

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ЦЕРИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИБУТИЛФОСФАТА В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДА

М.О. Костенко — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-7151-678X. Эл. почта: kostenko@supercritical.ru (для переписки)

К.Б. Устинович — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-5080-0335. Эл. почта: kustinovich@supercritical.ru

М.Ю. Синёв — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-3183-3721. Эл. почта: mysinev@yandex.ru

О.О. Паренаго — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-4329-3662. Эл. почта: orapenago@scf-tp.ru

В.Б. Барановская — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-0076-9990. Эл. почта: baranovskaya@list.ru

©2022 г. Поступила в редакцию 01.11.2021 г. Прошла рецензирование 15.11.2021 г. Принята к публикации 15.11.2021 г.

Исследована экстракция комплексов Ce(III) и Ce(IV) с трибутилфосфатом (ТБФ) из водных растворов различной кислотности в присутствии высаливателя (нитрата магния) в среде сверхкритических (СК) флюидов — CO₂ (СК-CO₂) и фреона R23 в статических и динамических условиях. Показано, что СК-CO₂ является более эффективным экстрагентом, чем фреон R23. Эффективность экстракции Ce(III) повышается с ростом концентрации нитрата магния и количества ТБФ в системе и снижается с ростом кислотности водного раствора. Зависимость эффективности экстракции от давления более сложная: при давлении СК-CO₂ ниже 10 МПа (при 40°C) резко падает растворимость ТБФ в нем. С ростом давления выше этой величины происходит снижение степени перехода комплекса Ce(III) во флюидную фазу. Получено уравнение изотермы экстракции и определены его параметры для условий, близких к оптимальным для экстракции Ce(III). Церий в форме Ce(IV) более эффективно экстрагируется СК-CO₂ даже при высокой кислотности водного раствора, однако состояние Ce(IV) в водном растворе комплекса неустойчиво; полный переход в состояние Ce(III) происходит в течение ~14 суток. Экстракция в динамическом режиме с использованием противоточной экстракционной колонны не может быть описана в рамках модели «теоретических степеней разделения» (или «теоретических тарелок»). Причиной, по-видимому, является неустойчивость раствора ТБФ в СК-флюиде и образование взвеси мелких капель жидкого ТБФ, являющегося более эффективным экстрагентом, чем истинный раствор ТБФ во флюиде. Однако такой переход приводит к резкому возрастанию эффективности экстракционной колонны как массообменного аппарата.

К л ю ч е в ы е с л о в а: экстракция, сверхкритический флюид, комплексы церия, водные растворы, трибутилфосфат.

ВВЕДЕНИЕ

Технологии переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) и обращения с радиоактивными продуктами, включая высокоактивные отходы (ВАО),

в настоящее время доведены до практического использования. В то же время обращение с нетехнологическими отходами (НТО — отходы дезактивации, аналитических лабораторий и пр.), в том числе — в относительно малых объемах, требует иных подходов и дальнейшего развития. Одним из путей снижения затрат на обращение с нетехнологическими радиоактивными отходами (РАО) является использование малоотходных технологий, обеспечивающих извлечение ценных компонентов из НТО. В этом отношении особый интерес представляют безводные или маловодные технологии, которые позволяют получать концентраты радиоактивных веществ и исключить или минимизировать образование вторичных ВАО низкой концентрации. Одним из таких методов является сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) — экстракционное извлечение радиоактивных веществ, в том числе, в среду сверхкритических флюидов.

Выделение катионов различных металлов — компонентов ОЯТ — из водных растворов с использованием жидкостной экстракции хорошо отработано и широко отражено в литературе (см., например, [1—4]). Как правило, катионы металлов группы актиноидов и редкоземельных элементов (РЗЭ) экстрагируются в виде комплексов с органическими лигандами, например трибутилфосфатом (ТБФ), фосфоновыми кислотами и их производными, дигликольамидами, краун-эфирами и пр. [5—7]. Эти комплексы включают анионы неорганических кислот (например, нитрат или фосфат), что делает их электронейтральными и способными переходить в гидрофобный растворитель. К сожалению, всегда остается опасность перехода следовых количеств в органический растворитель, что вызывает необходимость утилизировать его особым образом после вывода из технологической цепочки.

Ряд веществ в состоянии СК-флюида (диоксид углерода, фреоны, пропан) могут быть удачной альтернативой органическим растворителям при работе с компонентами ОЯТ. В этом случае практически исключается возможность перехода следов радиоактивных веществ в растворитель, поскольку растворяющая способность флюида полностью теряется после декомпрессии.

Метод СФЭ принципиально применим как для переработки жидких РАО, так и для дезактивации технологического оборудования и твердых отходов [8—11].

