравнению:

$$\lg\frac{D^2_{HX}}{1+D_{HX}}=\lg\bar{K}_{HX}-\lg C_{HX(исх)}+\lg C_{R_4NA(о)} \qquad (6)$$

На рис. 3 приведена расчетная логарифмическая зависимость коэффициентов распределения слабых и сильных кислот от концентрации бинарного экстрагента. Как видно из рис. 3, в отличие от прямолинейной зависимости для сильных кислот (кривая 4) зависимость для слабых кислот (кривые 1–3) имеет криволинейный характер с $tg\alpha = 1$ в области $D_{HX} >> 1$ и $tg\alpha = 0.5$ в области $D_{HX} << 1$ в соответствии с уравнением (6). Кроме того, коэффициенты распределения НХ зависят также от величины $C_{HX(исх)}$, при увеличении которой значения D_{HX} уменьшаются (кривые 2, 3).

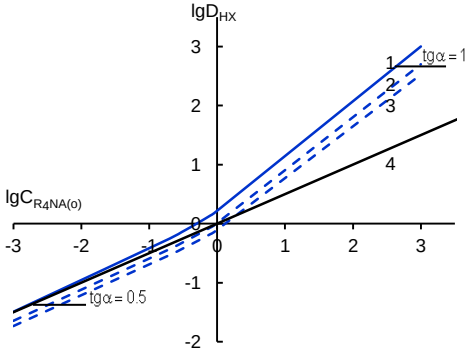

Рисунок 3 – Зависимости коэффициентов распределения слабой ($\bar{K}_{HX}$ = 1, $C_{HX(исх)}$ = 1 (1), 2 (2), 3 (3)) и сильной кислот ($\bar{K}_{HB}$ = 1) (4) от концентрации бинарного экстрагента

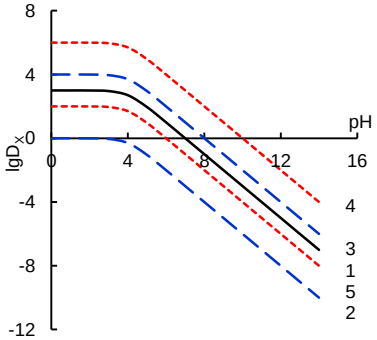

Рисунок 4 – Зависимости коэффициентов распределения слабой кислоты от значений pH водной фазы в системах с бинарным экстрагентом: $\bar{K}_{HX}=10^3$, $K_a=10^{-4}$; $C_{R_4NA(o)}$: 0.001 (2); 1 (1, 4, 5); 10 (3). $C_{HA(o)}$: 0.001 (4); 1 (1–3); 10 (5)

Равновесие слабых кислот в системах с бинарными экстрагентами в условиях нестехиометрии в водной фазе (высаливание, изменение значений pH) и в органической фазе (избыток одного из экстрагируемых соединений) описывается коэффициентами распределения анионов или протонов. Наибольший интерес представляют закономерности распределения анионов X^- (в виде HX и X^- для водной фазы):

$$D_X=\frac{C_{R_4NX(o)}}{C_{HX(в)}+C_{X^-(в)}}=\bar{K}_{HX}\frac{C_{R_4NA(o)}\cdot a_{H^+}}{C_{HA(o)}\left(a_{H^+}+K_a\right)} \qquad (7)$$

При постоянном составе органической фазы коэффициенты распределения D_X зависят от a_{H^+} следующим образом:

$$\lg D_X=\lg\bar{K}_{HX}-\lg C_{HA(o)}+\lg C_{R_4NA(o)}-\lg\left(a_{H^+}+K_a\right)-pH \qquad (8)$$

В условиях $a_{H^+} \gg K_a$ получаем $\lg D_X=\lg\bar{K}_{HX}\cdot\frac{C_{R_4NA(o)}}{C_{HA(o)}}$ (9)

В щелочной области при $a_{H^+} \ll K_a$ имеем $\lg D_X=\lg\frac{\bar{K}_{HX}\cdot C_{R_4NA(o)}}{K_a\cdot C_{HA(o)}}-pH$ (10)

Уравнение (8) отличается от аналогичной зависимости для случая бинарной экстракции сильных кислот на слагаемое $\lg\left(a_{H^+}+K_a\right)$, что обуславливает наличие перегиба на зависимости коэффициентов распределения слабой кислоты от значений pH водной фазы (рис. 4).

На рис. 4 приведены расчетные зависимости $\lg D_X$ от кислотности водной фазы для различных условий. Из уравнения (8) также следует заключение о влиянии концентрации бинарного экстрагента при $C_{HA(o)}$ = const (рис. 4, кривые 1–3) и кислоты $HA_{(o)}$ при $C_{R_4NA(o)}$ = const (рис. 4, кривые 1, 4, 5) на коэффициенты распределения D_X. Также было установлено, что уменьшение K_a слабой кислоты приводит к смещению зависимостей $\lg D_X$ от pH в область более высоких значений pH. Следует отметить, что добавление в систему избытка органической кислоты, на основе которой получен бинарный экстрагент, приводит к снижению коэффициентов распределения D_X, что может быть использовано при реэкстракции.

При экстракции слабых кислот бинарными экстрагентами на межфазное распределение существенное влияние могут оказывать дополнительные взаимодей-

ствия между двумя экстрагируемыми соединениями. Образующаяся в процессе экстракции органическая кислота HA, обладая протонодонорными свойствами, может образовывать Н-связи с анионом X^-, имеющим электронодонорные свойства. Образование Н-связей наиболее характерно для кислородсодержащих HA и HX.

В случае образования прочной Н-связи экстракционное равновесие описывается уравнением:

$$HX_{(в)}+R_4NA_{(о)} \Leftrightarrow R_4NX{\cdot}HA_{(о)} \qquad (11)$$

$$\bar{K}_{HX}=\frac{C_{R_4NX\cdot HA(o)}}{C_{HX(в)}\cdot C_{R_4NA(o)}} \qquad (12)$$

Изотерма распределения слабой кислоты описывается выражением:

$$C_{HX(o)}=\bar{K}_{HX}\cdot C_{R_4NA(o)}\cdot C_{HX(в)}, \qquad (13)$$

из которого видно, что при $C_{R_4NA(o)}$ = const изотерма экстракции слабой кислоты прямолинейна, как и в случае бинарной экстракции сильных кислот [3] и углы наклона зависимостей $C_{HX(o)}$ от $C_{HX(в)}$ определяются величинами констант экстракции $\bar{K}_{HX}$.

Зависимость коэффициентов распределения от концентрации экстрагента прямолинейна с tgα = 1 и имеет вид:

$$lgD_{HX}=lg\bar{K}_{HX} + lgC_{R_4NA(o)} \qquad (14)$$

Если аналитические концентрации протонов и анионов X^- в водной фазе не одинаковы, то коэффициенты распределения D_X и D_H также не равны. Например, распределение анионов (в составе HX и в анионной форме X^- в водной фазе) описывается уравнением:

$$D_X=\frac{C_{HX(o)}}{C_{HX(в)}+C_{X^-(в)}}=\bar{K}_{HX}\frac{C_{R_4NA(o)}\cdot a_{H^+}}{a_{H^+}+K_a} \qquad (15)$$

при условии, что анионная форма кислоты X^- в органическую фазу не распределяется).

Из уравнения (15) вытекает, что при $a_{H^+} \gg K_a$

$$lgD_X=lg\bar{K}_{HX} + lgC_{R_4NA(o)}, \qquad (16)$$

что соответствует распределению HX (уравнение 14).

При $a_{H^+} \ll K_a$ получаем

$$lgD_X=lg\bar{K}_{HX} - lgK_a + lgC_{R_4NA(o)} - pH \qquad (17)$$

Таким образом, проведенный анализ основных закономерностей межфазного распределения слабых кислот в системах с бинарными экстрагентами показал существенные отличия экстракционных зависимостей для слабых кислот по сравнению с сильными кислотами в этих системах, а также по сравнению со слабыми кислотами в системах с нейтральными экстрагентами при изменении состава водной и органической фаз.

Приведенные теоретические зависимости были подтверждены экспериментальными данными. Так, были получены изотермы экстракции монокарбоновых кислот (муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, молочной и хлоруксусной) растворами диалкилфосфата, диалкилдитиофосфата и динонилнафталинсульфоната триоктилметиламмония, характер которых свидетельствует о протекании процесса экстракции с образованием двух экстрагируемых соединений ($R_4NX_{(o)}$ и $HA_{(o)}$) (уравнение 3) и одного экстрагируемого соединения $R_4NX{\cdot}HA_{(o)}$ (уравнение 11), находяще-

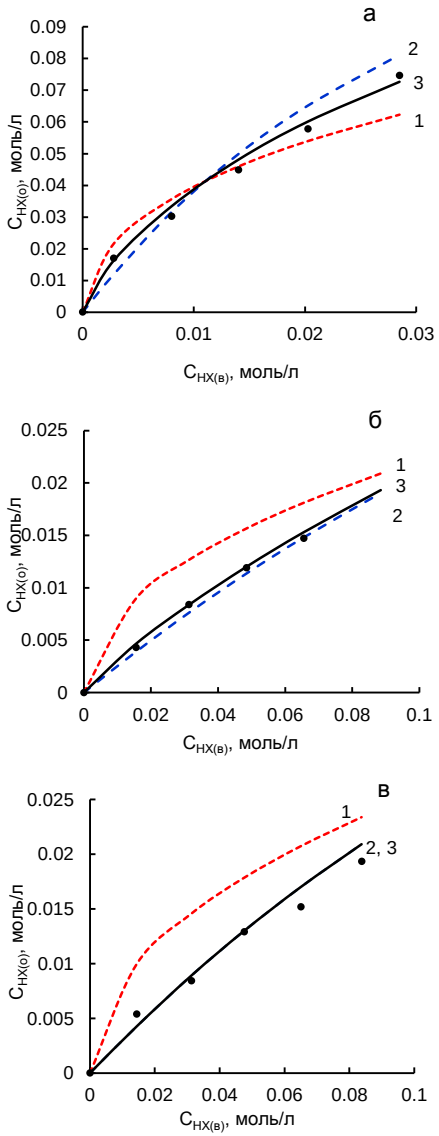

Рисунок 5 – Расчетные (1–3) и экспериментальные (•) изотермы экстракции уксусной кислоты диалкилфосфатом (а), диалкилдитиофосфатом (б) и динонилнафталинсульфонатом триоктилметиламмония. Кривые 1, 2 рассчитаны для случая образования в органической фазе R_4NX (уравнение 5) и $R_4NX{\cdot}HA$ (уравнение 13) соответственно. Кривая 3 соответствует экстракции уксусной кислоты в виде R_4NX и $R_4NX{\cdot}HA$

гося в равновесии с $R_4NA{\cdot}HX_{(o)}$, что было подтверждено применением физико-химических методов анализа. На примере экстракции уксусной кислоты солями триоктилметиламмония (рис. 5) показано, что предложенные механизмы экстракции слабых кислот достаточно хорошо описывают экстракцию монокарбоновых кислот бинарными экстрагентами в области их низких исходных концентраций. По мере увеличения силы органической кислоты, входящей в состав бинарного экстрагента, экстрагируемость монокарбоновых кислот уменьшается и преобладающим является механизм присоединения с образованием в органической фазе экстрагируемого соединения состава $R_4NA{\cdot}HX$.

Установлены зависимости коэффициента распределения монокарбоновых кислот в системах с бинарными экстрагентами различного состава от состава водной и органической фаз. В частности, получены зависимости коэффициентов распределения ряда монокарбоновых кислот от равновесной концентрации бинарных экстрагентов различного состава, которые имеют прямолинейный характер с тангенсом угла наклона, близким к 0.5, в изученном диапазоне концентраций R_4NA, как и теоретические зависимости, рассчитанные в соответствии с уравнением (6).

Исследована экстракция уксусной и пропионовой кислот диалкилфосфатом, диалкилдитиофосфатом и динонилнафталинсульфонатом ЧАО при различных значениях pH водной фазы. Характер экспериментальных зависимостей экстракции монокарбоновых кислот бинарными экстрагентами различного состава от значений pH водной фазы соответствует теоретическим зависимостям $\lg D_X$ от pH (уравнения (6), (15)), в области pH 2–4 коэффициенты распределения меняются незначительно, при дальнейшем увеличении значений pH наблюдается снижение коэффициентов распределения монокарбоновых кислот.

Анализ межфазного распределения монокарбоновых кислот в системах с солями аминов или четвертичных аммониевых оснований и органических кислот с широким диапазоном констант кислотной диссоциации (pK_a = 1.5–10) позволяет выбрать экстракционные системы для решения практических задач их извлечения и разделения. Так, например, бинарные экстрагенты на основе каприловой кислоты, п-трет-бутилфенола могут быть перспективны для суммарного извлечения монокарбоновых кислот. Для их разделения наиболее эффективны бинарные экстрагенты на основе диалкилфосфорной, диалкилдитиофосфорной, диалкилдитиофосфиновой кислот, а также динонилнафталинсульфокислоты.

На основе полученных экспериментальных данных рассчитаны коэффициенты разделения (β) монокарбоновых кислот в системах с различными экстрагентами. В табл. 1 приведены расчетные коэффициенты разделения монокарбоновых кислот в системе с 0.1 М раствором динонилнафталинсульфоната триоктилметиламмония в толуоле ($C_{HX(исх)}$= 0.1 моль/л).

Таблица 1 – Коэффициенты разделения монокарбоновых кислот в системе с бинарным экстрагентом на основе динонилнафталинсульфокислоты

Кислота	D_{HX}	$\beta_{HX/уксусная}$	$\beta_{HX/пропионовая}$	$\beta_{HX/масляная}$	$\beta_{HX/хлоруксусная}$
уксусная	0.23	–			
пропионовая	0.72	3.13	–		
масляная	2.28	9.91	3.17	–	
хлоруксусная	1.09	4.74	1.51	2.09	–
молочная	0.09	2.56	8.00	25.33	13.11

Данные табл. 1 показывают возможность разделения монокарбоновых кислот при использовании бинарных экстрагентов на основе сильных органических кислот.

Таким образом, были разработаны физико-химические основы процесса бинарной экстракции для систем «жидкость–жидкость» типа «неэлектролит» (в водной фазе) – «электролит» (в органической фазе). Установлены закономерности межфазного распределения веществ на примере экстракции монокарбоновых кислот солями четвертичных аммониевых оснований и органических кислот с широким диапазоном констант кислотной диссоциации.

