

Научная статья
УДК 541.18
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.008

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЭКСТРАКЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ КОЛЕБАТЕЛЬНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ В ДИНАМИЧЕСКОМ МЕЖФАЗНОМ СЛОЕ

Леонид Александрович Башлаев¹, Елена Николаевна Голубина², Николай Федорович Кизим³

^{1–3}Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева,
Новомосковск, Россия

¹Leonid270501@yandex.ru

²Elena-Golubina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1024-1687>

³nphk@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2109-2672>

Аннотация

Исследована кинетика экстракции хлоридов лантаноидов [Ho (III), Pr (III), Nd (III), Yb (III)] в статичной и проточной системах с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой в инертном разбавителе (гептане, толуоле, тетрагорметане) при отсутствии и наличии локального колебательного воздействия в межфазном слое. Показано влияние природы РЗЭ, растворителя и начальной концентрации экстрагента на коэффициент ускорения экстракции.

Ключевые слова:

экстракция, резонанс, интенсификация, редкоземельный элемент

Финансирование:

работа поддержана грантом Правительства Тульской области в сфере науки и техники ДС/104 от 27.09.2023.

Для цитирования:

Башлаев Л. А., Голубина Е. Н., Кизим Н. Ф. Интенсификация экстракции редкоземельных элементов при колебательном воздействии в динамическом межфазном слое // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 55–62. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.008.

Original article

INTENSIFICATION OF EXTRACTION OF RARE EARTH ELEMENTS AT VIBRATION IN A DYNAMIC INTERFACIAL LAYER

Leonid A. Bashlaev¹, Elena N. Golubina², Nicolay F. Kizim³

^{1–3}Novomoskovsk Institute of D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology,
Novomoskovsk, Russia

¹Leonid270501@yandex.ru

²Elena-Golubina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1024-1687>

³nphk@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2109-2672>

Abstract

The kinetics of extraction of lanthanide chlorides [Ho (III), Pr(III), Nd (III), Yb (III)] in static and flow systems with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid in an inert diluent (heptane, toluene, carbon tetrachloride) was studied in the absence and presence of local vibration in the interfacial layer. The influence of the nature of rare earth elements, the solvent and the initial concentration of the extragent on the coefficient of acceleration extraction is shown.

Keywords:

extraction, resonance, intensification, rare earth element

Funding:

the work was supported by a grant from the Government of the Tula region in the field of science and technology DS/104 dated 09/27/2023.

For citation:

Bashlaev L. A., Golubina E. N., Kizim N. F. Intensification of extraction of rare earth elements at vibration in a dynamic interfacial layer // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 55–62. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.008.

Введение

Редкоземельные элементы (РЗЭ) играют ключевую роль в современном мире, поскольку их применение продолжает расти в различных областях народного хозяйства. Жидкостная экстракция широко используется для концентрирования, выделения и разделения редких, рассеянных и радиоактивных элементов. На практике её проводят в эмульсионном режиме, используя смесители-отстойники, центробежные экстракторы, пульсационную аппаратуру и обычно применяя в качестве экстракционного реагента три-н-бутилфосфат (ТБФ) или ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК). Недостатки метода: сложное аппаратное оформление, повышенный расход энергии, так как при использовании перемешивающих устройств энергия затрачивается на диспергирование одной жидкости в другой. Нередко происходит образование стойких эмульсий, снижающих эффективность жидкостной экстракции [1, 2]. При экстракции РЗЭ формируются межфазные взвеси, существенно снижающие скорость экстракции. На практике для подавления процесса структурообразования в систему вводят алифатические спирты (например, октанол-1), однако это приводит к потерям экстракционного реагента и извлекаемого элемента, к загрязнению окружающей среды. Кроме того, образующиеся межфазные плёнки способны прилипать к лопастным мешалкам и при высокой скорости их вращения перемешивание оказывается неэффективным, так как приводит к скольжению жидкости и уменьшению гидродинамических потоков. В устройствах без принудительного перемешивания скорость массопереноса невысока.