По указанным причинам создание экстракционных технологий переработки радиоактивных материалов с использованием СК-флюидов является весьма актуальной задачей.

Многочисленными исследованиями показано, что комплексы ионов РЗЭ, например с ТБФ, содержат три молекулы лиганда и образуются по схеме:



где Ln^{3+} — катион металла, S — молекула лиганда.

В азотнокислых растворах образуются комплексы, в которых ионы Ln^{3+} входят в состав комплексного аниона:



Возможность образования комплексов двух типов приводит к возникновению сложных (в том числе немонотонных) зависимостей эффективности экстракции (коэффициента межфазного распределения) от концентрации кислоты: с ростом концентрации нитрат-ионов равновесие (2) сдвигается вправо. Однако высокая кислотность может приводить как к изменению

величины константы нестойкости комплекса, так и к понижению величины коэффициента межфазного распределения K (константа, определяющая отношение равновесных концентраций распределенного вещества в сосуществующих фазах) ввиду большего геометрического размера анионного комплекса и его заряженности. Анализ литературных данных показывает [2], что повышение концентрации ионов NO_3^- за счет введения солей-нитратов приводит к монотонному росту эффективности экстракции, в то время как рост кислотности при добавлении HNO_3 может оказывать на нее противоположное воздействие.

В целом, сложность состава экстрагируемого комплекса приводит к усложнению физико-химических закономерностей процесса извлечения по сравнению с экстракцией индивидуальных соединений. В первую очередь, коэффициент K неизбежно становится зависимым не только от способности экстрагента сольватировать экстрагируемый комплекс, но и от устойчивости самого трехкомпонентного комплекса в водном растворе. Иными словами, даже в том диапазоне параметров, в котором межфазное равновесие для экстрагируемого комплекса описывается простыми зависимостями, могут возникать сложные закономерности при варьировании параметров водного раствора (например, общей ионной силы раствора, его кислотности, концентраций ионов извлекаемого металла и противоионов — кислотных остатков). Для некоторых систем с органическими растворителями такие зависимости хорошо изучены (см., например, [12—15]). Однако аналогичных данных применительно к СФЭ найдено значительно меньше [8, 16—18]. В этом случае описание дополнительно усложняется сильной зависимостью свойств самого экстрагента — СК-флюида — от параметров состояния и модифицирования водой и органическими соединениями, используемыми в качестве лигандов.

В данной работе сделана попытка оценить влияние ряда параметров на эффективность сверхкритической флюидной экстракции при извлечении из водных растворов металлов на примере комплексов церия в форме Ce(III) и Ce(IV) с трибутилфосфатом (ТБФ). Эти комплексы представляют как самостоятельный интерес (ионы РЗЭ, включая церий, входят в состав продуктов деления и ОЯТ), так и служат модельными объектами, позволяющими изучать общие закономерности различных процессов, включая СФЭ, без использования радиоактивных веществ. Рассматривается их экстракция из азотнокислых водных растворов в среду СК-флюидов — CO_2 и трифторметана (фреона R23).

С технологической точки зрения, как правило, наиболее целесообразно проведение массообменных процессов (к которым относятся и процессы экстракции) в непрерывном режиме. Эффективность массообмена повышается при организации противоточного режима движения фаз маточного раствора и экстрагента. Помимо физико-химических характеристик системы существуют дополнительные факторы, определяющие эффективность процесса в аппарате противоточного типа. Так, организация противотока накладывает некоторые ограничения на свойства сред, в первую очередь на соотношение их плотностей, которым определяется возможность эффективного разделения фаз в противотоке. Кроме того, величины скоростей потоков и их соотношение также определяют возможность эксплуатации массообменного аппарата. Ввиду необходимости поддержания устойчивого рабочего режима колонны, указанные величины могут варьироваться в ограниченных диапазонах. Они же влияют на интенсивность массообмена между

фазами и, наряду с физико-химическими характеристиками системы, определяют эффективность процесса в целом.

Данные об использовании динамических режимов экстракции комплексов металлов группы актиноидов и редкоземельных элементов (РЗЭ) из водных растворов в среду СК-флюидов, наиболее интересных с технологической точки зрения, в литературе не найдены. Поэтому в работе была поставлена задача осуществления СФЭ указанных комплексов в динамическом режиме с использованием противоточной экстракционной колонны, а также проверка возможности моделирования работы такой колонны на основании данных о равновесии в системах «соли церия—ТБФ—нитратные водные растворы—СК-флюид».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведение статических экспериментов

Схема установки для проведения статических экспериментов по определению коэффициентов межфазного распределения комплексов «Се — ТБФ» в системе «водные растворы—СК-флюид» приведена на рис. 1.

