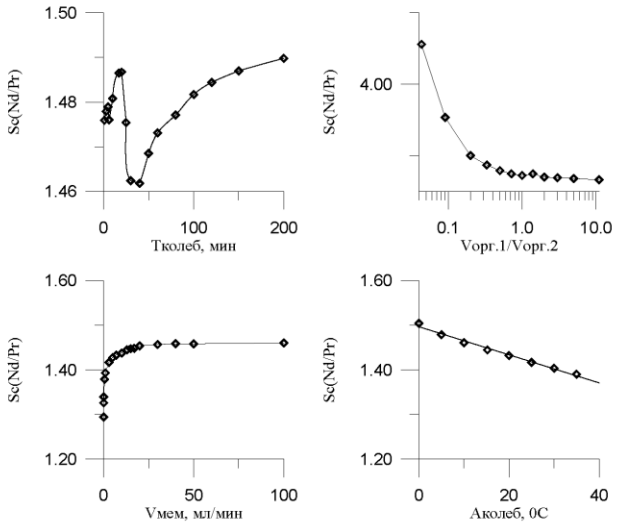

Рис. 2. Зависимость коэффициента разделения Nd и Pr от: периода колебаний; отношения объемов органической фазы в экстракторах; скорости жидкой мембраны и амплитуды колебаний

Fig. 2. The separation coefficient of Nd and Pr separation vs oscillation's period, ratio between organic phases volumes in extractors, liquid membrane flow rate and oscillation's amplitude

ния опыта по разделению РЗЭ, используя математическую модель и варьируя такие параметры, как частота и амплитуда колебаний температуры, скорость жидкой мембраны и соотношение объемов органической фазы между экстракторами. Результаты оптимизации представлены на рис. 2.

Работа поддержана Министерством энергетики США и Американским Фондом Гражданских Исследований и Развития, гранты RCO-20000-SC14 и RUC2-20011-ST-04.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Afonin M.A. et al.** Chemical and electrochemical oscillatory extraction of F-elements - new procedure development.// Journal of Alloys and Compounds. 2004. V. 374. P. 426-430.
2. **Kopyrin A., Baulin A.A., Afonin M.A.** Oscillatory Extraction System with a Liquid Membrane for Separating REEs // Radiochemistry. 2005. V. 47. N. 4. P. 387-391. Translated from Radiokhimiya. 2005. V. 47, N 4. P. 355-358.
3. **Stöhr C. et al.** Separation of Mixtures of Heavy Metals by Parametric Pumping with Variation of pH // Chemical Engineering & Technology. 2001. V. 24, N 9. P. 879-883.
4. **Field R. J., Burger M.** Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems. New York: Wiley. 1985. 681 p.
5. **Полак Л. С., Гольденберг М. Я., Левицкий А. А.** Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука. 1984. 280 с.

Кафедра технологии редких и рассеянных элементов

УДК 621.039

А.А. Копырин, М.А. Афонин, А.А. Фомичев

РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТЕРМОКОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

(Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)
e-mail: kopyrin@lti-gti.ru

Изучено влияние периодических колебаний температуры на процессы экстракции и реэкстракции в экстракционных системах: №1: 6М $NaNO_3$ – $Nd(NO_3)_3$ – $Pr(NO_3)_3$ – ТБФ – керосин и №2: [$Nd(NO_3)_3$·3ТБФ] – [$Pr(NO_3)_3$·3ТБФ] – керосин – 0,1М HNO_3. Проведен эксперимент с периодическим влиянием температуры на экстракционную систему $NaNO_3$ – $Nd(NO_3)_3$ – $Pr(NO_3)_3$ – ТВР – керосин – 0,1М HNO_3 для разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) сплошной жидкой мембраной между двумя экстракторами, который позволил получить более высокий коэффициент разделения РЗЭ.

Разделение химически подобных элементов в неравновесных условиях – перспективный метод для увеличения фактора их разделения. Реализация процесса в неравновесных условиях, используя феномен колебательной экстракции, позволяет использовать разность в кинетике ком-

плексообразования и скоростей экстракции [1]. Одним из возможных способов отклонения системы от равновесного состояния – это периодическое воздействие температуры на экстракторы. Однако периодическое воздействие температуры на экстрактор не описано в литературе.