Интенсификация экстракции может быть достигнута разными способами, в том числе вибрационным воздействием на систему. В вибрационных экстракторах, используемых, в частности, в пищевой промышленности, применяют колебания невысокой частоты и малой амплитуды. Размещённый внутри экстрактора пакет тарелок с отверстиями, который совершает возвратно-поступательное движение, улучшает перемешивание фаз [3]. Вибрационное воздействие на систему приводит к диспергированию жидкости, при этом резко увеличивается площадь межфазной поверхности [1]. При вибрации может быть достигнута высокая турбулентность в объёмах фаз даже при сохранении сплошности межфазной поверхности [4].

В связи с этим представляется целесообразной разработка новой доэмульсионной технологии, основанной на локальном подводе энергии к динамическому межфазному слою. Перспективной является плёночная аппаратура, в которой одна жидкость стекает по стенкам, а вторая по её поверхности. Однако плёночные экстракторы не получили широкого распространения из-за низкой скорости межфазного массообмена. Основное сопротивление массопереносу сосредоточено в переходном слое. Кроме того, при экстракции редкоземельных элементов растворами Д2ЭГФК снижение скорости экстракции связано с самопроизвольным образованием межфазных плёнок (структурно-механического барьера), блокирующих межфазную поверхность. С целью повышения проницаемости межфазного слоя В. В. Тарасовым с сотрудниками [5, 6] был предложен принципиально новый подход, заключающийся в воздействии на динамический межфазный слой (ДМС) движущейся лентой, пересекающей поверхность раздела фаз и совершающей возвратно-поступательное движение. Метод оказывается эффективным в начале процесса, поскольку снижает вероятность образования межфазной плёнки в это время.

Ранее в работах [7, 8] нами были определены резонансные частоты внешнего механического воздействия на которых может повысить скорость экстракции в 2–4 раза [9–11].

Целью работы является интенсификация процесса экстракции РЗЭ при локальном колебательном воздействии в динамическом межфазном слое.

Экспериментальная часть

При проведении экспериментов использовали соли лантаноидов PrCl_3 , NdCl_3 , ErCl_3 , HoCl_3 , YbCl_3 квалификации х. ч., ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК), разбавители (тетрахлорметан, гептан и толуол (все квалификации х. ч.)). Д2ЭГФК (техн.) очищали по обычной методике [11].

Опыты в статичной системе (рис. 1) проводили на установке, состоящей из стеклянной ячейки, вибрирующего элемента, питание которого осуществлялось от генератора низкочастотных сигналов. Вибратор представлял собой высокочастотную электродинамическую головку с жёстко закреплённым

в центре диффузора стержнем из нержавеющей стали (диаметр — 0,05 см, длина — 4,3 см), завершающимся вибрирующим элементом, имеющим в сечении вид равнобедренного треугольника, обращённого к поверхности раздела фаз вершиной (рис. 1а).

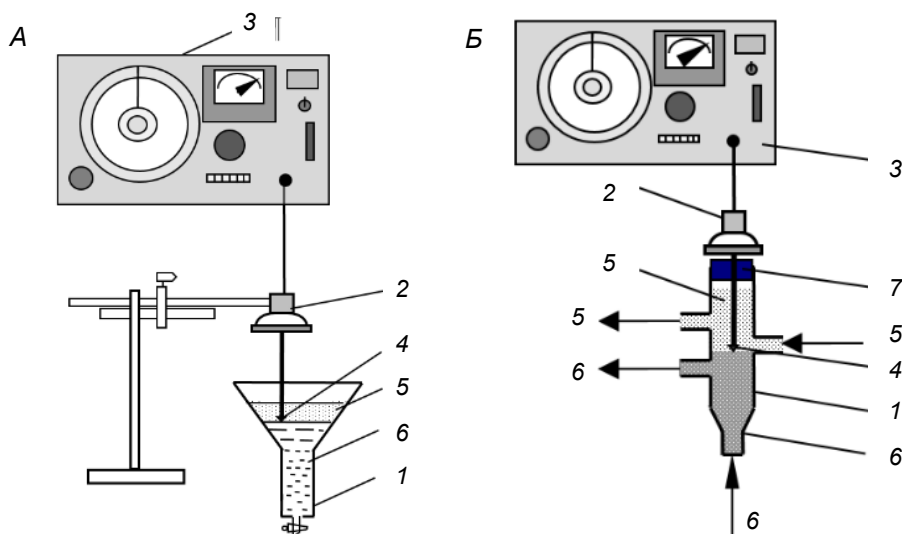


Рис. 1. Схемы установки для проведения экстракции.