Эксперименты проводили при 40 °С в стальном автоклаве высокого давления (3) объемом 20 мл (эффективный объем с учетом перемешивающего якоря составил 19,2 мл). Автоклав устанавливали на технические весы и при помощи автоматической пипетки загружали 5 мл церийсодержащего водного раствора и 0,5—1 мл ТБФ; величины навесок компонентов фиксировали с точностью 0,01 г для дальнейшего расчета реального мольного состава системы. После этого автоклав герметизировали и подключали к насосу (1) (модель Supercritical-24 производства SSI Teledyne, США) через игольчатый кран (2) (HiP, США). Все соединения в экспериментальной установке были выполнены из стального капилляра с внешним диаметром 1/16" и внутренним диаметром 0,5 мм. Автоклав помещали в водный термостат (4), собранный на основе погружного блока M02 (Термэкс, Томск), и выдерживали в течение 5 мин для достижения температурного равновесия, после чего насосом подавали диоксид углерода или трифторметан. С момента достижения необходимого давления систему выдерживали в термостате в течение 20 мин при активном перемешивании среды встряхиванием при помощи внутреннего якоря. После этого перекрывали игольчатый кран, извлекали сосуд из термостата, отсоединяли его от насоса и взвешивали на технических весах для

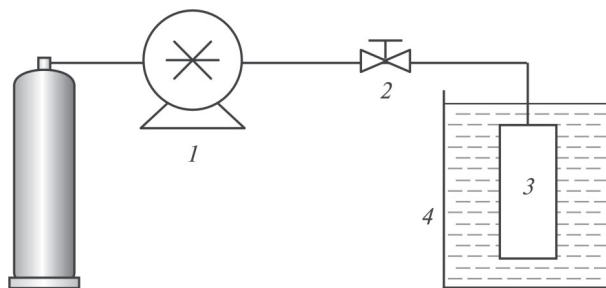


Рис. 1. Схема установки для проведения статической экстракции:

1 — насос, 2 — игольчатый кран, 3 — автоклав высокого давления, 4 — жидкостной термостат

оценки равновесного содержания углекислоты или трифторметана в системе. Отбор пробы жидкой фазы осуществляли через игольчатый кран из нижней части автоклава; объем отбираемой пробы составлял 2—3 мл.

Для подготовки к следующему эксперименту в автоклаве полностью сбрасывали давление, промывали его 50 мл дистиллированной воды, а затем 10 мл ацетона и высушивали.

Растворимость трибутилфосфата в СК-СО₂

Одним из основных компонентов изучаемой системы является органический лиганд — трибутилфосфат (ТБФ), ограниченно растворимый в обеих средах (в водном растворе и СК-флюиде). Для упрощения системы и обеспечения возможности проведения экстракции в противоточной колонне, необходимо было предварительно определить такое количество ТБФ в системе, которое позволяло бы работать в двухфазном режиме без выделения ТБФ в отдельную фазу. Этого можно добиться, если количество ТБФ в системе не превышает суммарной его растворимости в заданных объемах водного раствора и СК-флюида при определенных параметрах последнего.

Оценку растворимости ТБФ в СК-СО₂ проводили в смотровой ячейке высокого давления общим объемом ~50 мл. В ячейку помещали заданный объем ТБФ и 20 мл водного раствора, содержащего нитрат церия (~0,05 г/л по элементу церию), нитрат магния (высаливатель) и азотную кислоту в определенных соотношениях. Через наблюдательное стекло отслеживали изменения, происходящие в системе при напуске в ячейку СК-флюида. На рис. 2

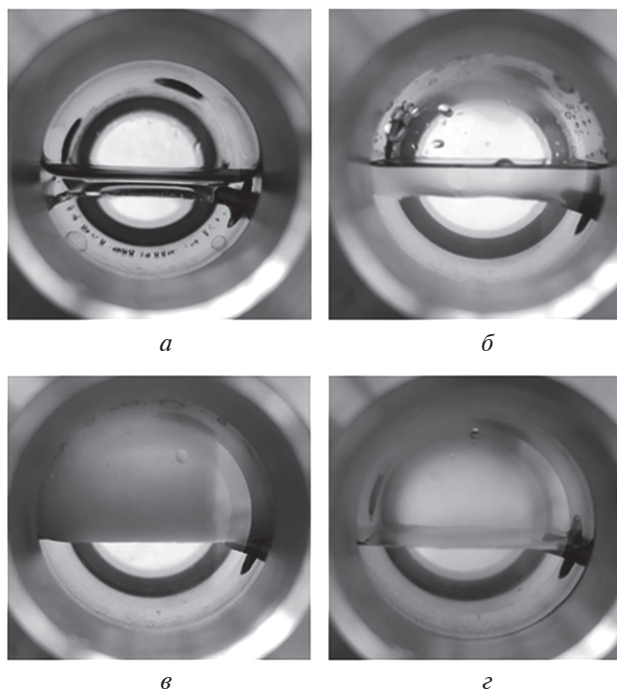


Рис. 2. Вид межфазной границы в системе «водный раствор Се—ТБФ» в смотровой ячейке (50 °С):