Для исследования поведения систем в условиях нестационарной экстракции, определения констант скоростей экстракции, определения энергий активации редкоземельных элементов использовались различные модификации одной экспериментальной установки. Схема основной модификации экспериментальной установки для исследования поведения систем в условиях нестационарной экстракции (рис. 1) следующая: эмульсия из термостатических экстракторов 16, 17 подается перистальтическим насосом 10 в центробежные сепараторы 5, 6, через турбидиметры 11, 12. После разделения из сепаратора 5 органическая фаза перетекает в экстрактор 17 и из сепаратора 6 органическая фаза поступает в экстрактор 16 через спектрофотометр 8.

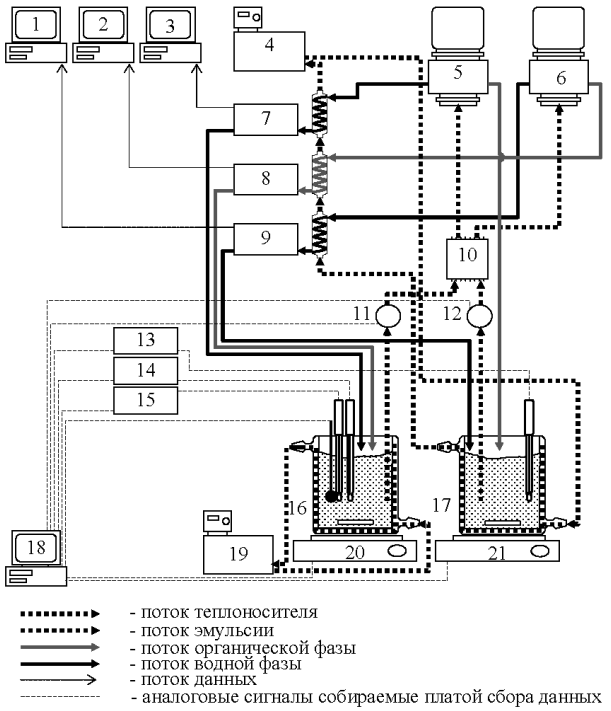

Рис. 1. Экспериментальная установка: 1-3, 18 компьютеры; 4, 19 – термостаты; 5, 6 – центробежные сепараторы ЭЦ-33 НИКИМТ; 7, 8, 9 – спектрофотометры СФ-2000 ОКБ спектр; 10 –перистальтический насос; 11, 12 – турбидиметры; 13 –pH-метр; 14, 15 - потенциометры; 16, 17 – экстракторы; 20, 21 – магнитные мешалки

Fig. 1. Experimental setup: 1-3, 18 computers; 4, 19 – thermostats; 5, 6 – centrifugal separators EC-33 NIKIMT; 7, 8, 9 – spectrophotometers SF-2000 OKB spektr; 10 –peristaltic pump; 11, 12 – turbidimeters; 13 –pH-meter; 14, 15 - potentiometers; 16, 17 – extractors; 20, 21 – magnetic stirrers

Проходя через обе водные фазы органическая фаза образует сплошную жидкую мембрану. После спектрофотометров 7, 9 водные фазы возвращаются в их соответствующие экстракторы. Сбор данных (pH, Red/Ox-потенциал водной фазы, температура и мутность эмульсии) производится со скоростью более 1 Гц с использованием платы сбора данных в компьютере 18 и специально разработанного программного обеспечения. Спектрофотометры на основе ПЗС-матриц снимают спектры каждые 6-15 секунд. Разрешением каждого спектра, используя специально разработанное программное обеспечение, мы получаем концентрации нескольких элементов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вначале проводилось исследование кинетики экстракции РЗЭ в одном экстракторе с определением констант скоростей экстракции. Для определения констант скоростей экстракции $Nd(NO)_3$ и $Pr(NO)_3$ 0,5 М ТБФ в керосине со снятием кинетических кривых использовалась модификация экспериментальной установки с одним экстрактором (ячейкой Льюиса). Начальный участок кинетической кривой используется для определения константы скорости экстракции прямой реакции, а конечный участок для обратной.