ГЛАВА 3. БИНАРНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ СОЛЕЙ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Экстракционные методы с использованием катионообменных (фосфорсодержащих органических кислот) [6, 7] и анионообменных (минеральных солей ЧАО) [8] экстрагентов широко используются в технологии редких металлов. Применение бинарной экстракции позволяет использовать свойства исходных катионообменных экстрагентов, например, эффективность разделения, а также особенности распределения в системах с бинарными экстрагентами, в частности, легкость реэкстракции, что было показано на системах с диалкилфосфатом ЧАО [11]. Алкильные производные фосфиновой кислоты, такие как диалкилфосфиновые, диалкилмонотиофосфиновые и диалкилдитиофосфиновые используются в качестве экстрагентов для извлечения и разделения редкоземельных и сопутствующих металлов из кислых растворов [7].

3.1. Бинарная экстракция РЗМ из галогенидных растворов

Проведено исследование межфазного распределения солей РЗМ в системах с бинарными экстрагентами различного состава.

Получены экспериментальные данные по бинарной экстракции РЗМ из хлоридных и бромидных растворов бинарными экстрагентами на основе производных фосфиновых кислот и триоктилметиламмония. Изотермы экстракции некоторых хлоридов РЗМ в системе с ди(2,4,4-триметилпентил)фосфинатом триоктилметиламмония представлены на рис. 6.

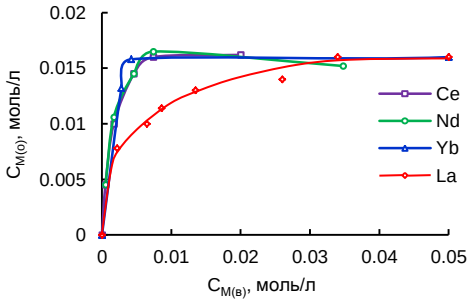

Рисунок 6 – Изотермы экстракции хлоридов РЗМ из индивидуальных растворов (2 М NaCl) растворами диалкилфосфината триоктилметиламмония в толуоле, $C_{R_4NA(исх)}$= 0.05 моль/л

Данные, представленные на рис. 6, показывают, что при насыщении отношение концентрации металлов в органической фазе к исходной концентрации бинарного экстрагента близко к 1:3, что свидетельствует об образовании экстрагируемых соединений состава LnA_3 и согласуется с литературными данными по экстракции РЗМ диалкилфосфатами ЧАО [11].

Распределение галогенидных солей лантаноидов в системе с бинарным экстрагентом в общем виде без учета возможных взаимодействий компонентов в органической фазе описывается уравнением:

$$Ln^{3+}_{(в)} + 3B^{-}_{(в)} + 3R_4NA_{(o)} \leftrightarrow LnA_{3(o)} + 3R_4NB_{(o)} \qquad (18)$$

Выражение для эффективной константы экстракции имеет вид:

$$\overline{K}_{LnB_3} = \frac{C_{Ln_{(o)}} \cdot C^3_{R_4NB_{(o)}}}{C_{Ln_{(в)}} \cdot C^3_{B^-_{(в)}} \cdot C^3_{R_4NA_{(o)}} \cdot \gamma^4_{\pm(в)}} \qquad (19)$$

Согласно уравнению (19) были рассчитаны эффективные константы бинарной экстракции исследованных солей РЗМ, значения которых представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Экспериментальные и расчетные значения констант бинарной экстракции хлоридов РЗМ и бромида лантана (P = 0.95, n = 7)

Соль	$LaCl_3$	$CeCl_3$	$NdCl_3$	$YbCl_3$	$LaBr_3$
$\overline{K}^{эксп}_{LaB_3}$	$3.20 \cdot 10^{-3}$±0.11	0.34±0.09	0.36±0.13	4.46±0.21	0.23±0.14
$\overline{K}^{расч}_{LaB_3}$	$2.14 \cdot 10^{-3}$	–	–	–	0.21

Ранее нами была разработана математическая модель количественного описания межфазного распределения металлов в системах с бинарными экстрагентами через физико-химические константы исходных систем с индивидуальными ионообменными экстрагентами, которая адекватно описывает экспериментальные данные [1, 4].

Константа бинарной экстракции металлов через константы более простых процессов выражается уравнением:

$$K_{M_mB_n} = \frac{K^{mn}_{HA} \cdot K^{m}_{M-H} \cdot K^{n}_{B-OH}}{K^{mn}_{a} \cdot K^{mn}_{A-OH}}, \qquad (20)$$

где K_{HA} и K_a – константы распределения и диссоциации органической кислоты, K_{M-H} – константа обмена металл–водород, K_{B-OH} и K_{A-OH} – константы обмена анио-

нов минеральной и органической кислот с гидроксид–ионом в системах с исходными анионообменными экстрагентами.

Используя предложенную модель, рассчитаны константы экстракции хлорида и бромида лантана диалкилфосфинатом триоктилметиламмония. Эффективная константа бинарной экстракции $\overline{K}_{LaB_3}$ может быть выражена через константы $\overline{K}_{HB}$ и $\overline{K}_{La-H}$ следующим уравнением:

$$\overline{K}_{LaB_3} = \overline{K}^3_{HB} \cdot \overline{K}_{La-H} \qquad (21)$$

Значения эффективных констант катионообменной экстракции лантана рассчитаны с использованием полученных данных по экстракции хлорида и бромида лантана диалкилфосфиновой кислотой из водных растворов при pH~4.0 (уксусно-ацетатный буфер). Согласно уравнению:

$$\overline{K}_{La-H} = \frac{C_{LaA_3(o)} \cdot a^3_{H^+(в)}}{C_{La^{3+}(в)} \cdot C^3_{HA(o)} \cdot \gamma^3_{\pm(в)}} \qquad (22)$$

значения логарифмов констант $\overline{K}_{La-H}$ составили -8.25 ± 0.64 и -8.96 ± 0.49 (P = 0.95, n = 8) для бромида и хлорида лантана соответственно.

Для расчета $\overline{K}_{LaB_3}$ использовали также константы бинарной экстракции соответствующих минеральных кислот. Экспериментальные и расчетные значения констант бинарной экстракции солей лантана, полученные с использованием уравнений (19) и (21) соответственно, приведены в табл. 2.

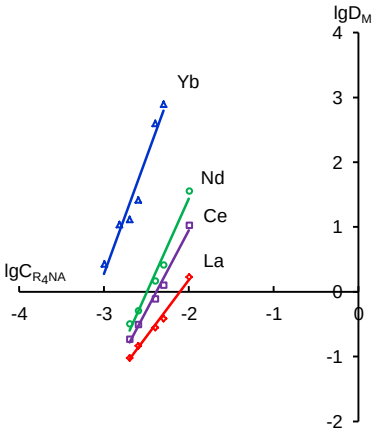

Рисунок 7 – Зависимость коэффициентов распределения хлоридов РЗМ от концентрации диалкилфосфината триоктилметиламмония в толуоле

Таким образом, константы $\overline{K}_{LaB_3}$, рассчитанные с использованием физико-химических констант исходных систем, удовлетворительно описывают бинарную экстракцию хлорида и бромида лантана.

Анализ уравнения (20) показывает, что при использовании одного и того же экстрагента константа $K_{M_mB_n}$, а, следовательно, и порядок извлечения солей с одноименными анионами определяется величиной констант обмена $K_{M\text{-}H}$. Как видно из данных табл. 2, экстрагируемость хлоридов РЗМ увеличивается в ряду: La < Ce < Nd < Yb, что соответствует катионообменному ряду для исходной системы с диалкилфосфиновой кислотой [7]. Преимущественная экстракция более тяжелых лантаноидов, установленная по данным изотерм экстракции (рис. 6), подтверждается результатами экстракции металлов в зависимости от концентрации бинарного экстрагента (рис. 7).

Кроме того, при экстракции солей одного и того же металла с различными анионами экстрагируемость определяется значениями K_{B-OH}. Так, установлено существенное увеличение коэффициентов распределения лантана при переходе от

хлорид-ионов к бромид-ионам, что соответствует анионообменному экстракционному ряду для солей ЧАО [8].

Полученные результаты показывают эффективность процесса бинарной экстракции солей как для разделения катионов, так и анионов. Если в водном растворе присутствует набор катионов металлов и анионов минеральных кислот, то возможно последовательное извлечение солей в соответствии с произведением констант $K^{m}_{M-H} \cdot K^{n}_{B-OH}$ [1]. При этом эффективность разделения катионов или анионов существенно увеличится вследствие одновременного влияния различий в устойчивости экстрагируемых солей MA_n и $(R_4N)_mB$.

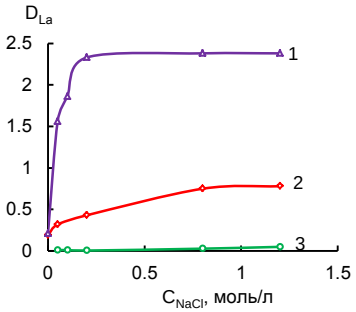

Рисунок 8 – Зависимость экстракции хлорида лантана диалкилфосфинатом (1), диалкилмонотиофосфинатом (2), диалкилдитиофосфинатом (3) триоктилметиламмония от концентрации NaCl, $C_{R_4NA(исх)}$=0.05 моль/л, $C_{LaCl_3(исх)}$=0.02 моль/л

Как видно из уравнения (20), значения коэффициентов распределения металлов при бинарной экстракции солей зависят от концентрации анионов. В этом проявляется одно из основных отличий бинарной экстракции от катионо- и анионообменных процессов. В связи с этим было изучено влияние высаливателя на экстракцию хлорида лантана бинарными экстрагентами на основе производных фосфиновых кислот (рис. 8).

При исследовании влияния состава бинарных экстрагентов установлено, что экстракционная способность бинарных экстрагентов по отношению к хлориду лантана уменьшается в ряду: диалкилфосфинат > диалкилмонотиофосфинат >> диалкилдитиофосфинат триоктилметиламмония.

Рассчитаны коэффициенты разделения лантаноидов (таблица 3).

Таблица 3 – Коэффициенты разделения хлоридов РЗМ в системе с 0.001 моль/л раствором диалкилфосфината триоктилметиламмония в толуоле

Металл	Ln/La	Ln/Ce	Ln/Nd	Ln/Eu	Ln/Gd	Ln/Dy	Ln/Er
Ce	1.10	1.00	4.31	1.14	1.36	1.22	2.82
Nd	1.10	4.31	3.63	1.39	1.66		
Eu	5.30	3.63	4.94				
Gd	4.46	4.94	6.00				
Dy	6.08	6.00	19.94	3.93	4.67	3.43	
Er	7.38	19.94					
Yb	20.84						

Была исследована реэкстракция лантана в системе с диалкилфосфинатом триоктилметиламмония слабыми растворами серной кислоты при равном соотношении водной и органической фаз. Установлено, что за 1 контакт реэкстрагируется около 80% от исходной концентрации металла в органической фазе, что объясняется образования термодинамически устойчивой ионной пары бинарного экстрагента в органической фазе [1].

3.2. Бинарная экстракция РЗМ, урана (VI) и тория (IV) из нитратных растворов

Получены изотермы экстракции РЗМ из водных растворов их солей (из индивидуальных и при совместном присутствии солей металлов) (рис. 9). Анализ изотерм экстракции нитратов La и Yb (рис. 9б) показывает, что они имеют два харак-

терных плато при отношениях концентрации металла в органической фазе к исходной концентрации бинарного экстрагента, равных 1:2 и 1:1. Сложный характер полученных изотерм экстракции указывает на отличие систем с нитратами РЗМ от систем с хлоридами и бромидами. Очевидно, в системе с нитратами возможно образование экстрагируемых комплексов со смешанными анионами, содержащими анионы NO_3^-, ввиду их меньшей энергии гидратации по сравнению с Cl^- и Br^-.

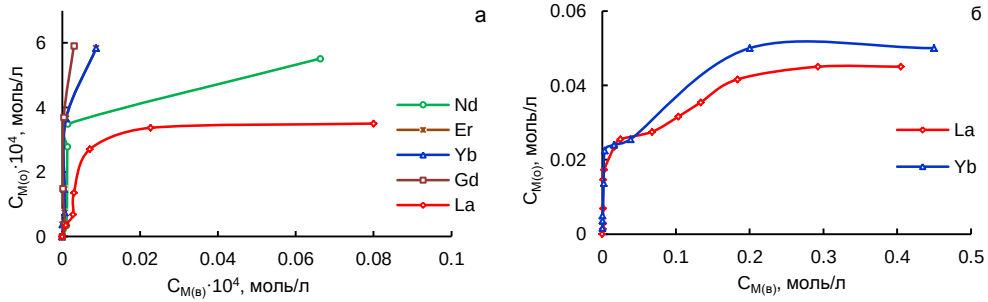

Рисунок 9 – Изотермы экстракции нитратов РЗМ при совместном присутствии (а) и из индивидуальных водных растворов (б) диалкилфосфинатом триоктилметиламмония в толуоле, $C_{R_4NA(исх)}$, моль/л: 0.016 (а), 0.05 (б)

Бинарная экстракция РЗМ из нитратных растворов с учетом образования в органической фазе нескольких экстрагируемых соединений может быть описана уравнениями:

$$2Ln^{3+}_{(в)} + 6NO^-_{3(в)} + 2R_4NA_{(o)} \leftrightarrow R_4NLn(NO_3)_3A_{(o)} + Ln(NO_3)_2A_{(o)} + R_4NNO_{3(o)} \quad (23)$$

$$2Ln^{3+}_{(в)} + 6NO^-_{3(в)} + 2R_4NA_{(o)} \leftrightarrow (R_4N)_2Ln(NO_3)_{5(o)} + Ln(NO_3)A_{2(o)} \quad (24)$$

$$Ln^{3+}_{(в)} + 3NO^-_{3(в)} + 2R_4NA_{(o)} \leftrightarrow Ln(NO_3)A_{2(o)} + 2R_4NNO_{3(o)} \quad (25)$$

$$Ln^{3+}_{(в)} + 3NO^-_{3(в)} + 2R_4NA_{(o)} \leftrightarrow (R_4N)_2Ln(NO_3)_3A_{2(o)} \quad (26)$$

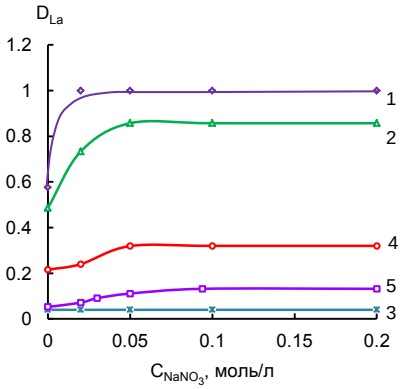

Рисунок 10 – Зависимость экстракции нитрата лантана от концентрации $NaNO_3$ в системе с диалкилфосфинатом (1), диалкилмонотиофосфинатом (2), диалкилдитиофосфинатом (3), нитратом (4) триоктилметиламмония и диалкилфосфиновой кислотой (pH~4.0) (5) в толуоле

В соответствии с уравнениями (23), (24) соотношение $C_{M(o)} : C_{R_4NA(исх)}$ составляет 1:1; для процессов (25), (26) это соотношение равно 1:2. Следует отметить, что экстрагируемые соединения различного состава находятся в равновесии. Наличие различных экстрагируемых форм и их соотношение в органической фазе определяются их термодинамической устойчивостью. Анализ изотерм экстракции в совокупности с результатами математической оценки экстракционных равновесий показал, что наиболее вероятным механизмом бинарной экстракции солей РЗМ из нитратных растворов является уравнение (23).