А — статическая система: 1 — конусообразная стеклянная ячейка; 2 — вибратор; 3 — генератор низкочастотных сигналов, 4 — вибрирующий элемент; 5 и 6 — жидкость с меньшей и большей плотностью.

Б — проточная система: 1 — стеклянная ячейка, 2 — вибратор, 3 — генератор низкочастотных сигналов, 4 — вибрирующий элемент; 5 и 6 — менее и более плотная жидкость; 7 — крышка

В ячейку конусообразной формы помещали водный раствор соли Ln (III) и аккуратно по стенке ячейки приливали раствор Д2ЭГФК в разбавителе.

Экстракцию РЗЭ в динамической системе проводили на установке (рис. 1б), которая представляла собой ячейку цилиндрической формы диаметром 10 мм, с четырьмя штуцерами, замкнутым контуром водной фазы и замкнутым контуром органической фазы. Жидкости перекачивали насосами, водный раствор — перистальтическим насосом, органический раствор — специально изготовленным из нержавеющей стали центробежным насосом. Объём каждой фазы в каждом опыте составлял 10 мл. Все соединения контура органической фазы, включая трубопроводы, выполнены из фторопласта.

Через заданный промежуток времени опыт прекращали, фазы разделяли и фотоколориметрически определяли концентрацию Ln (III) в органической и водной фазах [9].

Для оценки влияния различных факторов на процесс экстракции при наложении механических колебаний использовали коэффициент ускорения экстракции (E), определяемый по выражению

$$E = C_f / C,$$

где C_f — концентрация Ln (III) в органической фазе за определённое время при колебательном воздействии в динамическом межфазном слое; C — концентрация Ln (III) в органической фазе, извлекаемого за то же время, но в отсутствие колебательного воздействия виброэлементом.

Результаты и их обсуждение

Процесс извлечения РЗЭ растворами Д2ЭГФК основан на протекании химических реакций между извлекаемым элементом и экстракционным реагентом. Образующийся ди-(2-этилгексил)фосфат лантаноида накапливается в межфазной области, формирует межфазную пленку и снижает скорость экстракции.

Граница раздела двух несмешивающихся жидкостей не является неподвижной и характеризуется собственными частотами колебаний. Если на систему при частоте, равной собственным колебаниям, подводить дополнительную энергию, то в системе возникает резонанс, приводящий к резкому

увеличению амплитуды колебаний. Спектральный состав спонтанной поверхностной конвекции представлен в работе [12]. Резонансная частота коррелирует с межфазным натяжением [13], наличие градиентов которого обуславливает возникновение и развитие в системе спонтанной поверхностной конвекции. Эффект интенсификации в проточной системе ниже, чем в статичной (рис. 2 и табл.).

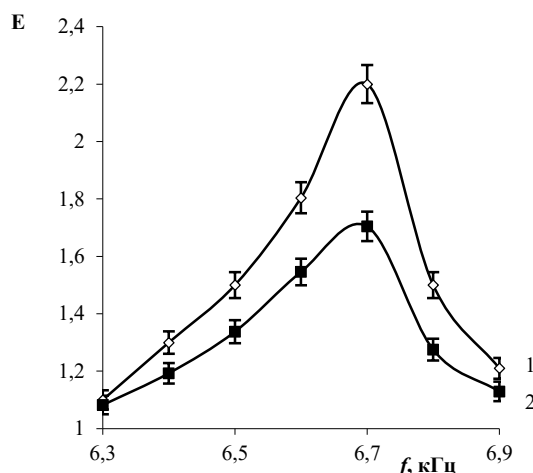


Рис. 2. Влияние частоты колебаний на коэффициент ускорения экстракции в статичной (1) и проточной (2) системах 0,05 М раствор Рг (III) pH 5,3/0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (40 мин после момента приведения фаз в контакт)

Движущиеся потоки жидкости могут частично увлекать межфазные образования из динамического межфазного слоя в органическую фазу и растворяться в ней. Это приводит к повышению обновления поверхности и более высокой локальной концентрации Д2ЭГФК и, как следствие, к увеличению количества извлечённого РЗЭ к заданному времени. Локальный подвод энергии к динамическому межфазному слою приводит к формированию вблизи вибрирующего элемента области свободной от межфазных образований, через которую экстракция протекает более интенсивно.