а — исходная система без CO₂; *б* — 10 МПа CO₂; *в* — 15 МПа CO₂; *г* — 20 МПа CO₂

можно проследить изменения в системе, содержащей 20 мл раствора нитрата церия в 3 М HNO_3 и 2 мл ТБФ, при 50 °С. В начальный момент времени (рис. 2а) СК-флюид в системе отсутствует и отчетливо видно разделение водного (нижний слой, большего объема) и органического слоев. С ростом давления CO_2 в системе наблюдаются следующие изменения:

- органический слой теряет прозрачность;
- увеличивается объем обоих жидких слоев;
- изменяется вид межфазных границ («вода—органический слой» и «органический слой—газ»), что указывает на снижение поверхностного натяжения (кривизна менисков становится менее выраженной).

Эти изменения говорят о том, что в присутствии СК- CO_2 происходит постепенное (с ростом его давления) насыщение им как органического, так и водного слоя (см. рис. 2а и 2б). При достижении определенного давления CO_2 наступает своего рода «критический переход» — исчезает межфазная граница между органическим слоем и слоем фазы флюида, т.е. полное их смешение. В самой точке перехода можно наблюдать состояние взвеси (дисперсии) мелких капель органической фазы в СК-флюиде (см. рис. 2в). По-видимому, в этой точке происходит выравнивание плотностей двух (органической и флюидной) фаз при возрастании взаимной растворимости ТБФ и CO_2 с ростом давления последнего. При 40 и 50 °С такой переход происходит при давлении CO_2 12 и 15—17 МПа, соответственно. По данным [19], плотность СК- CO_2 при этих условиях равна 0,718 и 0,700—0,741 г/см³, соответственно. Таким образом, с точностью, которую обеспечивает эксперимент в смотровой ячейке, можно считать, что при 40—50 °С полное растворение 2 мл ТБФ в системе, состоящей из водного раствора указанного состава и СК- CO_2 , при их объемном соотношении ~ (2 : 3) достигается при плотности СК флюида $\geq 0,7$ —0,72 г/см³, что существенно выше критической плотности (0,4676 г/см³) и близко к плотности жидкого CO_2 при 25 °С на кривой насыщения (0,710 г/см³ при 6,43 МПа).

Отметим, что плотность жидкого ТБФ равна (при 25 °С) 0,977 г/см³. При взаимном растворении ТБФ с СК- CO_2 встречные изменения плотностей фаз должны приводить к их выравниванию, что, по-видимому, и наблюдается в точке исчезновения органической фазы.

По наблюдаемым изменениям объемов фаз и состояния межфазной границы можно заключить, что также происходит взаимное растворение воды и флюида. К сожалению, ввиду неопределенностей, связанных с изменением плотностей сосуществующих растворов, невозможно количественно оценить взаимную растворимость воды и CO_2 в этих условиях. Однако ее наличие следует иметь в виду, по крайней мере, качественно, как и неизбежное влияние на нее третьего вещества — ТБФ, а также и влияние присутствия воды во флюидной фазе на растворимость в ней ТБФ. Если в самом грубом приближении не принимать этих явлений во внимание, то из соотношения количеств ТБФ и CO_2 в точке перехода можно рассчитать величину концентрации насыщенного раствора (растворимость) ТБФ в СК- CO_2 . При 40 °С она составляет около 65 г в 1 л CO_2 (или с учетом плотности СК- CO_2 — около 0,09 г/г). При переходе к условиям статических экспериментов это означает, что при внесении в автоклав до 1 мл ТБФ достигается полное его растворение в фазе флюида при указанных давлениях последнего.

При использовании трифторметана вместо CO_2 полное смешение фаз фреона и ТБФ происходит при давлениях от 9,5—10 МПа. В соответствии с

изложенным, нижней границей по давлению рабочего флюида следует считать 12 (CO₂) и 10 (трифторметан) МПа, т.к. при более низком давлении возможно расслоение флюидной фазы и/или образование взвеси частиц ТБФ во флюиде (см., например, рис. 2в). Рабочий диапазон температур также ограничен: при повышении температуры резко падает плотность флюида и, как следствие, — растворимость в нем ТБФ. Для ее повышения необходим дополнительный рост давления. При этом неизбежно возрастают требования к аппаратуре по механической прочности и ее металлоемкость.