Для подтверждения влияния высаливателя было изучено межфазное распределение $La(NO_3)_3$ в системах с бинарными экстрагентами в сравнении с нитратом триоктилметилам-

мония и диалкилфосфиновой кислотой (рис. 10) в зависимости от концентрации $NaNO_3$. Как видно из рис. 10, экстракция лантана повышается при увеличении концентрации нитрат-иона во всех изученных экстракционных системах.

Экстракционная способность бинарных экстрагентов (рис. 10, кривые 1–3) уменьшается в ряду диалкилфосфинат > диалкилмонотиофосфинат > диалкилдитиофосфинат ЧАО. При экстракции бинарными экстрагентами на основе изученных кислородсодержащих кислот (рис. 10, кривые 1, 2) наблюдается синергетический эффект, и коэффициенты распределения лантана значительно выше значений D_{La}, полученных при экстракции диалкилфосфиновой кислотой и нитратом ЧАО (рис. 10, кривые 4, 5).

Определены коэффициенты разделения ряда лантаноидов, значения которых приведены в таблице 4, что указывает на возможность разделения РЗМ при использовании бинарных экстрагентов на основе диалкилфосфиновой кислоты.

Таблица 4 – Коэффициенты разделения нитратов РЗМ в системе с 0.005 моль/л раствором диалкилфосфината триоктилметиламмония в толуоле

Металл	Ln/La	Ln/Nd	Ln/Sm	Ln/Eu	Ln/Gd	Ln/Dy	Ln/Ho	Ln/Er
Nd	3.2							
Sm	6.5	2.0			1.0			
Eu	14.7	4.5	2.3		2.3	1.0	1.4	
Gd	6.3	2.0						
Dy	11.5	3.6	1.8		1.8		1.1	
Ho	10.4	3.2	1.6		1.6			
Er	11.4	3.5	1.8		1.8		1.1	
Yb	33.2	10.2	5.1	2.3	5.2	2.9	3.2	2.9

Исследование реэкстракции нитратов РЗМ показало, что при использовании 0.05 М раствора серной кислоты достигается эффективная реэкстракция (~85%) РЗМ за один контакт.

Помимо извлечения и разделения РЗМ, актуальной является также задача разделения лантаноидов и актиноидов, поскольку часто в природном сырье эти металлы присутствуют совместно. Создание экстрагентов, позволяющих селективно извлекать ценные составляющие реакторного топлива (уран, плутоний, торий) привело к широкому использованию экстракционных процессов в переработке ядерного горючего.

С целью сравнения распределения нитрата уранила в системах с бинарным экстрагентом и исходными ионообменными экстрагентами в одинаковых условиях была изучена экстракция $UO_2(NO_3)_2$ из водных растворов без высаливателя растворами нитрата, диалкилфосфината триоктилметиламмония и ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты в толуоле. Рассчитаны эффективные константы экстракции нитрата уранила нитратом триоктилметиламмония ($\lg\overline{K}_{UO_2(NO_3)_2}$ =8.24±0.28) и диалкилфосфиновой кислотой ($\lg\overline{K}_{UO_2(NO_3)_2}$ =1.90±0.56) (P=0.95, n=7).

При экстракции нитрата уранила диалкилфосфинатом триоктилметиламмония из водных растворов без высаливателя было показано, что при насыщении органической фазы $C_{U(o)}$:$C_{R_4NA(исх)}$=1:2, поэтому бинарная экстракция соли $UO_2(NO_3)_2$ из нейтральных водных растворов может быть представлена уравнениями:

$$UO_{2(в)}^{2+} + 2NO_{3(в)}^{-} + 2R_4NA_{(о)} \leftrightarrow UO_2A_{2(о)} + 2R_4NNO_{3(о)} \quad (27)$$

$$\overline{K}_{UO_2(NO_3)_2} = \frac{D_U \cdot C^2_{R_4NNO_3(о)}}{C^2_{NO_3^-(в)} \cdot C^2_{R_4NA(о)} \cdot \gamma^3_{\mp}} \quad (28)$$

По уравнению (28) рассчитана эффективная константа экстракции ($\lg\overline{K}_{UO_2(NO_3)_2}$=9.65±0.65) (*P*=0.95, *n*=7). Сравнение полученных изотерм экстракции $UO(NO_3)_2$ показало, что в системе с бинарным экстрагентом наблюдаются более высокие значения коэффициентов распределения урана по сравнению с D_U в системах с исходными ионообменными экстрагентами.

Исследована бинарная экстракция нитрата уранила из 2 М растворов $NaNO_3$. Для описания изотерм экстракции урана из растворов с добавлением высаливателя в соответствии с полученным в условиях насыщения соотношением $C_{U(о)}$:$C_{R_4NA(исх)}$ =1:1 рассмотрены различные варианты экстракционных равновесий:

$$2UO_{2(в)}^{2+} + 4NO_{3(в)}^{-} + 2R_4NA_{(о)} \leftrightarrow R_4N[UO_2(NO_3)_3]_{(о)} + UO_2A_{2(о)} + R_4NNO_{3(о)} \quad (29)$$

$$2UO_{2(в)}^{2+} + 4NO_{3(в)}^{-} + 2R_4NA_{(о)} \leftrightarrow (R_4N)_2[UO_2(NO_3)_4]_{(о)} + UO_2A_{2(о)} \quad (30)$$

$$UO_{2(в)}^{2+} + 2NO_{3(в)}^{-} + R_4NA_{(о)} \leftrightarrow R_4N[UO_2(NO_3)_2A]_{(о)} \quad (31)$$

Дано описание изотерм экстракции расчетными кривыми, согласно которым уравнения (27) и (29) наиболее достоверно описывают процессы бинарной экстракции нитрата уранила из водных растворов и из растворов с добавлением высаливателя (рис. 11).

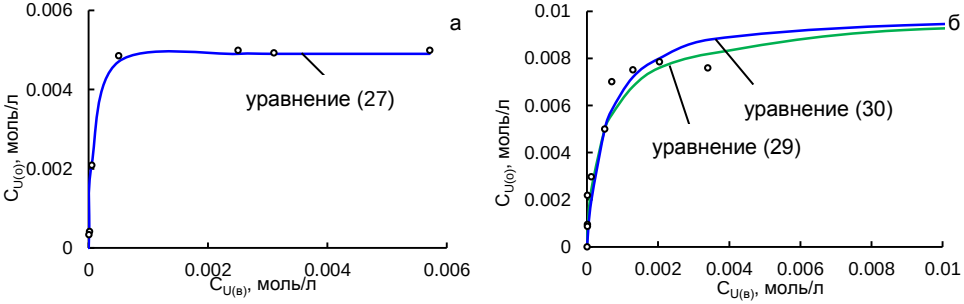

Рисунок 11 – Расчетные изотермы экстракции нитрата уранила 0.01 М раствором диалкилфосфината триоктилметиламмония в толуоле из водных растворов (а) и 2 М растворов $NaNO_3$ (б). Точками обозначены экспериментальные данные

Проведены исследования экстракции РЗМ, урана и тория растворами бинарных экстрагентов с целью определения особенностей распределения этих металлов в условиях использования растворов R_4NA высокой концентрации (≥0.5 моль/л) в толуоле, а также возможностей применения бинарных экстрагентов для разделения лантаноидов и актиноидов.

Получены изотермы экстракции нитратов РЗМ, урана и тория из индивидуальных водных растворов и из растворов в присутствии 0.6 М $La(NO_3)_3$ 0.56 М раствором диалкилфосфината триоктилметиламмония в толуоле (рис. 12). Из рис. 12 следует, что экстрагируемость урана и тория значительно выше, чем лантана и иттербия, то есть диалкилфосфинат триоктилметиламмония может быть использован в качестве экстрагента для разделения урана (тория) и лантаноидов.

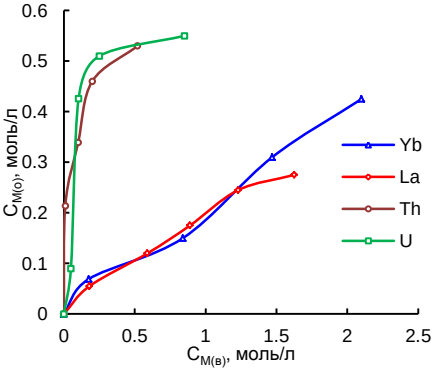

Рисунок 12 – Изотермы экстракции нитратов РЗМ, урана и тория из водных растворов 0.56 М раствором диалкилфосфината триоктилметиламмония в толуоле

Исследована экстракция нитратов уранила и тория при их совместном присутствии из растворов в отсутствие и присутствии нитрата лантана растворами диалкилдитиофосфината триоктилметиламмония в толуоле. Показано, что в присутствии редкоземельных металлов в растворе резко увеличиваются коэффициенты разделения урана и тория.

Рассчитаны коэффициенты разделения урана и тория (табл. 5), которые свидетельствуют о возможности эффективного разделения U и Th при использовании в качестве экстрагента диалкилдитиофосфината триоктилметиламмония.

Таблица 5 – Коэффициенты разделения U и Th в системе с 0.5 М раствором диалкилдитиофосфината триоктилметиламмония в толуоле

$C_{U,Th(исх)}$, М	В отсутствие $La(NO_3)_3$			В присутствии 2 М $La(NO_3)_3$		
	D_U	D_{Th}	$\beta_{U/Th}$	D_U	D_{Th}	$\beta_{U/Th}$
0.175	0.25	0.17	1.47	0.75	0.06	12.5
0.35	0.25	0.19	1.32	0.88	0.04	22.0
1.35	0.26	0.14	1.86	0.42	0.01	42.0
1.90	0.27	0.13	2.08	–	–	–

Таким образом, показаны возможности использования бинарных экстрагентов на основе производных фосфиновых кислот и ЧАО для разделения редкоземельных, а также сопутствующих (U, Th и др.) металлов, которые в ряде случаев обеспечивают более высокую эффективность разделения по сравнению с исходными ионообменными экстрагентами. Полученные данные по экстракции солей РЗМ были использованы для оценки возможностей их разделения на предложенных экстракционных аппаратах (главы 4, 5).

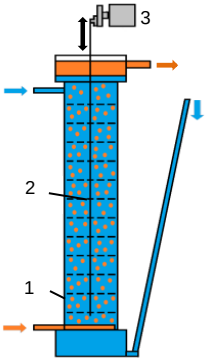

Рисунок 13 – Схема лабораторной установки: 1 – колонка, 2 – шток, 3 – вибропривод

ГЛАВА 4. НОВЫЕ РЕШЕНИЯ В ОБЛАСТИ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

Для разработки перспективных, отвечающих современным требованиям по эффективности, организации и экологической безопасности, экстракционных технологий необходимы новые решения в аппаратурном оформлении процессов экстракционного разделения, а именно разработка новых методов, аппаратов, модернизация существующего оборудования. В **главе 4** представлены разработки аппаратов, обеспечивающих реализацию совмещенных процессов, а также способов, сочетающих преимущества существующих экстракционных методов.

4.1. Колонные мини-экстракторы

Раздел 4.1 посвящен разработке и исследованию колонных мини-экстракторов. Такие аппараты особенно нужны в радиохимической промышленности (переработка отработанного ядерного топлива, разделение редкоземельных металлов и актинидов, дезактивация и хранение отходов и др.) для отработки процессов на «горячих» рабочих системах. За основу разработки мини-экстракторов взяты экстракционные колонны с вибрационным (пульсационным) перемешиванием фаз [12]. Нами разработаны и исследованы два варианта вибрационных мини-экстракторов с низкочастотным и высокочастотным (50 Гц) приводом (рис. 13). Оценку работоспособности и эффективности конструкции проводили на модельной экстракционной системе: керосин – бензойная кислота – вода.

Результаты исследований, проведенных на колонках с низкочастотным приводом, показали, что эффективность аппарата возрастает с увеличением частоты колебаний и уменьшением их амплитуды. Таким образом, наиболее перспективным представляется использование колонных экстракторов с высокочастотным приводом.

Результаты экспериментов на колонках с высокочастотным виброприводом на системе вода – бензойная кислота – керосин приведены в табл. 6.

Таблица 6 – Условия и результаты опытов на вибрационных колонках с высокочастотным приводом. Сплошная фаза – водная. $C_{HX(исх)}$ = 0.015 М

Колонка*	$v_{вод}$, мл/мин	$v_{орг}$, мл/мин	A, мм	$C_{HX(раф)}$, моль/л	n
1	2.4	2.4	2	0.0034	3.4
2	2.4	2.4	2	0.0017	7.8
2	1.8	1.8	2	0.0013	10.5
3	1.5	1.5	2	0.0012	11.5

*1 – $d_{внутр}$ = 9.5 мм. Штанга (d = 3 мм) с 72 усеченными сплошными дисками толщиной 2 мм и d = 7.4 мм. $V_{ап}$ = 45 мл; 2 – $d_{внутр}$ = 8 мм. Штанга (d = 3 мм) с 72 усеченными сплошными дисками толщиной 2 мм и d = 7.4 мм. $V_{ап}$ = 30 мл; 3 – $d_{внутр}$ = 8 мм. Штанга (d = 1 мм) с 96 усеченными сплошными дисками толщиной 0.5 мм и d = 7.4 мм. $V_{ап}$ = 42 мл.

Уменьшение толщины тарелок и зазора между тарелкой и внутренней поверхностью колонки приводит к повышению эффективности аппарата.

Таблица 7 – Экстракция Fe(III) и РЗМ 0.01 М раствором каприлата триоктилметиламмония в декане + 10% гексанола. Сплошная фаза – органическая

№	$v_{вод}$, мл/мин	$v_{орг}$, мл/мин	$C_{Ln(раф)}/C_{Fe(раф)}$
1	1.9	2.1	≈14
2	2.1	1.7	≈32

Таблица 8 – Экстракция Fe(III) и Pd 0.005 М раствором каприлата триоктилметиламмония в декане + 10% гексанола. Сплошная фаза – органическая

Колонка*	$v_{вод}$, мл/мин	$v_{орг}$, мл/мин	$C_{Fe(раф)}/C_{Pd(раф)}$
2	1.7	1.8	315
3	1.7	1.7	573
3	5.7	5.7	447

*См. пояснение к табл. 6.