Влияние механических колебаний на извлечение Ln (III) в проточной системе
0,10 М раствор РЗЭ pH 5,3/0,05 М раствор Д2ЭГФК в разбавителе
(через 1 ч после приведения фаз в контакт)

Ln (III)	Разбавитель	<i>E</i>	Степень извлечения, %	
			без колебаний	с колебаниями
Проточная система				
Pr (III)	Гептан	1,48	12,3 ± 1,0	18,2 ± 0,9
Ho (III)	Гептан	1,65	13,7 ± 0,8	22,6 ± 1,0
Yb (III)	Гептан	1,99	14,0 ± 1,0	27,8 ± 1,1
Ho (III)	Толуол	1,58	6,3 ± 0,05	10,0 ± 0,8
Ho (III)	Тетрахлорметан	1,31	7,5 ± 0,05	9,8 ± 0,8
Статичная система				
Pr (III)	Гептан	2,75	1,42 ± 0,07	4,51 ± 0,07
Ho (III)	Гептан	3,50	1,55 ± 0,03	5,42 ± 0,05
Yb (III)	Гептан	4,20	1,64 ± 0,05	6,88 ± 0,1
Ho (III)	Толуол	1,72	1,09 ± 0,05	1,87 ± 0,08
Ho (III)	Тетрахлорметан	1,26	0,57 ± 0,05	0,72 ± 0,05

Резонансная частота не зависит от формы экспериментальной ячейки, вида вибрирующего элемента и его положения в ячейке. От этих параметров зависит эффект интенсификации процесса экстракции РЗЭ. Различие в коэффициентах ускорения экстракции связано с особенностями распространения и взаимодействия колебаний.

На рис. 3 представлено влияние начальной концентрации Д2ЭГФК на коэффициент ускорения экстракции. При низких концентрациях скорость накопления ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида мала, невысока и скорость структурообразования в межфазном слое, влияние механических колебаний невелико. Однако при повышении начальной концентрации экстракционного реагента влияние механических колебаний возрастает, поскольку в системе формируется структура, а локальное колебательное воздействие приводит к ее разрушению по слабым коагуляционным контактам. В системах с гептаном и одинаковой концентрацией Д2ЭГФК для элементов иттриевой подгруппы эффект интенсификации более выражен, чем для систем с толуолом, поскольку выше градиент межфазного натяжения, определяющий интенсивность спонтанной поверхностной конвекции.