Таким образом, оптимальный диапазон параметров проведения экстракции выбранными флюидами (CO₂ и трифторметан — фреон R23) с использованием ТБФ в качестве лиганда для связывания ионов церия ограничен температурами 40—50 °С и давлением не ниже 12 (CO₂) и 10 (трифторметан) МПа.

Приготовление рабочих водных растворов

Как было указано выше, к водным растворам, содержащим экстрагируемые ионы, предъявляется ряд требований по составу (наличие достаточно высокой концентрации анионов, которые должны входить в состав экстрагируемых комплексов) и физическим свойствам (в первую очередь — высокой плотности, необходимой для надежного разделения водной и флюидной фаз в условиях противотока). Кроме того, желательно, чтобы раствор имел высокое значение ионной силы (произведение концентраций противоионов в степенях, соответствующих их заряду) для обеспечения эффекта высаливания — понижения равновесной концентрации нейтральных веществ в условиях установившегося межфазного равновесия [20]. При прочих равных условиях, этот эффект обеспечивает более полный переход нейтральных комплексов ионов металлов с органическими лигандами в органическую или флюидную фазу. По этой причине, базовый рабочий раствор помимо нитрата церия(III) содержал нитрат магния в высокой концентрации. В некоторых случаях раствор содержал также азотную кислоту.

Для приготовления рабочих растворов в мерные колбы объемом 1 л заливали расчетное количество концентрированной азотной кислоты (квалификация ХЧ, исходная концентрация 66,5 %) для получения растворов с концентрациями 0,5, 1 и 3 М, и доводили до метки дистиллированной водой. В полученных растворах азотной кислоты, а также в дистиллированной воде растворяли расчетные количества Ce(NO₃)₃·6H₂O (производство «Реахим», квалификация ЧДА) для получения растворов с концентрацией Ce(III) около 50 мг/л, а затем — Mg(NO₃)₂·6H₂O («Реактивторг», квалификация Ч) — для получения рабочих растворов с содержанием 1,5 и 3 М.

Конечную концентрацию церия во всех рабочих растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии в индуктивно связанной плазме (ИСП-АЭС) с использованием ИСП-спектрометра ICAP PRO XP (Thermo Electron Corp., США). Для приготовления калибровочных растворов сравнения использовали стандартные растворы производства фирмы High Purity Standards (США), содержащие 1000 мг/л и 10 000 мг/л Се. Растворы сравнения, содержащие 1, 10, 50 и 100 мг/л Се, готовили последовательным разбавлением указанных стандартных растворов дистиллированной водой по ГОСТ 6709.

Содержание азотной кислоты в растворах определяли титрованием стандартным 0,1 М раствором NaOH.

Составы использованных рабочих растворов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав рабочих растворов

№ раствора	Концентрация $Mg(NO_3)_2$, моль/л	Концентрация HNO_3 , моль/л	Концентрация $[Ce]_0$, мг/л
1	1,5	0	41,2
2	1,5	0,37	46,2
3	1,5	0,76	43,1
4*	1,5	2,25	29,5
5	3	0	21,4
6	3	0,26	22,3
7	3	0,53	21,8
8*	3	1,56	13,2
10	3	0	60,1
11	3	0	99,0
12	3	0	12,2
13	3	0	30,5
9**	1,2	5,15	34,7

* Экстракцию СК-флюидами из растворов (4) и (8) не проводили; экстракция смесью 10 % ТБФ в гексане показала отсутствие падения концентрации церия;

** Раствор желтого цвета содержит $Ce(IV)$; полностью обесцветился через 14 суток.

Синтез гидроксида $Ce(IV)$ и приготовление рабочего раствора $Ce(IV)$

В 50 мл дистиллированной воды растворили 5 г $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. При интенсивном перемешивании на магнитной мешалке к раствору добавили 100 мл водного раствора аммиака (ОСЧ, 29,6 %). К образовавшемуся белому осадку $Ce(OH)_3$ порциями по 5 мл с интервалом 5 мин добавили 20 мл раствора пероксида водорода (~35 %). При этом осадок меняет цвет на красно-оранжевый, предположительно соответствующий соединению $Ce(OH)_3(OOH)$. Содержимое колбы перемешивали в течение 2 часов при 60 °С; при этом осадок изменил цвет на ярко-желтый, который соответствует целевому гидроксиду $Ce(OH)_4$. Осадок отфильтровали на бумажном фильтре и промыли 50 мл дистиллированной воды. После выдержки в сушильном шкафу при 105 °С для удаления остаточной влаги, продукт остудили в эксикаторе до комнатной температуры и размолотили в фарфоровой ступке до мелкодисперсного порошка желтого цвета.