На разработанном экстракторе были проведены серии экспериментов на системах с бинарными экстрагентами. Результаты экспериментов по экстракции желе-

за и РЗМ (La, Nd, Yb, Y) ($C_{Ln(исх)}/C_{Fe(исх)}$ = 1) из раствора 0.01 М HCl + 1.99 М NaCl (1) или 2 М HCl (2) 0.01 М каприлатом триоктилметиламмония в декане с добавлением 10% гексанола, а также железа и палладия ($C_{Fe(исх)}/C_{Pd(исх)}$ ≈ 1) из 0.01 М раствора HCl 0.005 М каприлатом триоктилметиламмония в декане с добавлением 10% гексанола в вибрационной колонке с высокочастотным приводом (амплитуда вибраций 2 мм) приведены в табл. 7 и 8.

Результаты проведенных исследований показали работоспособность предложенных вибрационных мини-экстракторов, которые при емкости 20–50 мл могут обеспечить эффективность массообмена, соответствующую 3–10 теоретическим ступеням (в зависимости от физико-химических свойств жидкостных систем и механизма процесса экстракции). Для повышения эффективности разделения смесей компонентов целесообразно использовать установки, состоящие из ряда последовательно соединенных колонок.

4.2. Исследование возможностей разделения веществ с использованием аппаратов на основе совмещенных экстракционных процессов

Сравнительно новая технология жидких псевдомембран относится к процессам бесконтактного массообмена между двумя жидкими фазами, которые активно разрабатываются в последнее время как эффективные методы извлечения, разделения и очистки веществ. В этих процессах массообмен происходит между двумя одинаковыми, как правило, водными фазами: вещество переходит из исходного водного раствора в органический растворитель, а из него – во второй водный раствор. Раствор экстрагента, являющийся обменной (или транспортной) средой, остается в системе, а водные фазы вводятся и выводятся из системы в виде соответственно исходных растворов, рафината и реэкстракта. Техника жидких псевдомембран может быть реализована в следующих вариантах: аппараты с циркулирующей сплошной мембранной фазой; аппараты с циркулирующей дисперсной мембранной фазой; экстракционные каскады, организованные по принципу жидких псевдомембран.

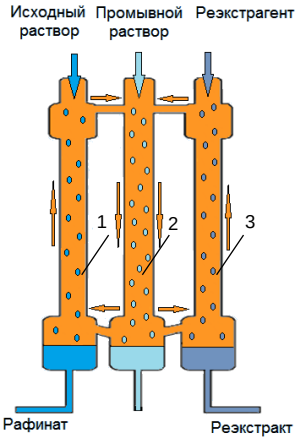

Рисунок 14 – Схема трехкамерного многофазного экстрактора

Впервые, с использованием модельных систем, на разработанном профессором Костаняном А.Е. [9] трехколоночном многофазном экстракторе (рис. 14), включающем камеры экстракции (1), реэкстракции (3) и расположенной между ними камеры промывки (2), проведены экспериментальные исследования. Камеры экстракции и реэкстракции снабжены нижними отстойниками и верхними сепарационными зонами. Камера промывки имеет лишь нижний отстойник. Многофазный экстрактор заполняется экстрагентом, который служит легкой сплошной мембранной фазой, через которую в соответствующих камерах пропускаются в виде потока капель водные фазы исходного раствора (фазы рафината), промывной жидкости и экстракта. Благодаря разности плотностей образующихся в камерах эмульсий возникает циркуляция экстрагента между камерами и осуществляется перенос вещества из фазы рафината в фазу экстракта. Путем ре-

циркуляции промывной жидкости в многофазном аппарате обеспечивается более высокая величина задержки дисперсной фазы в камере промывки по сравнению с камерами экстракции и реэкстракции. При этом достигается противоточный режим контакта фаз на стадиях экстракции и реэкстракции и прямоточный – в камере промывки. В камере промывки смешиваются обогащенный извлекаемым компонентом поток экстрагента из камеры экстракции и обедненный им поток экстрагента из камеры реэкстракции. При этом существенно уменьшается взаимное загрязнение фаз рафината и экстракта, связанное с уносом мелких капель циркулирующей между камерами сплошной органической фазой. Кроме того, в промежуточной камере происходит также отмывка примесей промывной жидкостью.

Для анализа результатов эксперимента предложено математическое описание процесса экстракции в трехкамерном экстракторе с использованием упрощенной модели идеального перемешивания. Анализ модели проведен для условий постоянных коэффициентов равновесного распределения $D_1 = y^* / x_1^*$, $D_2 = y^* / x_2^*$ и $D_3 = y^* / x_3^*$ (y – концентрация переходящего компонента в фазе экстрагента, x – его концентрация в водных фазах).

На рис. 15 показана расчетная схема процесса экстракции в многофазном аппарате для условий идеального перемешивания фаз в камерах.

На основании уравнений материального баланса и коэффициентов распределения:

$$\left.\begin{aligned} &v_1(x_1' - x_1'') = w_1(y_{11} - y_2), && y_{11} = D_1 x_1'', \\ &w_1 y_{11} + w_2 y_{13} = w y_1, && y_{13} = D_3 x_3'', \\ &v_2(x_2'' - x_2') = w(y_1 - y_2), && y_2 = D_2 x_2'', \end{aligned}\right\} \quad (32)$$

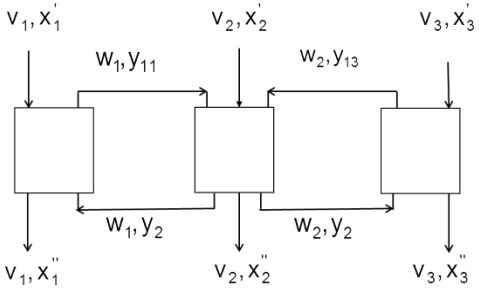

Рисунок 15 – Расчетная схема процесса экстракции в многофазном аппарате для условий идеального перемешивания фаз в камерах

получены расчетные уравнения для определения концентрации извлекаемого компонента в рафинате и величины теоретически достижимой степени извлечения в трехкамерном экстракторе, анализ которых показывает, что эффективность переноса вещества из фазы рафината в фазу экстракта возрастает с ростом скорости циркуляции экстрагента.

Таким образом, зависимость для максимальной степени извлечения при отсутствии массообмена между фазами в камере промывки (переходя к пределу $w \to \infty$ и при отсутствии извлекаемого вещества в поступающем в аппарат потоке фазы экстракта $x_3' = 0$) имеет вид:

$$\varphi_{max} = 1 - \frac{x_1''}{x_1'} = \frac{v_3 D_1 / (v_1 D_3)}{1 + v_3 D_1 / (v_1 D_3)} \quad (33)$$

Проведены экспериментальные исследования процессов экстракционного разделения нитратов уранила, иттербия и лантана в трехкамерном многофазном экстракторе в системе с диалкилфосфинатом триоктилметиламмония в гексане (табл. 9). Анализ данных, представленных в табл. 9, позволяет говорить об эффективном разделении из нитратных растворов пар U/La (β = 9,0) и U/Yb (β = 33, а при

использовании режима рецикла экстракта β = 68). Экспериментально установлено, что влиянием процесса массообмена в камере промывки можно пренебречь, поскольку концентрации в промывной фазе изменялись незначительно в течение опытов, поэтому сделанное нами допущение верно и для теоретической оценки эффективности экстрактора можно использовать уравнение (33). Сопоставление опытных и расчетных величин эффективности экстрактора показало, что предложенная математическая модель адекватно описывает экспериментальные данные.

Таблица 9 – Экспериментальные данные по разделению нитратов уранила и лантана из смеси 0.005 М раствором диалкилфосфината триоктилметиламмония в гексане + 10% гексанола (реэкстрагент – 0.5 М раствор H_2SO_4)

Параметр	Система			
	1*	2*	3*	3**
Промывной раствор	2М $NaNO_3$	2М $NaNO_3$	вода	вода
v_1, мл/мин	3.36	2.53	2.4	2.39
v_3, мл/мин	3.28	2.33	2.35	2.4
v_2 , мл/мин	5.4	5.4	11	15.7
$x_1'_U$ / $x_1'_{Ln}$	1.2	1.1	0.95	0.88
$x_3''_U$ / $x_3''_{Ln}$	9	6.3	33	68

*Система 1 – $UO_2(NO_3)_2$ + $Yb(NO_3)_3$ + 2М $NaNO_3$; 2 – $UO_2(NO_3)_2$ + $Yb(NO_3)_3$ + 2М $NaNO_3$; 3 – $UO_2(NO_3)_2$ + $La(NO_3)_3$; 3** – $UO_2(NO_3)_2$+ $La(NO_3)_3$ (рецикл реэкстрагента).

Следует отметить, что для случаев, когда требуется существенно снизить объем циркулирующего экстрагента можно использовать способ массообмена между жидкими фазами через обменную среду, в котором экстрагент используется в форме дисперсной фазы. Такой способ и аппарат для его реализации предложены нами. Циркуляция экстрагента осуществляется за счет энергии потоков отдающей и принимающей фаз. В зависимости от соотношения плотностей контактирующих фаз возможны различные варианты исполнения предложенного аппарата и процесс массообмена проводится в режиме нисходящего или восходящего прямотока в камерах.

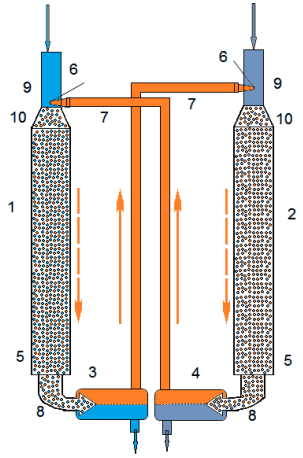

Рисунок 16 – Трехфазный экстрактор с нисходящим прямоточным движением фаз в камерах: 1, 2 – контактные камеры; 3, 4 – отстойники; 5 – выходные участки камер; 6 – сопла; 7,8 – соединительные трубы; 9 – начальные участки камер; 10 – диффузоры

На рис. 16 показана схема трехфазного аппарата для случая, когда плотность экстрагента ниже плотностей фаз рафината и экстракта. Контактирование фаз происходит в режиме нисходящего прямоточного движения фаз в камерах. Камеры 1 и 2, заполняются фазами рафината и экстракта, соответственно. Отстойники 3 и 4 заполняются фазой экстрагента. Через начальные участки 9 в контактные камеры непрерывно подаются соответствующие фазы: в камеру 1 – фаза рафината, в камеру 2 – фаза экстракта. При этом за счет энергии потоков поступающих фаз обеспечивается поступление в камеры 1 и 2 экстрагента из отстойников 3 и 4 через соединительные трубы 7. На начальном участке 9 каждой

из камер, выполненном из трубы меньшего (чем основная часть камеры) диаметра, куда входит соединительная труба 7 отстойника, возникает разрежение и экстрагент всасывается в камеру. В диффузоре 10, соединяющем начальный участок каждой камеры с ее основной частью, происходит диспергирование экстрагента на мелкие капли. Из камер 1, 2 образовавшиеся в них эмульсии через выходной участок 5 каждой камеры и соединительные трубы 8 поступают в соответствующие отстойники 3, 4, где происходит расслаивание и разделение фаз. Таким путем обеспечивается функционирование экстрагента в форме дисперсной фазы и циркуляция его между камерами. Из отстойников 3, 4 выводятся рафинат и экстракт, соответственно.

Гидродинамические испытания подтвердили работоспособность предложенных вариантов аппарата. Проведенные эксперименты с массообменом на модельной системе вода – бензойная кислота – керосин показали, что по эффективности трехфазный экстрактор близок к паре смесительно-отстойных аппаратов, соединенных между собой циркулирующей фазой экстрагента.

Техника жидких псевдомембран может быть реализована на основе широко используемого экстракционного оборудования (каскад смесителей-отстойников или центробежных экстракторов) путем их обвязки в контуры, обеспечивающие циркуляцию фазы экстрагента в каскаде. Целесообразность применения такого решения подтверждена результатами исследований на модельных системах.

4.3. Пульсационная жидкость-жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой

Раздел 4.3 посвящен разработке аппарата без использования центрифуг для процесса жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой.

В последние десятилетия в ведущих странах мира (Япония, США, Китай, Россия) интенсивно развиваются методы жидкость-жидкостной хроматографии без использования твердого носителя неподвижной фазы [10], удерживание которой в хроматографической колонке происходит за счет использования центрифуг.

На рис. 17 показаны устройство и принцип работы разработанной нами пульсационной хроматографической установки. Основными компонентами установки являются спиральная колонка и пульсатор, необходимый для сообщения жидким фазам движения с переменным ускорением.

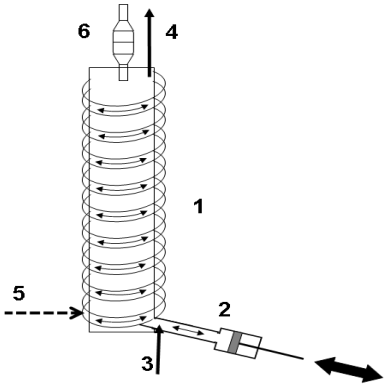

Рисунок 17 – Устройство пульсационной хроматографической установки: 1 – спиральная колонка; 2 – пульсатор; 3 – подача подвижной фазы; 4 – вывод подвижной фазы; 5 – ввод пробы; 6 – сепарационная камера

Колонка заполняется неподвижной фазой (ею может быть тяжелая – этот случай показан на рис. 17 или легкая фаза) и по линии 3 начинают подавать с постоянной скоростью подвижную фазу. Одновременно с началом подачи подвижной фазы жидкостям в колонке с помощью пульсатора 2 сообщают возвратно-поступательное движение. Благодаря такому принудительному возвратно-поступательному движению жидких фаз в спиралях колонки создается переменное поле центробежных сил, которое удерживает неподвижную фазу в колонке и обеспечивает интенсивное перемешивание и контакт фаз. Вывод подвижной фазы осуществляется через сепара-

ционную камеру 6, где происходит разделение фаз. После установления стационарных гидродинамических условий, характеризуемых прекращением вытеснения (уноса) неподвижной фазы, по линии 5 подают подлежащую разделению смесь компонентов. Перемещаясь по колонке 1 с потоком подвижной фазы, смесь компонентов многократно перераспределяется между фазами. При этом компоненты с различными коэффициентами распределения движутся с различной скоростью и разделяются на фракции, которые выводят из колонки с подвижной фазой.