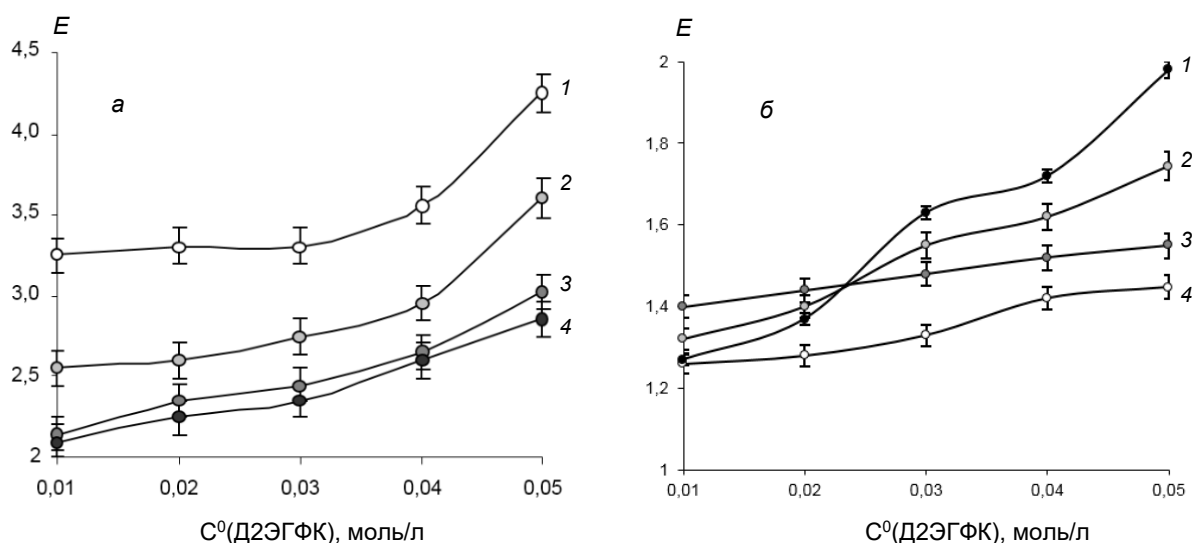


Рис. 3. Влияние начальной концентрации Д2ЭГФК на коэффициент ускорения экстракции в статичной системе при времени контакта фаз 60 мин. Система: 0,1 М раствор Yb (III) (1), Ho (III) (2), Nd (III) (3), Pr (III) (4), pH 5,3/0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (а), толуоле (б)

Более высокие эффекты интенсификации для редкоземельных элементов иттриевой подгруппы обусловлены различием в структуре формирующихся межфазных образований. В случае редкоземельных элементов цериевой подгруппы межфазные образования являются гелеобразными, а для редкоземельных элементов иттриевой подгруппы наблюдаются участки с кристаллической структурой. Более лёгкая деформируемость межфазного слоя в случае экстракции редкоземельных элементов цериевой подгруппы, даже в отсутствие механического воздействия, приводит к более низкой величине коэффициента ускорения экстракции.

Эффект интенсификации для проточной системы определяется скоростями движения водной и органической фаз. Если скорость низкая (рис. 4, кривая 1), то с повышением начальной концентрации Д2ЭГФК коэффициент ускорения экстракции увеличивается аналогично, как и в статичной системе. При более высокой скорости движения органической фазы (рис. 4, кривая 2) коэффициент ускорения экстракции не изменяется с повышением начальной концентрации экстракционного реагента.

Влияние локальных механических колебаний в динамическом межфазном слое на скорость экстракции объясняется изменением гидродинамической обстановки в переходной области системы, изменением проницаемости межфазного слоя, а также образованием вблизи вибрационного элемента области свободной от межфазных образований.

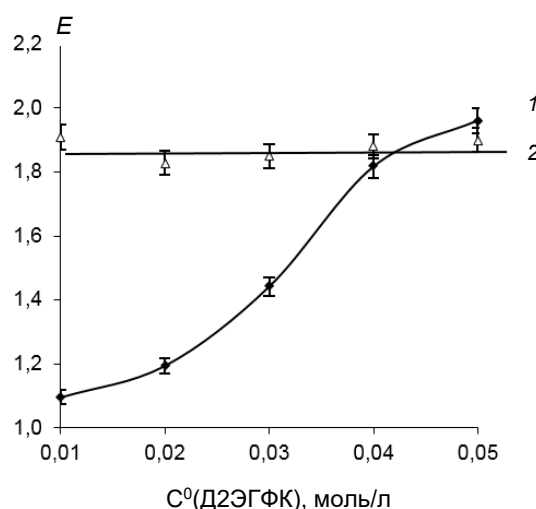


Рис. 4. Влияние начальной концентрации Д2ЭГФК на коэффициент ускорения экстракции через 60 мин в проточной системе 0,05 М раствор Но (III) pH 5,3/0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане: 1 — скорость движения водной и органической фазы 0,5 мл/мин; 2 — скорость движения водной фазы 0,5 мл/мин и органической фазы 2,0 мл/мин

Выводы

Показано, что и в статичной, и в проточной системах локальное колебательное воздействие в динамическом межфазном слое влияет на скорость экстракции в основном через подавление формирования межфазных образований. Движущиеся потоки жидкости могут частично увлекать межфазные образования из переходного слоя в органическую фазу. Это приводит к повышению обновления межфазной поверхности, более высокой локальной концентрации Д2ЭГФК и, как следствие, к интенсификации экстракции. Использование локального колебательного воздействия в динамическом межфазном слое может рассматриваться как новый подход в создании интенсифицированных экстракторов.