Константу скорости экстракции можно рассчитать согласно реакции (1) из уравнения (2) с допущением, что при экстракции Nd и Pr ТБФ в условиях эксперимента имеет место реакция первого порядка по ТБФ и иону РЗЭ [2].

$$Me^{3+} + 3(NO_3^-) + 3ТБФ \rightleftarrows Me(NO_3)_3 3ТБФ \quad (1)$$

$$\frac{\partial([Me(NO_3)_3 3ТБФ])}{\partial t} = \vec{k} \cdot [Me^{3+}] \cdot [ТБФ] \quad (2)$$

Для нахождения константы скорости экстракции допускается следующее упрощение: концентрацию свободного ТБФ можно считать неизменной и равной 0,5 М, т.к. концентрации Nd и Pr в органической фазе очень малы - (рис. 2).

Концентрация Nd и Pr (моль/дм^3) в органической фазе зависит от времени (минуты) следующим образом:

$$C_{Nd} = 5.35 \cdot 10^{-5} \cdot t - 0.000251$$
$$C_{Pr} = 1.19 \cdot 10^{-4} \cdot t - 0.000576 \quad (3)$$

Значение $\vec{k}$ рассчитывается согласно формуле (4):

$$\vec{k} = \frac{\partial([Me(NO_3)_3 3ТБФ])}{\partial t} \cdot \frac{1}{[Me^{3+}] \cdot [ТБФ]} \quad (4)$$

Константа скорости обратной реакции $\overleftarrow{k}$ находится из равенства скоростей прямой и об-

ратной реакций в условиях равновесия. В условиях опыта равновесие достигается включением магнитной мешалки 6 (рис. 1) на максимальные обороты на 15 мин.

$$\overleftarrow{k} = \vec{k} \cdot [ТБФ] \frac{[Me^{3+}]}{[\overline{Me(NO_3)_3 3ТБФ}]} \qquad (5)$$

где [ТБФ] в условиях равновесия равна:

$$[ТБФ] = C_0 - 3 \cdot \sum [\overline{Me(NO_3)_3 3ТБФ}] \qquad (6)$$

Согласно выше приведенным уравнениям получаем:

$\overrightarrow{K}(\mathrm{Pr}) = 1,77 \cdot 10^{-4} (M \cdot мин \cdot см^2)$

$\vec{k}(\mathrm{Pr}) = 5,35 \cdot 10^{-3} (M \cdot мин)^{-1} = 8,92 \cdot 10^{-5} (M \cdot сек)^{-1}$

$\overrightarrow{K}(Nd) = 2,72 \cdot 10^{-4} (M \cdot мин \cdot см^2)$

$\vec{k}(Nd) = 8,21 \cdot 10^{-3} (M \cdot мин)^{-1} = 1,37 \cdot 10^{-4} (M \cdot сек)^{-1}$

$\overleftarrow{K}(\mathrm{Pr}) = 1,23 \cdot 10^{-4} (M \cdot мин \cdot см^2)$

$\overleftarrow{k}(\mathrm{Pr}) = 3,73 \cdot 10^{-3} (M \cdot мин)^{-1} = 6,22 \cdot 10^{-5} (M \cdot сек)^{-1}$

$\overleftarrow{K}(Nd) = 1,52 \cdot 10^{-4} (M \cdot мин \cdot см^2)$

$\overleftarrow{k}(Nd) = 4,6 \cdot 10^{-3} (M \cdot мин)^{-1} = 7,67 \cdot 10^{-5} (M \cdot сек)^{-1}$

где $K = \frac{k}{S}$ - это удельная константа скорости массопереноса через единицу границы массопереноса S. Эти и приведенные ниже константы были получены с погрешностью 10%.