Экспериментально было исследовано удерживание неподвижной фазы в спиральной пульсационной колонке (рис. 18). Использовали модельные двухфазные жидкостные системы: 0.1 М водный раствор HCl – керосин (1); 10%-ный водный раствор сульфата аммония – керосин (2) и 10%-ный водный раствор сульфата аммония – толуол (3).

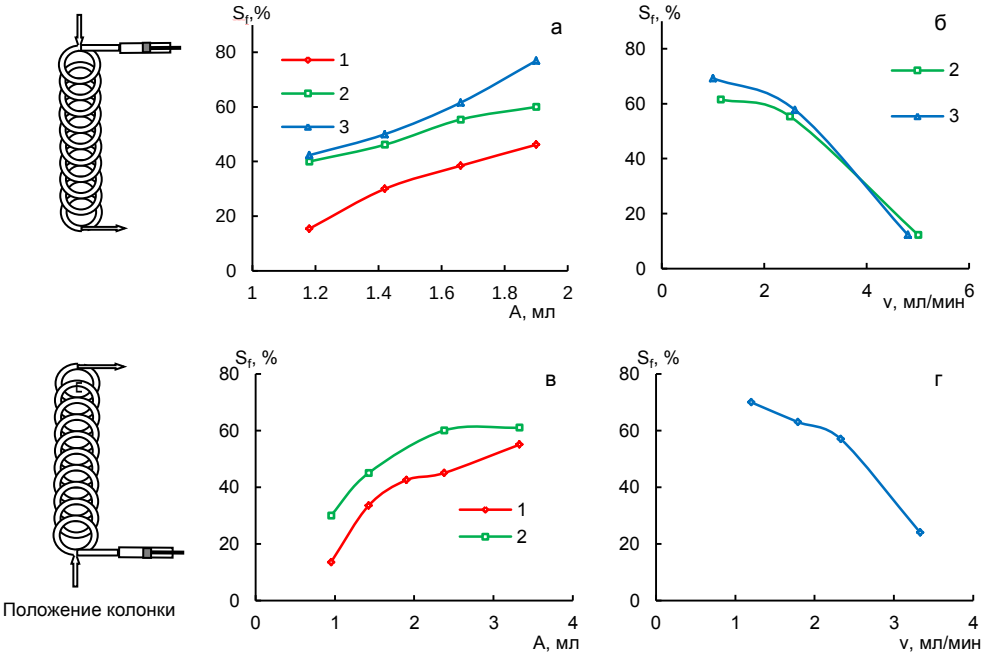

Рисунок 18 – Зависимость фактора удерживания (S_f) органической (а, б) и водной (в, г) неподвижной фазы от амплитуды пульсаций (А) и расхода подвижной фазы. Колонка из трубки с d = 3,5 мм с 12 витками: (1) – жидкостная система 1; (2) – 2; (3) – 3; а) v = 2.6 мл/мин; б) А = 1.6 мл. Колонка из трубки с d = 3,5 мм с 21 витками: в) жидкостная система 2, (1) – v = 2.9 мл/мин; (2) – v = 1.8 мл/мин; г) жидкостная система 3, А = 2.9 мл

Было установлено, что фактор удерживания неподвижной фазы растет с увеличением интенсивности пульсаций (амплитуды) и снижается с ростом расхода подвижной фазы, что хорошо согласуются с результатами исследований центробежных спиральных хроматографических колонок [10]. Установлено, что расположение колонки не оказывает заметного влияния на величину фактора удерживания неподвижной фазы.

Проведенные гидродинамические и хроматографические исследования показали возможность реализации процесса жидкость-жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой без использования центрифуг.

ГЛАВА 5. МЕТОД ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ

Глава 5 посвящена разработанному нами пульсационно-циклическому методу экстракционно-хроматографического разделения веществ, отличительной особенностью которого является дискретно-пульсационный режим подачи в аппарат подвижной фазы (в варианте хроматографии с неподвижной фазой) или обеих фаз в чередующейся последовательности (в варианте противотока двух фаз – противоточной экстракции или хроматографии).

В работе [13] при анализе процесса хроматографии в каскаде равновесных ячеек было установлено, что если в режиме обычной хроматографии (при непрерывной прокачке элюента) число теоретических тарелок равно числу равновесных ячеек, то при переходе к циклическому режиму число теоретических тарелок может в несколько раз превышать число имеющихся в аппарате равновесных ячеек. Таким образом, использование циклических режимов подачи фаз в процессах жидкость-жидкостной хроматографии и экстракции может привести к повышению эффективности этих процессов.

Пульсационно-циклический метод экстракционно-хроматографического разделения компонентов жидких смесей основан на двух принципах:

1. импульсное перемешивание, обеспечивающее прохождение подвижной фазы через неподвижную фазу и эффективный межфазный массообмен;

2. циклический режим работы, обеспечивающий повышение эффективности разделения компонентов за счет уменьшения продольного перемешивания в колонке.

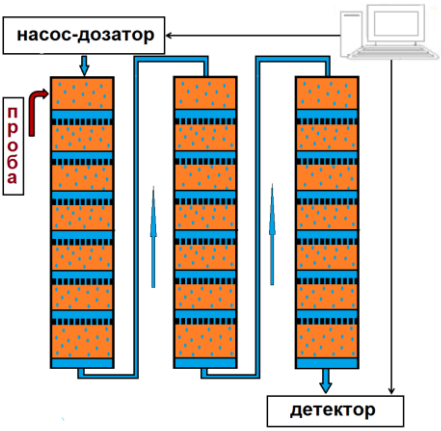

Рисунок 19 – Схема пульсационно-циклического устройства

Были разработаны, сконструированы и собраны многоколоночные аппараты с пульсационным перемешиванием фаз для циклических процессов жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой. На рис. 19 показан один из вариантов устройства (неподвижная фаза – легкая). Установка включает в себя вертикальные колонки, состоящие из расположенных друг над другом ячеек. Ячейки в колонках разделены перфорированными перегородками. Колонки соединены между собой в форме змеевика соединительными трубками. Подача фазы осуществляется с помощью дозатора, выполненного с возможностью дискретной подачи жидкости. Дозатор снабжен приборами для регулирования частоты, скорости и объема подачи порции подаваемых фаз.

Колонки заполняются неподвижной фазой; затем с помощью дозатора через устройство в пульсационно-циклическом режиме прокачивается подвижная фаза. Импульс движения передается из ячейки в ячейку и по соединительным трубкам – из колонки в колонку. При этом происходит диспергирование подвижной фазы в

объеме сплошной неподвижной фазы и пульсационное перемешивание фаз в ячейках колонок. В период отсутствия подачи подвижной фазы осуществляется гравитационное разделение фаз в ячейках колонок с образованием в них границы раздела фаз. Для предотвращения взаимного растворения фаз в колонке перед проведением экспериментов проводилось взаимное насыщение подвижной и неподвижной фаз. После достижения устойчивого гидродинамического пульсационно-циклического режима работы колонок аппарата в поток подвижной фазы (в первую ячейку первой колонки) вводится проба, содержащая подлежащую разделению смесь компонентов. Перемещаясь по ячейкам колонок с потоком подвижной фазы, смесь компонентов многократно и в нестационарном режиме перераспределяется между фазами, благодаря чему компоненты с различными коэффициентами распределения движутся с различной скоростью и разделяются на фракции. Обогащенные фракции компонентов выводятся из устройства с отдельными порциями подвижной фазы. Концентрации компонентов в выходящих порциях подвижной (водной) фазы измеряли с помощью детектора.

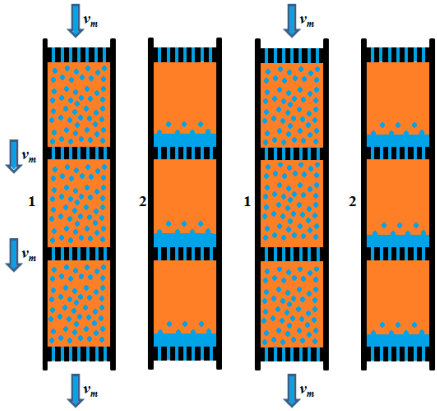

Рисунок 20 – Схема пульсационно-циклического режима работы аппарата (подвижная фаза – тяжелая)

Циклический режим подачи состоит из двух периодов: 1 – периода подачи и перемещения из ячейки в ячейку порции подвижной фазы; 2 – периода контакта фаз в ячейках (рис. 20).

В основу разработанной теории процесса положены следующие принципы:

1. Доля неподвижной фазы в колонке определяется объемом подаваемых насосом-дозатором порций подвижной фазы;

2. Эффективность контакта фаз определяется интенсивностью впрыска подвижной фазы, а также физико-химическими свойствами жидкостных систем;

3. Длительность периода расслаивания фаз определяется степенью диспергирования подвижной фазы;

4. Стационарный гидродинамический режим – режим, характеризующийся отсутствием вытеснения неподвижной фазы;

5. Разделение компонентов происходит за счет их многократного перераспределения между фазами при движении по длине колонки.

Предложенный метод может быть реализован также в горизонтальном импульсно-циклическом массообменном аппарате, состоящем из рабочей камеры, и дозатора для дискретной подачи в камеру одной из фаз в виде отдельных порций, при этом камера содержит поперечные перегородки, образующие ряд последовательно соединенных массообменных ячеек, выполненных с возможностью образования в них границы раздела фаз, перегородки снабжены криволинейными каналами для соединения объема жидкости над образующейся границей раздела фаз одной ячейки с объемом жидкости под границей раздела фаз соседней ячейки.

Для случаев, когда массообмен между фазами кинетически замедлен, нами предложена конструкция аппарата, включающая мешалки в каждой из ячеек колонки. Использование мешалок в режиме циклического перемешивания фаз позволяет интенсифицировать массообмен в ячейках.

Для интерпретации экспериментальных данных и моделирования предложенных процессов разработана математическая модель неравновесной циклической жидкость-жидкостной хроматографии. На рис. 21 показана схема модели процесса циклической хроматографии, учитывающей межфазный массообмен.

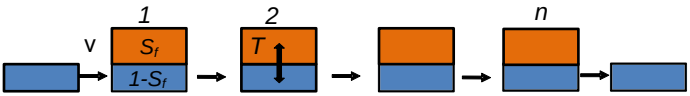

Рисунок 21 – Схема модели процесса циклической хроматографии, учитывающей межфазный массообмен

В предложенной модели приняты следующие допущения:

1. В каждой ячейке хроматографического аппарата достигается полное перемешивание подвижной и неподвижной фаз;
2. Подвижная фаза подается порциями, равными ее объему в одной ячейке;
3. При движении через колонки аппарата каждая порция подвижной фазы переходит из одной ячейки в следующую ячейку мгновенно, не смешиваясь с предыдущей порцией;
4. Интенсивность массообмена в ячейках характеризуется числом единиц переноса T ($T= k_v V_c/nv$).

Математическая модель с учетом принятых допущений может быть представлена следующей системой уравнений:

Распределение вещества в первой ячейке после ввода пробы:

$$\frac{(1-S_f)V_c}{n}\frac{dx_1}{d\tau} = -\frac{k_v V_c}{n}(x_1 - y_1/D),\ y_1 = \frac{1-S_f}{S_f}(x_0 - x_1) \qquad (34)$$

$\tau = 0$: $x_1 = x_0$, $y_1 = 0$;

$$x_0 = \frac{Q_n}{(1-S_f)V_c} \qquad (35)$$

В остальных ячейках вещество отсутствует.

Распределение вещества в ячейках после подачи 1-ой порции подвижной фазы:

Ячейка № 1

$$\frac{S_f V_c}{n}\frac{dy_1^1}{d\tau} = -\frac{k_v V_c}{n}(y_1^1/D - x_1^1),\ y_1^1 = y_1 - \frac{1-S_f}{S_f}x_1^1 \qquad (36)$$

Ячейка № 2

$$\frac{(1-S_f)V_c}{n}\frac{dx_2^1}{d\tau} = -\frac{k_v V_c}{n}(x_2^1 - y_2^1/D),\ y_2^1 = \frac{1-S_f}{S_f}(x_1 - x_2^1) \qquad (37)$$

В остальных ячейках после подачи 1-ой порции подвижной фазы вещество отсутствует.

Распределение вещества в ячейках после подачи 2-ой порции подвижной фазы:

Ячейка № 1

$$\frac{(1-S_f)V_c}{n}\frac{dx_1^2}{d\tau}=-\frac{k_v V_c}{n}(x_1^2-y_1^2/D),\ y_1^2=y_1^1-\frac{1-S_f}{S_f}x_1^2 \qquad (38)$$

Ячейка № 2

$$\frac{(1-S_f)V_c}{n}\frac{dx_2^2}{d\tau}=-\frac{k_v V_c}{n}(x_2^2-y_2^2/D),\ y_2^2=y_2^1+\frac{1-S_f}{S_f}(x_1^1-x_2^2) \qquad (39)$$

Ячейка № 3

$$\frac{(1-S_f)V_c}{n}\frac{dx_3^2}{d\tau}=-\frac{k_v V_c}{n}(x_2^2-y_3^2/D),\ y_3^2=\frac{1-S_f}{S_f}(x_2^1-x_3^2) \qquad (40)$$

$$x_4^2 = x_5^2 =...= x_n^2 = 0,\ y_4^2 = y_5^2 =...= y_n^2 = 0 \qquad (41)$$

Подобным образом записываются уравнения массопередачи и баланса для всех ячеек после подачи последующих порций подвижной фазы.

Получено общее решение системы уравнений модели в следующем виде:

Концентрация при выходе из i-ой ячейки фронта растворителя:

$$x_i^{i-1}=x_0 a^i,\ i = 1, 2, 3, ..., n, \qquad (42)$$

где $a = 1+k' e^{-T\frac{1+k'}{k}}/1+k'$.

Концентрация в последующих порциях на выходе из ячеек:

Ячейка № 1

$$x_1^i=k'x_0b^2(1-b)^{i-1},\ i = 1, 2, 3, 4, \ldots, \qquad (43)$$

где $b=\frac{1-\exp(-K)}{1+k'}$, $K=\frac{(1+k')k_v V_c}{k'nv}$.