Список источников

1. Основы жидкостной экстракции / Г. А. Ягодин [и др.]. М.: Химия, 1981. 400 с.
2. Последние достижения в области жидкостной экстракции / под ред. К. Хансона. М.: Химия, 1974. 645 с.
3. Яцун С. Ф., Мищенко В. Я., Мищенко Е. В. Влияние вибрационного воздействия на процесс экстракции в пищевой промышленности // Изв. вузов. Пищевая технология. 2009. № 4. С. 70–72.
4. Hančil V., Rod V., Řeháková M. Mass transfer cell with vibrational mixing // Chem. Eng. J. 1978. Vol. 16, No. 1. P. 51–56.
5. Тарасов В. В., Чжан Д. С. Динамический межфазный слой в неравновесных системах жидкость/жидкость // ДАН. 1996. Т. 350, № 5. С. 647–649.
6. Тарасов В. В., Чжан Д. С., Ларин Г. Г. Массопередача при периодических возмущениях межфазной границы системы жидкость/жидкость // Теоретические основы химической технологии. 2000. Т. 34, № 2. С. 188–194.
7. Кизим Н. Ф., Голубина Е. Н., Чекмарев А. М. Резонансные свойства межфазной поверхности в системах жидкость/жидкость // ДАН. 2003. Т. 392, № 3. С. 362–364.
8. Голубина Е. Н., Кизим Н. Ф., Чекмарев А. М. Резонансная частота как индикатор состояния динамического межфазного слоя в экстракционных системах с Д2ЭГФК // ДАН. 2012. Т. 447, № 5. С. 519–522.
9. Golubina E., Kizim N., Alekseeva N. Intensification of the extraction of rare earth elements at the local mechanical vibration in the interfacial layer // Chemical Engineering & Processing: Process Intensification. 2018. Vol. 132, No. 10. P. 98–104.

10. Кизим Н. Ф., Голубина Е. Н. Межфазные образования в экстракционных системах с Д2ЭГФК или ТБФ // *Радиохимия*. 2016. Т. 58, № 3. С. 248–254.
11. Кизим Н. Ф., Голубина Е. Н. Влияние внешних факторов на повышение скорости экстракции при колебательном воздействии на динамический межфазный слой // *Журнал прикладной химии*. 2013. Т. 86, № 5. С. 734–739.
12. Способ определения межфазного натяжения: пат. 2210758 Россия МПК 7 G 01 N 13/02, 13/00; заявл. 08.11.01; опубл. 20.08.03. 9 с.
13. Кизим Н. Ф., Голубина Е. Н. Спонтанная поверхностная конвекция и скорость экстракции (реэкстракции) в системах с трибутилфосфатом и ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислотой // *Журнал прикладной химии*. 2020. Т. 93, № 7. С. 1005–1011.