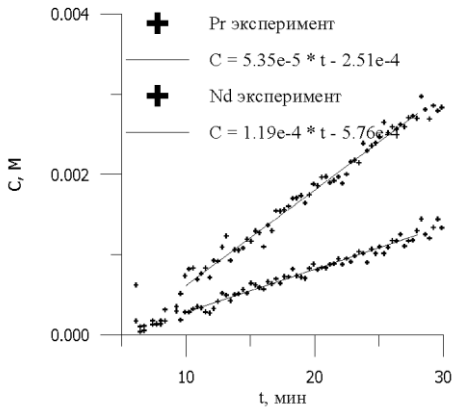

Рис. 2. Определение угла наклона прямолинейного участка кинетической кривой экстракции Nd и Pr
Fig. 2. Determination of straight line slope of Nd and Pr extraction kinetic curves

Исследование воздействия периодических колебаний температуры на экстракцию РЗЭ жидкой мембраной в неравновесных условиях проводилось для следующей экстракционной системы: 6M $NaNO_3$ – $Pr(NO_3)_3$ – $Nd(NO_3)_3$ – 0,7 M ТБФ– керосин – 0,1M HNO_3. В первом экстракторе (16, рис. 1.) 108 мл 6M$NaNO_3$ и 20 мл 0.7 M ТБФ в керосине. Во втором экстракторе 100 мл 0,7 M ТБФ в керосине и 120 мл 0,1M HNO_3. 12 мл раствора 0,5M $Pr(NO_3)_3$ и 0,5M $Nd(NO_3)_3$ в 6M $NaNO_3$ было добавлено в первый экстрактор в 4 мин экспериментального времени (рис. 3). Воздействие периодических колебаний температуры с амплитудой 20-35 K на систему было инициировано в тот же момент.

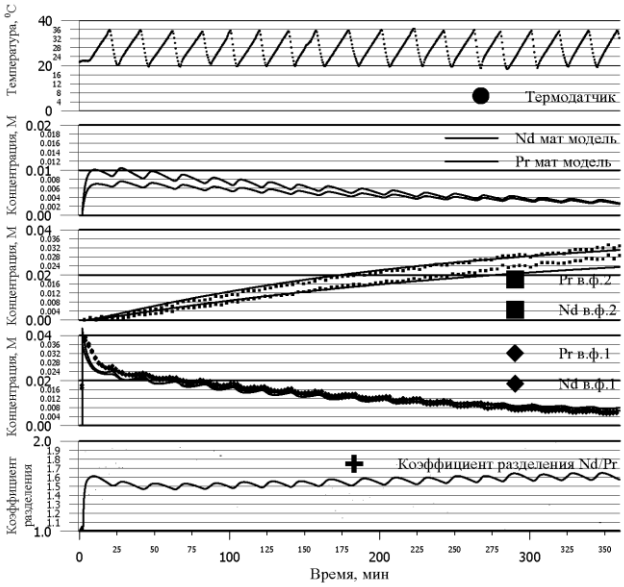

Рис. 3. Поведение экстракционной системы во времени под воздействием периодических колебаний температуры
Fig. 3. Temporal behavior of extraction system under periodical temperature oscillations

В среднем по опыту период колебаний составил 20 мин, скорость жидкой мембраны 13 мл/мин.

С первых минут опыта Pr и Nd быстро переходят в органическую фазу 0,7 M ТБФ за счет интенсивного перемешивания и использования сепаратора (5, рис. 1). Далее органическая фаза, жидкая мембрана, постепенно переносит Nd и Pr в 0,1M HNO_3. Коэффициент разделения РЗЭ оценивается как: $Sc_{Nd/Pr} = \left[\frac{C_{Nd}}{C_{Pr}}\right]_{в.ф.2} \Big/ \left[\frac{C_{Nd}}{C_{Pr}}\right]_{в.ф.1}$.

Работа поддержана Министерством энергетики США и Американским Фондом Гражданских Исследований и Развития, гранты RCO-20000-SC14 и RUC2-20011-ST-04.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Afonin M.A. et al.** Chemical and electrochemical oscillatory extraction of F-elements - new procedure development // Journal of Alloys and Compounds. 2004. V. 374. P. 426-430.
2. **Odashima T., Suzuki T., Ishii H.** Extraction kinetics of ytterbium with salicylaldehyde -octanohydrazone into 1,2-dichloroethane in the presence of both tributyl phosphate and perchlorate // Bull. Chem. Soc., Jpn. 1993. V. 66. P. 121-124.

Кафедра технологии редких и рассеянных элементов