Ячейки № 2, 3, 4, ..., n

$$x_n^i=ax_{n-1}^{i-1}+b(x_{n-1}^{n-2}+x_{n-1}^{n-1}+x_{n-1}^{n}+x_{n-1}^{n+1}+\ldots+x_{n-1}^{i-2})-b(x_n^{n-1}+x_n^n+x_n^{n+1}+\ldots+x_n^{i-1}), \qquad (44)$$

n = 2, 3, 4, 5, …, i = n, n+1, n+2, n+3, n+4, …

или

$$x_n^i=ax_{n-1}^{i-1}+b\sum_{j=n-2}^{i-2}x_{n-1}^j-b\sum_{j=n-1}^{i-1}x_n^j \qquad (45)$$

n = 2, 3, 4, 5, …, i = n, n+1, n+2, n+3, n+4, …

Таким образом, по уравнениям (42)–(45) можно рассчитать пики отдельных компонентов для циклического процесса в хроматографическом аппарате, выполненном в виде цепочки камер, интенсивность массообмена в которых характеризуется числом единиц переноса.

На основе моделей непрерывной [14] и циклической хроматографии разработано программное обеспечение, с использованием которого проведены численные исследования (сравнение дискретного и непрерывного режимов проведения процесса хроматографии), а также обработка экспериментальных данных. В частности, на основе ранее полученных экспериментальных данных по экстракции солей редких металлов бинарными экстрагентами различного состава (глава 2) проведено моделирование процессов их экстракционно-хроматографического разделения.

Для оценки работоспособности предложенной установки, определяемой возможностью постоянства соотношения фаз в ячейках аппарата и эффективностью перемешивания и расслаивания фаз, были проведены гидродинамические испытания с использованием модельных двухфазных систем. В опытах варьировали ре-

жимные параметры процесса: объем и скорость подачи фазы, время расслаивания фаз. Детектирование выходящих порций подвижной фазы проводили в период отсутствия ее подачи с помощью кондуктометрического (CD 510, E7-22) или спектрофотометрического (UVV 104.1M) детектора в зависимости от объектов исследования. Для сбора полученных данных использовали программно-аппаратный комплекс «МультиХром 3.x».

Условия и результаты серии экспериментов на одной колонке приведены в табл. 10. На этой колонке экспериментально исследовали хроматографическое поведение органических кислот (уксусной, пропионовой и масляной) (C_{HX} = 1 моль/л) в жидкостной системе вода – октан, а также неорганических кислот HCl (0.1 моль/л) и H_2SO_4 (0.05 моль/л) в системе вода – 0.02 М диалкилфосфат ЧАО в гексане + 10% гексанола.

Таблица 10 – Условия и результаты опытов в одной колонке с 16 ячейками

Экстрагент	Проба (кислота)	V_m, мл	w, мл/с	S_f	D	n_B
октан	уксусная	0.18	28	0.83	0.12	23
		0.23	50	0.78	0.13	11
	пропионовая	0.18	28	0.83	0.15	12
		0.23	20	0.78	0.23	7
	масляная	0.23	20	0.78	0.23	6
диалкилфосфат ЧАО в гексане + 10% гексанола	серная	0.14	20	0.87	0.05	21
	хлороводородная	0.14	20	0.87	0.16	5

Как видно из табл. 10, эффективность каждой ячейки аппарата может составлять как менее, так и более одной теоретической тарелки.

На рис. 22 и 23 сопоставлены экспериментальные выходные кривые для опытов 1 и 3 табл. 10 с теоретическими пиками, рассчитанными по уравнениям для равновесного и неравновесного процессов.

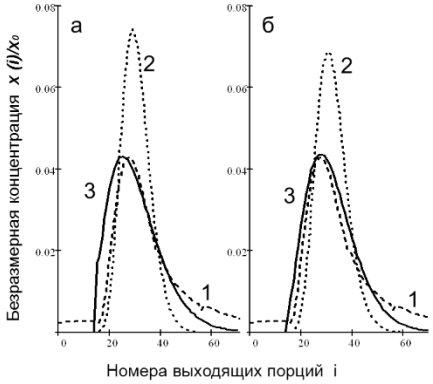

Рисунок 22 – Сопоставление опытного (1) и расчетных (2, 3) хроматографических пиков пропионовой кислоты: 2 – расчет по модели для равновесного, 3 (сплошная линия) – для неравновесного циклического процесса: а – D = 0.15, T = 0.3; б – D = 0.16, T = 0.4

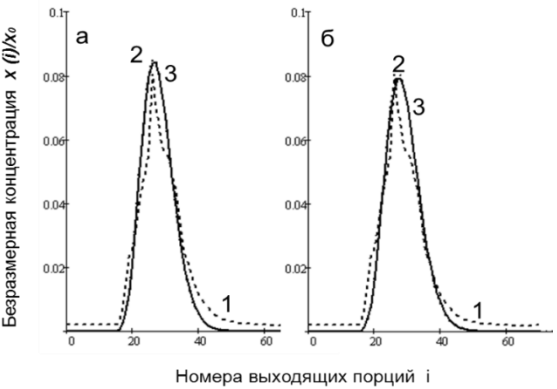

Рисунок 23 – Сопоставление опытного (1) и расчетных (2, 3) хроматографических пиков уксусной кислоты: 2 – расчет по модели для равновесного, 3 (сплошная линия) – для неравновесного циклического процесса: а – D = 0.12, T = 2; б – D = 0.13, T = 2

Как видно из рис. 22 и 23, опытные кривые при соответствующем подборе термодинамического (D) и кинетического (T) параметров достаточно хорошо описываются теоретическими зависимостями.

При этом в случае уксусной кислоты имеет место практически равновесное распределение переходящего вещества между фазами в ячейках колонки. В случае пропионовой кислоты опытная кривая описывается теоретическими зависимостями для неравновесного процесса.

Величины D, определенные подбором теоретических пиков для циклического процесса (для уксусной кислоты – 0.13; для пропионовой кислоты – 0.16) хорошо согласуются с величинами, рассчитанными как для обычной хроматографии – 0.12 и 0.15 (табл. 10).

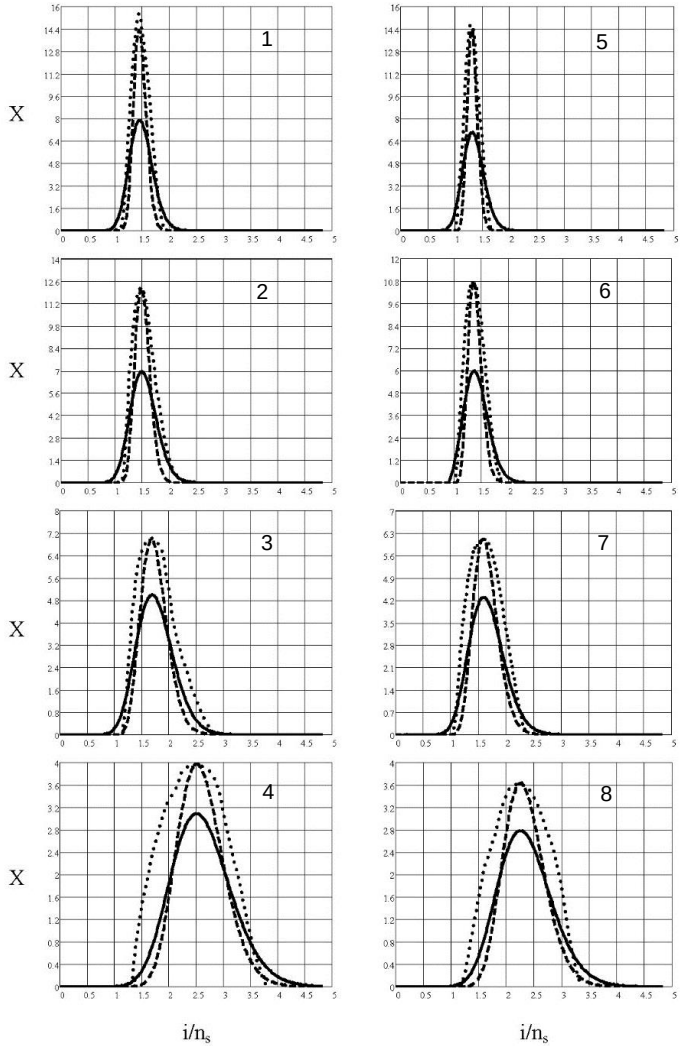

Рисунок 24 – Сопоставление опытных (пунктир) и расчетных хроматографических пиков: штриховая линия – циклический, сплошная – непрерывный процесс

Условия и результаты серии опытов на установке, состоящей из двух колонок, приведены в табл. 11. На этой установке исследовали хроматографическое поведение органических кислот (уксусной, пропионовой, масляной и валериановой) в жидкостных системах вода – октан и вода – октан + 10 % октанола.

На рис. 24 сопоставлены экспериментальные пики для опытов 1–8 табл. 11 (пунктир) с теоретическими пиками, рассчитанными по уравнениям для неравновесного циклического и непрерывного процессов. Как видно, при проведении процесса в непрерывном режиме при одинаковой интенсивности массообмена пики были бы шире, т.е. циклический режим обеспечивает более высокую эффективность разделения по сравнению с обычным

непрерывным режимом. Представленные на рис. 24 результаты в целом демонстрируют адекватное согласование теории и эксперимента.

Таблица 11 – Условия и результаты опытов на двухколоночной установке. Общее число ячеек 52, подвижная фаза – вода, V_m= 0.23 мл

Система	Проба (кислоты)	v, мл/мин	S_f	D	n_B	T
Октан – вода	уксусная	1.1	0.76	0.15	70	3
	пропионовая			0.17	46	0.8
	масляная			0.24	26	0.4
	валериановая			0.51	19	0.6
	уксусная	1.3	0.70	0.15	82	2.0
	пропионовая			0.17	50	0.47
	масляная			0.28	28	0.36
	валериановая			0.58	19	0.55
Октан + 10% октанола – вода	уксусная	1.3	0.70	0.25	20	0.29
				0.26	26	0.37
				0.26	27	0.38

На модельных системах были изучены возможности разделения минеральных и органических кислот, которые показали перспективность практического использования предложенного метода. Также на четырехколоночном аппарате были получены опытные хроматографические пики минеральных кислот, положение которых хорошо согласуется с известным анионообменным рядом для солей ЧАО с минеральными анионами: HCl > HBr > HNO_3 > $HClO_4$ [3].

Предложенный метод позволяет осуществлять разделение компонентов также в варианте противоточной жидкость-жидкостной хроматографии и экстракции. В этом случае цикличность процесса может быть реализована двумя способами (рис. 25).

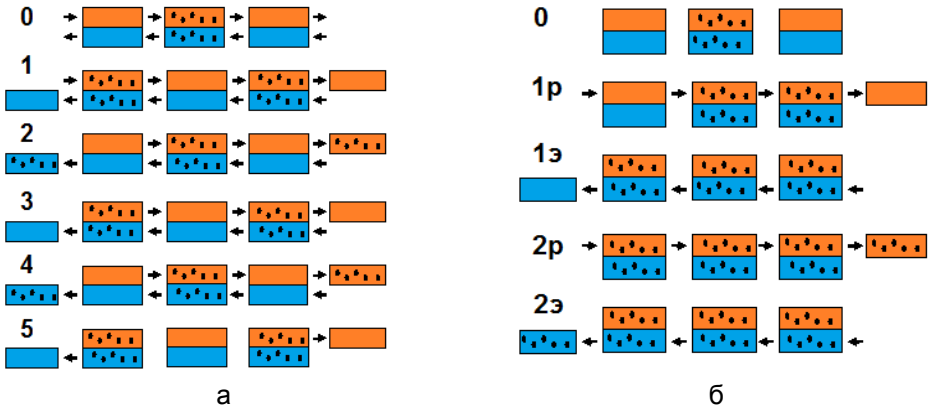

Рисунок 25 – Схема циклического режима работы противоточной хроматографии: а – одновременная подача фаз; б – поочередная подача фаз (р – рафината, э – экстракта). Слева – номер цикла

Для определения наиболее эффективного режима проведен теоретический анализ обоих вариантов процесса, для простоты рассмотрена система из трех равновесных ячеек. В соответствии со схемой, представленной на рис. 25а количество

вещества, растворенного в выходящих фазах x и y, определяется следующими уравнениями:

$$Q_{x,i} = 2^{i-1} q^{i+1} p^{i-1}, \quad (46)$$

$$Q_{y,i} = 2^{i-1} q^{i-1} p^{i+1}, \quad (47)$$

где i = 1, 2, 3, …, $q = \frac{1}{(1+k')}$, $p = \frac{k'}{(1+k')}$, $k' = \frac{DS_f}{1-S_f}$.

Соответственно, общее количество вещества, выходящего из хроматографической колонки с соответствующей фазой, будет равно их сумме:

$$Q_x = \sum_i Q_{xi} \quad (48)$$

$$Q_y = \sum_i Q_{yi} \quad (49)$$

Для случая, представленного на рисунке 25б, количество вещества, растворенного в выходящих фазах x и y определяется следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} Q_{x,i} &= k_i^x \cdot q^{i+2} \cdot p^{i-1} \qquad k_i^x = 1 + 2 \cdot k_{i-1}^x + \sum_{j=0}^{i-2} k_j^x + \sum_{j=0}^{i-2} k_j^y \\ Q_{y,i} &= k_i^y \cdot q^{i-1} \cdot p^{i+3} \qquad k_i^y = 1 + 2 \cdot k_{i-1}^y + \sum_{j=0}^{i-2} k_j^y + \sum_{j=0}^{i-} k_j^x \end{aligned}, \quad (50)$$

i = 2, 3, 4, …, $k_0^x = k_0^y = 0$, $k_1^x = k_1^y = 1$.

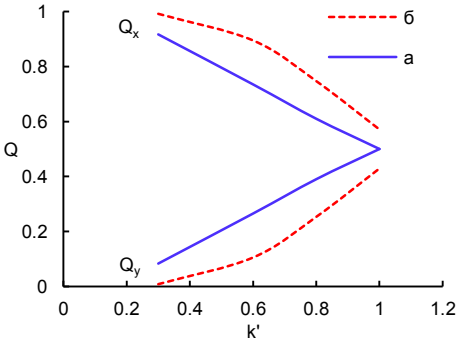

Рисунок 26 – Сравнение двух вариантов реализации противоточной циклической хроматографии, k' = 0.3

Общее количество вещества, выходящего из хроматографической колонки с соответствующей фазой рассчитывается по уравнениям (48) и (49).

Результаты расчетов представлены на рис. 26. Как видно, эффективность разделения для случая поочередной подачи фаз значительно выше (а) Q_x = 91,7 % и Q_y = 8,3 %, б) Q_x = 99,2 %, и Q_y = 0,8 %).

Предложенный пульсационно-циклический метод внедрен в исследовательскую практику и используется для изучения процессов экстракционно-хроматографического разделения компонентов жидких смесей, а также исследования экстракционных систем.