В водном растворе азотной кислоты с концентрацией ~10 М растворили $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ до концентрации 1,2 М. К полученному раствору добавили $Ce(OH)_4$ из расчета достижения концентрации $Ce(IV)$ ~50 мг/л. На основании данных титриметрического анализа о концентрации азотной кислоты, к полученному раствору добавили расчетное количество водного раствора $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1,2 М) для доведения концентрации HNO_3 до ~5 М. Содержание

Сверхкритическая флюидная экстракция церия из водных растворов с использованием трибутилфосфата в качестве лиганда

церия в растворе определяли методом ИСП-АЭС. Полученный раствор имел выраженную желтую окраску, интенсивность которой постоянно снижалась: через три дня ослабление окраски было заметно визуально, а спустя две недели после приготовления раствор полностью обесцветился. Это свидетельствует о полном переходе Ce(IV) в Ce(III) .

Проведение экстракции в динамическом режиме

Схема установки для проведения сверхкритической флюидной экстракции в противоточном динамическом режиме представлена на рис. 3. Основным ее узлом является термостатируемая колонна (1) (внутренний диаметр 30 мм, длина 270 см), заполненная насадкой из нержавеющей стали (ASPN $3 \times 3 \times 0,2$) (2) (длина заполненной части — 200 см), в которую через вентили (3) и (4) подаются потоки исходного водного раствора и экстрагента. Исходный раствор подается в колонну с помощью жидкостного насоса (5) и под действием силы тяжести стекает вниз в зону накопления рафината (6), откуда периодически сливается в приемную емкость (7). Двухкомпонентный экстрагент (СК-флюид + ТБФ) подается с помощью насосов (8) и (9), потоки которых

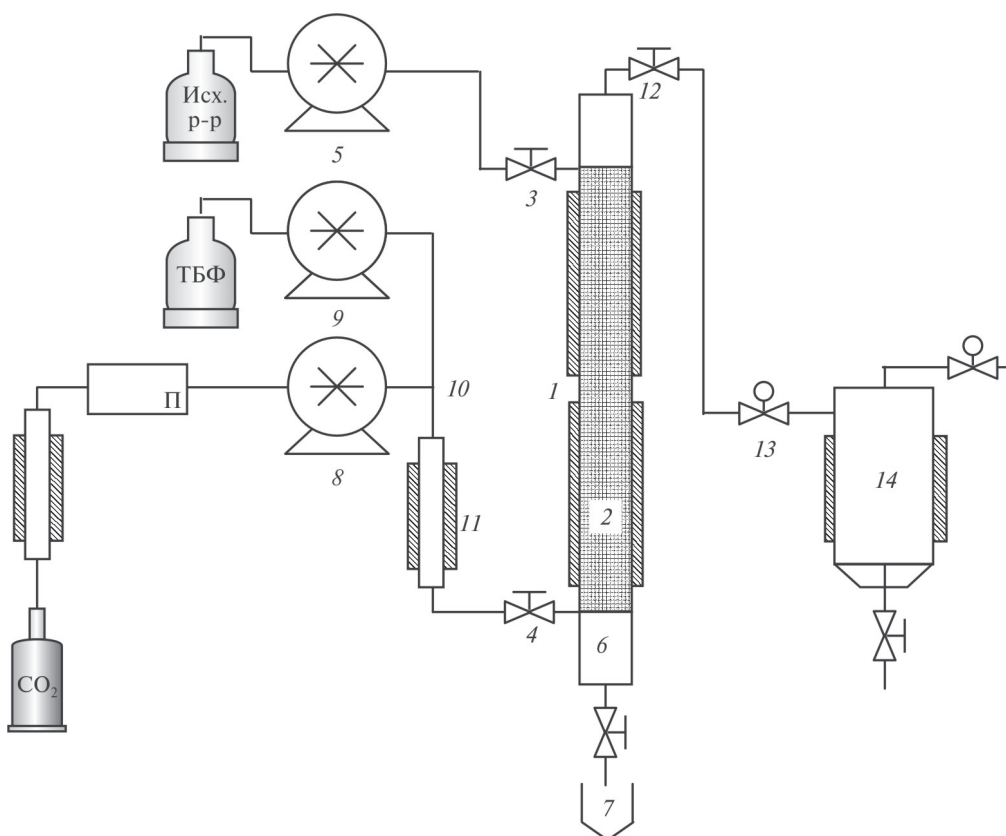


Рис. 3. Схема установки для проведения противоточной сверхкритической экстракции: 1 — термостатируемая колонна; 2 — насадка; 3, 4, 12 — вентили; 5 — жидкостный насос; 6 — зона накопления рафината; 7 — приемная емкость; 8, 9 — насосы; 10 — смеситель; 11 — предварительный нагреватель; 13 — регулятор обратного давления; 14 — сепаратор

смешиваются в смесителе (10) и нагреваются до заданной температуры в предварительном нагревателе (11). СК-экстракт покидает колонну через вентиль (12), расширяется при прохождении регулятора обратного давления (13) и разделяется на газ и конденсированные компоненты в сепараторе (14).