References

1. Yagodin G. A., Kagan S. Z., Tarasov V. V., Ochkin A. V., Sinegribova O. A., Sergievskij V. V., Vygon V. G. *Osnovy zhidkostnoy ekstraktsii* [Fundamentals of liquid extraction]. Moscow, Khimiya, 1981, 400 p.
2. *Posledniye dostizheniya v oblasti zhidkostnoy ekstraktsii* [Recent advances in the field of liquid extraction]. Moscow, Khimiya, 1974, 645 p.
3. Yatsun S. F., Mishchenko V. Ya., Mishchenko E. V. Vliyaniye vibratsionnogo vozdeystviya na protsess ekstraktsii v pishchevoy promyshlennosti [The influence of vibration on the extraction process in the food industry]. *Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya* [News of universities. Food technology], 2009, No. 4, pp. 70–72. (In Russ.).
4. Hančil V., Rod V., Řeháková M. Mass transfer cell with vibrational mixing. *Chemical Engineering Journal*, 1978, Vol. 16, pp. 51–56.
5. Tarasov V. V., Xiang Z. D. Dinamicheskij mezhfaznyj sloj v neravnovesnyh sistemah zhidkost'/zhidkost' [Dynamic interfacial layer in nonequilibrium liquid-liquid systems]. *Doklady Rossijskoj akademii nauk* [Reports of the Russian Academy of Sciences], 1996, Vol. 350, pp. 271–273. (In Russ.).
6. Tarasov V. V., Zhang D. X., Larin G. G. Massoperedacha pri periodicheskikh vozmushcheniyakh mezhfaznoy granitsy sistemy zhidkost'/zhidkost' [Mass transfer under periodic disturbances of the interface of the liquid/liquid system]. *Teoreticheskie osnovy himicheskoy tekhnologii* [Theoretical foundations of chemical technology], 2000, Vol. 34, pp. 188–194. (In Russ.).
7. Kizim N. F., Golubina E. N. Rezonansnye svoystva mezhfaznoj poverhnosti v sistemah zhidkost'/zhidkost' [Resonance properties of the interface in liquid-liquid systems]. *Doklady Rossijskoj akademii nauk* [Reports of the Russian Academy of Sciences], 2003, Vol. 392, pp. 240–242. (In Russ.).
8. Golubina E. N., Kizim N. F., Chekmarev A. M. Rezonansnaya chastota kak indikator sostoyaniya dinamicheskogo mezhfaznogo sloya v ekstrakcionnyh sistemah s D2EGFK [Resonance frequency as an indicator of the state of the dynamic interfacial layer in extraction systems containing di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid]. *Doklady Rossijskoj akademii nauk* [Reports of the Russian Academy of Sciences], 2012, Vol. 447, pp. 220–223. (In Russ.).
9. Golubina E., Kizim N., Alekseeva N. Intensification of the extraction of rare earth elements at the local mechanical vibration in the interfacial layer. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 2018, Vol. 132, pp. 98–104.
10. Kizim N. F., Golubina E. N. Mezhfaznye obrazovaniya v ekstrakcionnyh sistemah s D2EGFK ili TBF [Interfacial Formations in Extraction Systems with HDEHP and TBP]. *Radiohimiya* [Radiochemistry], 2016, Vol. 58, pp. 287–294. (In Russ.).
11. Kizim N. F., Golubina E. N. Vliyanie vneshnih faktorov na povyshenie skorosti ekstrakcii pri kolebatel'nom vozdeystvii na dinamicheskij mezhfaznyj sloj [Effect of external factors on the increase in the extraction rate in a vibration treatment on the dynamic interfacial layer]. *Zhurnal prikladnoj himii*. [Russian Journal of Applied Chemistry], 2013, Vol. 86, pp. 680–686. (In Russ.).

12. Kizim N. F., Golubina E. N. *Sposob opredeleniya mezhfaznogo natyazheniya. Pat. 2210758 Russia IPC 7 G 01 N 13/02, 13/00*. [Method for determining interfacial tension. Patent 2210758 Russia IPC 7 G 01 N 13/02, 13/00], application 08.11.01, publ. 08.20.03, 9 p.
13. Kizim N. F., Golubina E. N. Spontannaya poverhnostnaya konvekciya i skorost' ekstrakcii (reekstrakcii) v sistemah s tributilfosfatom i di-(2-etilgeksil)-fosfornoj kislotoj [Spontaneous Surface Convection and Extraction (Stripping) Rate in Systems with Tributyl Phosphate and Di(2-ethylhexyl) Hydrogen Phosphate]. *Zhurnal prikladnoj himii*. [Russian Journal of Applied Chemistry], 2020, Vol. 93, pp. 1042–1048. (In Russ.).

Информация об авторах

Л. А. Башлаев — магистрант;

Е. Н. Голубина — доктор химических наук, профессор;

Н. Ф. Кизим — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой фундаментальной химии.

Information about the authors

L. A. Bashlaev — Master's Degree Student;

E. N. Golubina — Dr. Sc. (Chemistry), Professor;

N. F. Kizim — Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the department of fundamental chemistry.

Статья поступила в редакцию 05.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 05.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.