Выводы

1. Сформулированы физико-химические основы процессов бинарной экстракции слабых кислот. В отличие от экстракции сильных кислот нейтральными и бинарными экстрагентами, распределение которых формально описывается как «электролит – неэлектролит» и «электролит – электролит» соответственно, межфазное распределение слабых кислот в системах с бинарными экстрагентами описывается как «неэлектролит – электролит». Установлены закономерности межфазного распределения слабых кислот в таких системах на примере низкомолекулярных монокарбоновых кислот. Получены изотермы экстракции монокарбоновых кислот бинарными экс-

трагентами различного состава, характер которых свидетельствует о протекании процесса экстракции с образованием двух экстрагируемых соединений ($R_4NX_{(o)}$ и $HA_{(o)}$) и одного экстрагируемого соединения $R_4NX{\cdot}HA_{(o)}$. Установлены зависимости коэффициента распределения монокарбоновых кислот в системах с бинарными экстрагентами от состава водной и органической фаз.

2. Разработаны теоретические основы пульсационно-циклического метода экстракционно-хроматографического разделения компонентов жидких смесей, основанные на двух принципах: импульсном перемешивании, обеспечивающем прохождение подвижной фазы через неподвижную фазу и эффективный межфазный массообмен; циклическом режиме работы, обеспечивающем повышение эффективности разделения компонентов за счет уменьшения продольного перемешивания в колонке. Разработаны, сконструированы и испытаны многоколоночные аппараты с пульсационным перемешиванием фаз для циклических процессов жидкостной хроматографии. Разработана математическая модель неравновесной циклической жидкость-жидкостной хроматографии. На основе теории непрерывной и циклической хроматографии разработано программное обеспечение для математического моделирования процессов динамической экстракции. Предложенный метод внедрен в исследовательскую практику и используется для изучения процессов экстракционно-хроматографического разделения компонентов жидких смесей, а также исследования экстракционных систем.

3. Исследована экстракция солей редкоземельных и сопутствующих (U, Th) металлов бинарными экстрагентами на основе производных фосфиновых кислот и триоктилметиламмония. Установлены составы экстрагируемых соединений, рассчитаны эффективные константы бинарной экстракции солей металлов, зависимости коэффициентов распределения от состава водной и органической фаз, установлены ряды экстрагируемости РЗМ и экстракционной способности бинарных экстрагентов по отношению к солям РЗМ. Показаны возможности использования бинарных экстрагентов на основе производных фосфиновых кислот и ЧАО для разделения редкоземельных, а также сопутствующих металлов.

4. Разработаны и испытаны вибрационные мини-колонны емкостью 20-50 мл с низкочастотным и высокочастотным приводом, способные обеспечить эффективность массообмена, соответствующую 3–10 теоретическим ступеням в зависимости от физико-химических свойств жидкостных систем и механизма процесса экстракции.

5. Экспериментально подтверждена эффективность проведения процессов – экстракция, промывка, реэкстракция в трехколоночном аппарате на основе техники жидких псевдомембран. На примере систем с бинарными экстрагентами на основе алкилпроизводных фосфиновых кислот и ЧАО установлены факторы, влияющие на эффективность разделения солей редкоземельных и сопутствующих металлов в исследуемых аппаратах.

6. Разработан способ и устройство для процессов многофазной экстракции с использованием техники жидких псевдомембран в условиях циркулирующей дисперсной фазы экстрагента.

7. Разработано хроматографическое устройство без использования центрифуг для процессов жидкость-жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой. Удерживание неподвижной фазы в аппарате, интенсивное перемешивание и контакт фаз обеспечиваются за счет переменного поля центробежных сил, которое создает-

ся благодаря принудительному возвратно-поступательному движению жидких фаз в спиралях колонки.

Список цитируемой литературы

1. Холькин А.И., Кузьмин В.И. Бинарная экстракция // Журн. неорг. химии. – 1982. – Т. 27, № 8. – С. 2070–2074.
2. Золотов Ю.А., Холькин А.И., Пашков Г.Л., Кузьмин В.И., Сергеев В.В., Флейтлих И.Ю., Белова В.В., Самойлов В.Г., Гладун В.Д., Акатьева Л.В. Гидрометаллургические процессы переработки нетрадиционного сырья редких и цветных металлов. – М.: Форум, 2010. – 180 с.
3. Холькин А.И., Кузьмин В.И., Протасова Н.В. Бинарная экстракция кислот // Журн. неорг. химии. – 1986. – Т. 31, № 5. – С. 1245–1249.
4. Вошкин А.А. Исследование экстракции солей металлов бинарными экстрагентами на основе четвертичных аммониевых оснований: дисс. … канд. хим. наук. – Москва. – 2003.
5. Розен А.М. Физическая химия экстракционных равновесий / В кн.: Экстракция, вып. 1. – М. Атомиздат, 1962. – С. 5–87.
6. Коровин С.С., Зимина Г.В., Резник А.М. и др. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга I / Под ред. Коровина С.С. – М.: МИСИС, 1996. – 376 с.
7. Jensen M.P., Bond A.H. Influence of aggregation on the extraction of trivalent lanthanide and actinide cations by purified Cyanex 272, Cyanex 301 and Cyanex 302 // Radiochim. Acta. – 2002. – Vol. 90. – P. 205–209.
8. Шмидт В.С. Экстракция аминами. – М.: Атомиздат, 1980. – 264 с.
9. Kostanyan A.E. Multi-phase extraction apparatus // US Patent №6521195. – 2003.
10. Countercurrent chromatography / ed. Menet J.M., Thiebaut D. – N.Y.: Marcel Dekker, 1999. – 280 p.
11. Калякин С.Н., Кузьмин В.И., Мулагалеева М.А. Бинарная экстракция хлоридов лантана и церия (III) ди(2-этилгексил)фосфатом тетраоктиламмония // Хим. технология. – 2001. – Т. 2, № 1. – С. 23–27.
12. Розен А.М., Костанян А.Е. Интенсифицированные экстракторы (поэлементный подход, моделирование, расчет, перспективы разработки новых высокоэффективных конструкций) // Журнал прикладной химии. – 1986. –Т. 59, № 9. – С. 2083.
13. Kostanyan A.E., Belova V.V., Kholkin A.I. Modelling counter-current and dual counter-current chromatography using longitudinal mixing cell and eluting counter-current distribution models // J. Chromatogr. A. – 2007. – Vol. 1151, № 1–2. – P. 142–147.
14. Костанян А.Е. Общие закономерности процессов жидкостной хроматографии и противоточной экстракции // Теор. основы хим. технологии. – 2006. – Т. 40, № 6. – С. 628–634.

Список обозначений и сокращений

D – коэффициент распределения
HA – органическая кислота
H_mB – сильная кислота
H_mX – слабая кислота
m – основность кислоты
R_4NA – бинарный экстрагент на основе ЧАО
ЧАО – четвертичное аммониевое основание
a – активность в водной фазе
C – молярная концентрация, моль/л
$\overline{K}$ – концентрационная константа экстракционного равновесия
i – номер выходящей порции
k' – фактор ёмкости;
K_a – константа кислотной диссоциации
k_v – объемный коэффициент массопередачи
n – число теоретических ступеней
n_B – число теоретических ступеней, рассчитанное по ширине пика
Q – количество вещества
R – удельное сопротивление, Ом
S_f – постоянная по всей длине колонки доля объема неподвижной фазы (фактор удерживания)
T – число единиц переноса
τ - время
A – амплитуда
d – диаметр
V – объем, мл
V_c – общий объем колонки, мл
V_m – объем подвижной фазы, мл
V_S - объем неподвижной фазы, мл
X – безразмерная концентрация
x – концентрация в водной фазе, моль/л
y – концентрация в органической фазе, моль/л
β – коэффициент разделения
γ – коэффициент активности ($\gamma_\pm$ – среднеионный коэффициент активности)
v – расход водной или органической фазы
w – скорость

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:
Статьи в российских, включенных в перечень ВАК, и зарубежных журналах:

1. Костанян А.Е., Белова В.В., Вошкин А.А. Очистка сточных вод от фенола бутилацетатом в аппарате с жидкой псевдомембраной // Хим. технология. – 2005. – Т. 6, № 9. – С. 41–43.
2. Егорова Н.С., Белова В.В., Вошкин А.А., Жилов В.И., Холькин А.И. Экстракция хлоридных солей лантаноидов бинарными экстрагентами на основе производных фосфиновых кислот // Журн. неорг. химии. – 2005. – Т. 50, № 11. – С. 1902–1905.
3. Белова В.В., Егорова Н.С., Вошкин А.А., Холькин А.И., Пяртман А.К., Жилов В.И., Минаева Н.А., Кескинов В.А. Экстракция редкоземельных металлов из нитратных растворов бинарными экстрагентами на основе диалкилфосфиновых кислот // Хим. технология. – 2006. – Т. 7, № 9. – С. 33–37.
4. Белова В.В., Куличенков С.А., Вошкин А.А., Холькин А.И., Куваева З.И., Солдатов В.С. Экстракция минеральных кислот динонилнафталинсульфонатом триоктилметиламмония // Журн. неорг. химии. – 2007. – Т. 52, № 3. – С. 513–517.
5. Егорова Н.С., Белова В.В., Вошкин А.А., Холькин А.И., Пяртман А.К., Кескинов В.А. Экстракция нитрата уранила бинарным экстрагентом на основе четвертичного аммониевого основания и ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты // Хим. технология. – 2007. – Т. 8, № 10. – С. 460–464.
6. Костанян А.Е., Егорова Н.С., Вошкин А.А., Зонов С.С. Изучение процессов экстракции нитратов уранила, иттербия и лантана в трехкамерном многофазном экстракторе // Хим. технология. – 2007. – Т. 8, № 10. – С. 471–476.
7. Kostanyan A.E., Voshkin A.A. Analysis of new CCC operating modes // J. Chromatogr. A. – 2007. – Vol. 1151 (1–2). – P. 126–130.
8. Костанян А.Е., Вошкин А.А., Пятовский П.А. Псевдожидкие мембраны с циркулирующей дисперсной мембранной фазой // Хим. технология. 2008. – Т. 9, № 10. – С. 535–538.
9. Костанян А.Е., Вошкин А.А. Пульсационно-циклическая жидкость-жидкостная хроматография // Хим. технология. – 2008. – Т. 9, № 11. – С. 594–598.
10. Kostanyan A.E., Egorova N.S., Voshkin A.A., Zonov S.S. Extraction of uranyl, ytterbium and lanthanum nitrates in a three-compartment multiphase extractor // Theor. Found. Chem. Eng. – 2008. – Vol. 42, № 5. – P. 718–723.
11. Вошкин А.А., Кодин Н.В., Костанян А.Е. Колонные мини-экстракторы с вибрирующей насадкой // Хим. технология. – 2009. – Т. 10, № 8. – С. 506–509.
12. Belova V.V., Voshkin A.A., Kholkin A.I., Pyartman A.K. Solvent extraction of some lanthanides from chloride and nitrate solutions by binary extractants // Hydrometallurgy. – 2009. – Vol. 97. – P. 198–203.
13. Kostanyan A.E., Voshkin A.A. Support-free pulsed liquid-liquid chromatography // Journal of Chromatography A. – 2009. – Vol. 1216, № 45. – P. 7761–7766.
14. Kostanyan A.E., Voshkin A.A. Pulsation cyclic liquid-liquid chromatography // Theor. Found. Chem. Eng. – 2009. – T. 43, № 5. – C. 729–733.
15. Белова В.В., Вошкин А.А., Холькин А.И. Межфазное распределение металлов в системах с динонилнафталинсульфонатом триоктилметиламмония // Хим. технология. – 2010. – Т. 11, № 9. – С. 531–535.
16. Вошкин А.А., Кодин Н.В., Кондаков Д.Ф., Костанян А.Е. Исследование экстракции металлов в высокочастотных вибрационных мини-колоннах // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 5. – С. 852–856.
17. Белова В.В., Вошкин А.А., Егорова Н.С., Холькин А.И. Экстракция редкоземельных металлов из нитратных растворов бинарным экстрагентом на основе Cyanex 272 // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 4. – С. 679–683.
18. Костанян А.Е., Вошкин А.А., Кодин Н.В. Пульсационно-циклическое устройство для жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой // Хим. технология. – 2010. – Т. 11, № 5. – С. 297–303.
19. Заходяева Ю.А., Вошкин А.А., Белова В.В., Холькин А.И. Экстракция монокарбоновых кислот бинарными экстрагентами на основе аминов и ЧАО // Хим. технология. – 2010. – Т. 11, № 7. – С. 407–411.
20. Заходяева Ю.А., Вошкин А.А., Белова В.В., Холькин А.И. Экстракция монокарбоновых кислот ди(2-этилгексил)фосфатом триоктилметиламмония // Хим. технология. – 2010. – Т. 11, № 10. – С. 605–611.

21. Voshkin A.A., Kodin N.V., Kostanyan A.E. Column miniextractors with a vibrating nozzle // Theor. Found. Chem. Eng. – 2010. – Vol. 44, № 4. – P. 616–618.
22. Костанян А.Е., Вошкин А.А. Анализ циклического процесса жидкостной хроматографии // Теоретические основы химической технологии. – 2011. – Т. 45, № 1. – С. 68–74.
23. Холькин А.И., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А., Белова В.В. Особенности межфазного распределения слабых кислот в системах с бинарными экстрагентами // Хим. технология. – 2011. – Т. 12, № 6. – С. 357–365.
24. Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. Извлечение и разделение монокарбоновых кислот методами жидкость-жидкостной экстракции и хроматографии // Хим. технология. – 2011. – Т. 12, № 12. – С. 724–729.
25. Kostanyan A.E., Voshkin A.A., Kodin N.V. Controlled-cycle pulsed liquid-liquid chromatography. A modified version of Craig's CCD Chromatography // J. Chromatogr. A. – 2011. – Vol. 1218. – P. 6135–6143.
26. Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A., Belova V.V., Khol'kin A.I. Extraction of monocarboxylic acids with binary extracting agents based on amines and quaternary ammonium bases // Theor. Found. Chem. Eng. – 2011. – Vol. 45, № 5. – P. 739–743.
27. Kostanyan A.E., Voshkin A.A., Kodin N.V. Pulsed Cyclic Device for Liquid Countercurrent Chromatography // Theor. Found. Chem. Eng. – 2011. – Vol. 45, № 5. – P. 779-785.
28. Belova V.V., Voshkin A.A., Egorova N.S., Khol'kin A.I. Solvent extraction of rare earth metals from nitrate solutions with di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate of methyltrioctylammonium // Journal of Molecular Liquids. – 2012. – Vol. 172. – P. 144–146.
29. Заходяева Ю.А., Вошкин А.А., Белова В.В. Экстракция уксусной кислоты бинарными экстрагентами // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 4. – С. 548–552.
30. Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A., Belova V.V., Khol'kin A.I. Extraction of monocarboxylic acids by trioctylmethylammonium di(2-ethylhexyl)phosphate // Theor. Found. Chem. Eng. – 2012. – Vol. 46, № 4. – P. 413–418.
31. Kholkin A.I., Belova V.V., Zakhodyaeva Y.A. & Voshkin A.A. Solvent Extraction of Weak Acids in Binary Extractant Systems // Separation Science and Technology. – 2013. – Vol. 48, № 9. – P. 1417–1425.