Последовательность проведения экстракции:

- колонна и все теплообменники термостатируются при заданных температурах;
- колонна заполняется СК-флюидом; одновременно с этим включается насос подачи соразтворителя (ТБФ);
- после повышения и стабилизации давления в колонне при заданном значении включается подача исходного водного раствора;
- периодически (раз в 10–20 мин) открывается нижний вентиль для слива накопившейся водной фазы (рафината);
- первые порции жидкости не учитываются, как полученные в неустановившихся условиях;
- по прошествии времени, необходимого для стабилизации условий в колонне, рафинат собирают и анализируют;
- по окончании процесса давление в колонне снижается, и ее промывают дистиллированной водой.

Удерживаемый в колонне объем определяли путем измерения количества водного раствора, оставшегося в колонне после остановки входящих потоков и медленного сброса давления.

Состав исходных растворов и условия проведения противоточной экстракции были выбраны на основании опытов в стационарных условиях.

Методика вычисления распределения церия между фазами

Концентрацию церия в фазе СК-флюида рассчитывали на основании определенной экспериментально концентрации его в водном растворе по формуле:

$$[\text{Ce}]_{\text{СКФ}} = ([\text{Ce}]_{\text{w}_0} - [\text{Ce}]_{\text{w}}) \cdot V_{\text{w}} / V_{\text{СКФ}}, \quad (3)$$

где $[\text{Ce}]_{\text{w}_0}$ и $[\text{Ce}]_{\text{w}}$ — начальная и равновесная концентрации церия в водном растворе по данным анализа, соответственно, г/л; V_{w} и $V_{\text{СКФ}}$ — объемы водной и флюидной фаз, соответственно, мл.

При этом полагали, что суммарный объем флюидной фазы равен сумме объемов флюида и ТБФ и что в ходе экстракции отношение $V_{\text{w}}/V_{\text{СКФ}}$ остается постоянным.

Аналогичную формулу использовали для расчета концентрации церия во флюидной фазе в динамических экспериментах (экстракция в колонне). Разница состояла в том, что вместо объемов фаз использовали объемные скорости подачи компонентов:

$$[\text{Ce}]_{\text{СКФ}} = ([\text{Ce}]_{\text{w}_0} - [\text{Ce}]_{\text{w}}) \cdot W_{\text{w}} / (W_{\text{ТБФ}} + W_{\text{Ф}}), \quad (4)$$

где W_{w} , $W_{\text{ТБФ}}$ и $W_{\text{Ф}}$ — объемные скорости подачи водного раствора, ТБФ и флюида (CO_2 или трифторметана), соответственно, мл/мин.

Величина коэффициента межфазного распределения церия может быть рассчитана по данным статического эксперимента по формуле

$$K = [\text{Ce}]_{\text{СКФ}} / [\text{Ce}]_{\text{w}}. \quad (5)$$

Методика определения числа теоретических тарелок (ЧТТ)

При оценке эффективности массообменных аппаратов принято использовать термин «теоретическая тарелка», или более точно — «теоретическая ступень разделения». Под ней понимается такой участок аппарата, на котором происходит разделение (в случае экстракции — распределение выделяемого компонента), соответствующее одной равновесной статической стадии. Интегральными показателями, определяющим интенсивность массообмена в конкретном аппарате в заданном диапазоне параметров его работы, являются число теоретических тарелок (ЧТТ), или ступеней экстракции, и высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ). Из приведенного определения следует, что параметры ЧТТ и ВЭТТ являются характеристиками именно аппарата, а свойства фаз, между которыми происходит перераспределение целевого компонента, определяют (ограничивают) рабочий режим аппарата, в котором эти параметры считаются неизменными. Это позволяет в значительной мере упростить определение характеристик экстракционной колонны как массообменного аппарата, если ограничиться той областью параметров, в которой работа оборудования заведомо устойчива, а описание самого процесса экстракции наиболее упрощено.