Патенты:
32. Костанян А.Е., Вошкин А.А., Пятовский П.А. Устройство для проведения процессов многофазной экстракции // Пат. РФ №2334539 от 27.09.2008.
33. Костанян А.Е., Вошкин А.А. Способ массообмена между потоками двух жидкостей // Пат. РФ №2342969 от 10.01.2009.
34. Костанян А.Е., Вошкин А.А., Пятовский П.А. Способ хроматографического разделения смеси компонентов // Пат. РФ №2342970 от 10.01.2009.
35. Костанян А.Е., Вошкин А.А. Способ экстракционно-хроматографического разделения смеси компонентов // Пат. РФ №2342971 от 10.01.2009.
36. Костанян А.Е., Вошкин А.А., Холькин А.И., Белова В.В. Способ пульсационно-циклического разделения смеси компонентов и устройство для его осуществления // Пат. РФ №2403949 от 20.11.2010.
37. Pulsation-cyclic method for extraction separation of components mixture and device for realization / PCT (Patent Cooperation Treaty) appl., Pub. No.: WO/2011/043687, Pub. Date: 14.04.2011.
38. Костанян А.Е., Вошкин А.А., Холькин А.И., Белова В.В. Горизонтальный импульсно-циклический массообменный аппарат // Пат. РФ №2438751 от 10.01.2012.

Статьи в научных сборниках:

39. Belova V.V., Egorova N.S., Kholkin A.I., Voshkin A.A. Extraction of chlorides of rare earth metals with binary extractants based on dialkilphosphinic acids // Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC'2005. – Beijing. – The People's Republic of China, 2005. – P. 146–151.
40. Voshkin A.A., Kostanian A.E., Belova V.V., Egorova N.S., Kholkin A.I. Iron and rare metalls extraction and separation by pseudo liquid membrane // Proceedings of the 7th World Congress of Chemical Engineering. – Scotland, 2005. – P. 1–8.
41. Kulichenkov S.A., Belova V.V., Kholkin A.I., Voshkin A.A., Zhidkova T.I. Extraction of mineral acids and metal salts with binary extractant based on dinonylnaphthalenesulfonic acid // Proceedings of ISEC 2008. – Tucson. – Arizona, 2008. – Vol. 1. – P. 347–352.

42. Холькин А.И., Белова В.В., Вошкин А.А., Жидкова Т.И., Заходяева Ю.А. Физико-химические исследования экстракционных систем с бинарными экстрагентами // Современные проблемы общей и неорганической химии: матер. II Международной конференции. – Москва, 2009. – С. 466–472.
43. Костанян А.Е., Вошкин А.А., Кодин Н.В. Перспективные аппаратурные решения для некоторых процессов химической технологии // Современные проблемы общей и неорганической химии: матер. II Международной конференции, – Москва, 2009. – С. 461–465.

Тезисы докладов на конференциях:

44. Егорова Н.С., Белова В.В., Холькин А.И., Вошкин А.А. Экстракция хлоридов редкоземельных металлов бинарными экстрагентами на основе диалкилфосфиновых кислот // Сборник тезисов докладов XIII Российской конференции по экстракции. – Москва, 2004. – Т.1. – С. 236.
45. Вошкин А.А., Костанян А.Е., Белова В.В., Егорова Н.С., Холькин А.И. Извлечение и разделение железа и редкоземельных металлов в аппаратах с жидкими псевдомембранами // III Международная конференция по экстракции органических соединений: матер. конф. – Воронеж, 2005. – С. 127.
46. Белова В.В., Егорова Н.С., Вошкин А.А., Холькин А.И. Экстракция лантаноидов бинарными экстрагентами на основе производных фосфиновых кислот // III Международная конференция по экстракции органических соединений: матер. конф. – Воронеж, 2005. – С. 267.
47. Kostanyan A.E., Voshkin A.A. Analysis of new CCC operating modes // The 4rd International Conference on Countercurrent Chromatography. – Bethesda. – USA, 2006. – P. 63.
48. Костанян А.Е., Вошкин А.А., Егорова Н.С., Пятовский П.А. Разделение жидких смесей методом жидких псевдомембран // Международная конференция по химии и хим. технологии: матер. конф. – Ереван, 2007. – С. 154–157.
49. Куличенков С.А., Белова В.В., Вошкин А.А., Холькин А.И. Экстракция минеральных кислот и солей металлов экстрагентом на основе динонилнафталинсульфокислоты // Сб. матер. Междун. конф. по химии и хим. технол. – Ереван, 2007. – С. 151–153.
50. Егорова Н.С., Белова В.В., Холькин А.И., Вошкин А.А. Экстракция редкоземельных металлов бинарными экстрагентами на основе диалкилфосфиновых кислот // Международная конференция по химии и хим. технологии: матер. конф. – Ереван, 2007. – С. 150–151.
51. Егорова Н.С., Вошкин А.А., Белова В.В., Холькин А.И. Экстракция минеральных кислот бинарным экстрагентом на основе диалкилфосфиновой кислоты // Международная конференция по химической технологии: матер. конф. – Москва, 2007. – Т. 4. – С. 129–131.
52. Вошкин А.А., Зонов С.С., Егорова Н.С., Костанян А.Е. Исследование разделения U, Yb и La в трехколоночном экстракторе с жидкой псевдомембраной // Международная конференция по химической технологии: матер. конф. – Москва, 2007. – Т. 4. – С. 100–103.
53. Пятовский П.А., Вошкин А.А., Костанян А.Е. Трехфазный экстрактор с циркулирующей дисперсной фазой экстрагента // Международная конференция по химической технологии: матер. конф. – Москва, 2007. – Т. 4. – С. 170–171.
54. Егорова Н.С., Вошкин А.А., Белова В.В., Холькин А.И. Бинарная экстракция солей лантана диалкилфосфинатом триоктилметиламмония из хлоридных и бромидных растворов // Международная конференция по химической технологии: матер. конф. – Москва, 2007. – Т. 4. – С. 131–132.
55. Егорова Н.С., Белова В.В., Вошкин А.А., Холькин А.И. Бинарная экстракция нитрата уранила // Международная конференция по химической технологии: матер. конф. – Москва, 2007. – Т. 4. – С. 126–129.
56. Куличенков С.А., Белова В.В., Холькин А.И., Вошкин А.А., Куваева З.И., Солдатов В.С. Экстракция хлоридов металлов динонилнафталинсульфокислотой и бинарными экстрагентами на ее основе // Международная конференция по химической технологии: матер. конф. – Москва, 2007. – Т. 4. – С. 161–162.
57. Холькин А.И., Белова В.В., Флейтлих И.Ю., Пашков Г.Л., Кузьмин В.И., Самойлов В.Г., Сергеев В.В., Вошкин А.А. Бинарные реагенты в гидрометаллургии редких и цветных металлов // Научные основы химии и переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов: матер. всерос. научной конференции с международным участием. – Апатиты, 2008. – Ч. 1. – С. 18–21.

58. Belova V.V., Voshkin A.A., Kholkin A.I. Binary extractants for rare earth metals from nitrate solutions // Международный симпозиум по сорбции и экстракции: матер. симп. – Владивосток, 2008. – С. 55–58.
59. Костанян А.Е., Вошкин А.А., Кодин Н.В. Разработка колонных мини-экстракторов для радиохимических технологий // Международный симпозиум по сорбции и экстракции: матер. симп. – Владивосток, 2008. – С. 62–65.
60. Костанян А.Е., Вошкин А.А. Жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой без применения центрифуг // Международный симпозиум по сорбции и экстракции: матер. симп. – Владивосток, 2008. – С. 48–52.
61. Костанян А.Е., Вошкин А.А. Пульсационная жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой // Аналитика и Аналитики: матер. II Международного форума. – Воронеж, 2008. – Т. 1. – С. 217.
62. Kostanyan A.E., Voshkin A.A. Pulsed counter-current chromatography // Abstracts of 5th International Conference on Countercurrent Chromatography. – Rio de Janeiro. – Brazil, 2008. – P. 100.
63. Заходяева Ю.А., Белова В.В., Вошкин А.А., Просина И.М. Реализация техники жидких псевдомембран в схеме центробежных экстракторов // Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции: матер. I научно-практической конференции. – Санкт-Петербург, 2009. – С. 58–59.
64. Белова В.В., Жидкова Т.И., Вошкин А.А., Холькин А.И. Извлечение и разделение металлов в системе с бинарным экстрагентом на основе динонилнафталинсульфокислоты // Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции: матер. I научно-практической конференции. – Санкт-Петербург, 2009. – С. 38–40.
65. Вошкин А.А., Кодин Н.В., Костанян А.Е. Высокочастотные колонные виброэкстракторы // Научно-практические проблемы в области химии и химической технологии: матер. научной конференции. – Апатиты, 2009. – С. 35–37.
66. Костанян А.Е., Вошкин А.А., Кодин Н.В. Новые экстракционно-хроматографические методы и аппараты для процессов получения высокочистых веществ // Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции: матер. I научно-практической конференции. – Санкт-Петербург, 2009. – С. 110–112.
67. Костанян А.Е., Вошкин А.А., Кодин Н.В., Заходяева Ю.А., Кондаков Д.Ф., Войтов Ю.И., Белова В.В., Холькин А.И. Жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой и с импульсной подачей элюента // Ежегодная научная конференция – конкурс ИОНХ РАН: матер. конф. – Москва, 2010. – С. 123–125.
68. Kostanyan A.E., Voshkin A.A., Kodin N.V. Controlled-cycle pulsed liquid-liquid chromatography. A modified version of Craig's CCD // Book of Abstracts 6th International Symposium on CCC' 2010. – Villeurbanne. – France, 2010. – P. 104.
69. Вошкин А.А., Заходяева Ю.А., Костанян А.Е., Белова В.В., Холькин А.И. Исследование процесса разделения монокарбоновых кислот в пульсационно-циклическом хроматографическом устройстве // Экстракция органических соединений: матер. IV Международной конференции. – Воронеж, 2010. – С. 118.
70. Костанян А.Е., Вошкин А.А., Кодин Н.В. Разделение минеральных и монокарбоновых кислот на хроматографической установке с импульсной подачей элюента // II Международная конференция по химии и химической технологии: матер. конф. – Ереван, 2010. – С. 347–349.
71. Белова В.В., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А., Холькин А.И. Закономерности экстракции монокарбоновых кислот бинарными экстрагентами // II Международная конференция по химии и химической технологии: матер. конф. – Ереван, 2010. – С. 180–182.
72. Заходяева Ю.А., Вошкин А.А., Белова В.В., Холькин А.И., Костанян А.Е. Бинарная экстракция слабых кислот // Ежегодная научная конференция – конкурс ИОНХ РАН: матер. конф. – Москва, 2010. – С. 115–118.
73. Заходяева Ю.А., Вошкин А.А., Белова В.В., Холькин А.И. Закономерности распределения монокарбоновых кислот в системе с ди(2-этилгексил)фосфатом триоктилметиламмония // Экстракция органических соединений: матер. IV Международной конференции. – Воронеж, 2010. – С. 33.
74. Заходяева Ю.А., Вошкин А.А., Белова В.В., Холькин А.И. Экстракция монокарбоновых кислот бинарными экстрагентами // Экстракция органических соединений: матер. IV Международной конференции. – Воронеж, 2010. – С. 310.

75. Заходяева Ю.А., Вошкин А.А., Белова В.В., Холькин А.И. Распределение монокарбоновых кислот в системах с бинарными экстрагентами // III Международный симпозиум по сорбции и экстракции; Школа молодых ученых “Сорбция и экстракция: проблемы и перспективы“: матер. конф. – Владивосток, 2010. – С. 307–310.
76. Холькин А.И., Белова В.В., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. Экстракция сильных и слабых кислот бинарными экстрагентами // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: матер. съезда. – Волгоград, 2011. – Т. 3. – С. 536.
77. Заходяева Ю.А., Вошкин А.А., Белова В.В. Спектроскопическое и квантово-химическое исследование бинарных экстрагентов на основе четвертичных аммониевых оснований // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: матер. съезда. – Волгоград, 2011. – Т. 1. – С. 635.
78. Заходяева Ю.А., Вошкин А.А., Белова В.В., Холькин А.И. Исследование экстракционного концентрирования монокарбоновых кислот в системах с бинарными экстрагентами // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии: матер. III Всероссийского симпозиума с международным участием. – Краснодар, 2011. – С. 44.
79. Заходяева Ю.А., Вошкин А.А., Белова В.В., Холькин А.И. Экстракция уксусной кислоты бинарными экстрагентами на основе триоктилметиламмония // Хим. технология: IV Всероссийская конференция по химической технологии, Всероссийская молодежная конференция по химической технологии, Всероссийская школа по химической технологии для молодых ученых и специалистов. Материалы Всероссийского симпозиума по химии и технологии экстракции. Химико-металлургические процессы переработки рудного и вторичного сырья. Аналитический контроль химических производств, техногенных и природных объектов: матер. конф. – Москва, 2012. – С. 81–84.
80. Ерастов А.А., Вошкин А.А., Кодин Н.В., Заходяева Ю.А., Костанян А.Е. Экстракционно-хроматографический аппарат с импульсной подачей элюента и циклическим перемешиванием фаз // Хим. технология: IV Всероссийская конференция по химической технологии, Всероссийская молодежная конференция по химической технологии, Всероссийская школа по химической технологии для молодых ученых и специалистов. Хим. технология наноматериалов. Энерго- и ресурсосберегающие химико-технологические процессы и проблемы их интенсификации. Процессы и аппараты химической технологии, химическая кибернетика. Экологические проблемы химической технологии и смежных областей: матер. конф. – Москва, 2012. – С. 325–327.
81. Erastov A.A., Zakhodjaeva Y.A., Voshkin A.A., Kostanyan A.E. Comparative study of three modifications of the controlled-cycle liquid-liquid chromatography device // Book of abstracts 7th International Symposium on Countercurrent Chromatography. – Hangzhou. – China, 2012. – P-27.