В первую очередь это касается зависимости коэффициента межфазного распределения от концентрации извлекаемого компонента: если его в некотором приближении можно считать постоянным, то для определения величин ЧТТ и ВЭТТ можно использовать относительно простые аналитические выражения. Однако в данном случае речь идет об экстракционном извлечении сложного комплекса, стабильность которого в водном растворе и СК-флюиде зависит от концентраций других компонентов системы — нитрат-ионов и лиганда, а растворимость последнего в обеих средах заведомо ограничена. Поэтому ввести большой избыток лиганда в водный раствор по отношению к катионам РЗЭ и, тем самым, обеспечить постоянство коэффициента K в интересующем нас диапазоне концентраций, представляется проблематичным. По этой причине, по-видимому, более приемлемым в данном случае способом определения величин ЧТТ и ВЭТТ является графический. Несмотря на то, что в его основе лежит целый ряд допущений, он весьма широко используется на практике и хорошо зарекомендовал себя при проектировании экстракционного оборудования и анализа эффективности его работы.

Сущность метода состоит в построении в одной системе координат графиков двух зависимостей. Одна из них — зависимость между равновесными величинами концентраций распределяемого компонента в двух средах (изотерма экстракции), в данном случае — зависимость концентрации церия во флюидной фазе (y) от концентрации в водном растворе (x). Эта зависимость может быть получена по данным статического эксперимента при варьировании исходной концентрации церия в водном растворе и постоянстве всех других параметров (соотношение объемов фаз, температура, давление флюида, количество лиганда, кислотность и общая ионная сила раствора).

Вторая графическая зависимость — так называемая рабочая линия — получается как прямая, соединяющая две крайние точки, в которых соприкасаются фазы в колонне: одна точка — нижняя точка контакта (x_n и y_n : рафинат — водный раствор, максимально очищенный от перераспределяемого компонента и чистый флюид-экстрагент), а вторая — верхняя точки контакта (x_b и y_b :

исходный водный раствор и максимально обогащенный перераспределяемым компонентом флюид).

Принципиально важным является то, что все точки рабочей линии лежат ниже равновесной кривой. Именно это обеспечивает наличие движущей силы процесса экстракции — разницу в химических потенциалах распределяемого компонента в двух средах и возможность его непрерывного перехода в фазу экстрагента по всей высоте колонны.

Осуществление графического метода определения ЧТТ проиллюстрировано на рис. 4. На рисунках пунктиром представлены различные варианты равновесных кривых. Прямая, одинаковая для всех случаев, — рабочая линия, проведенная через координаты верхней и нижней точек контакта фаз.

Число теоретических ступеней разделения (или теоретических тарелок) определяется ломанной линией, проведенной между равновесной кривой (кривой насыщения экстрагента, изотермой экстракции) и рабочей линией. Следует иметь в виду, что форма, или уравнение равновесной кривой определяется в независимых экспериментах на установках различных типов и с использованием различных методов обработки измеряемых параметров. Приведенные графики показывают, в какой степени вид равновесной кривой влияет на точность определения параметра ЧТТ: различные формы «выпуклых» изотерм (рис. 4а и 4б) или несколько различающиеся наклоны прямых «Y—X» (рис. 4в и 4г) приводят для одного и того же набора данных $\{x_n, y_n; x_b, y_b\}$ к значениям ЧТТ, отличающимся в несколько раз.

Следует еще раз подчеркнуть, что в рамках изложенной модели физический смысл имеют только такие точки или участки рабочей линии, которые целиком лежат ниже кривой насыщения. Единственным условием, при

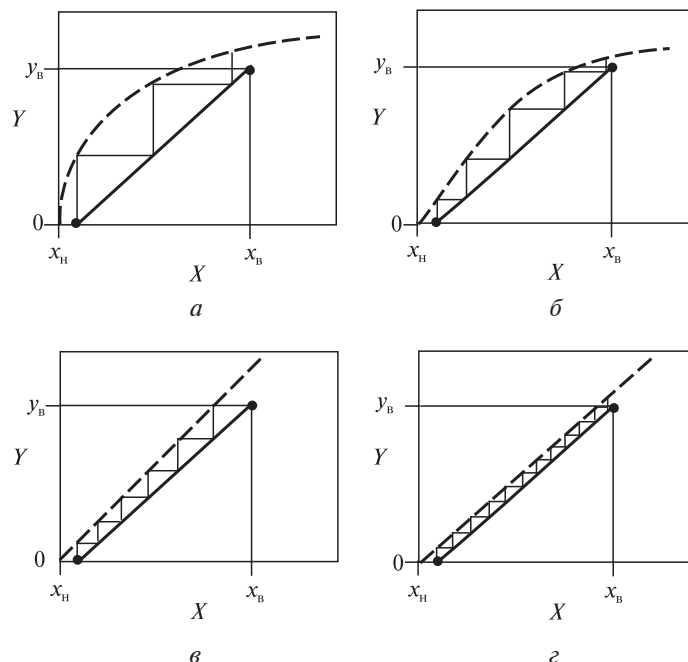


Рис. 4. Иллюстрация графического метода определения числа теоретических ступеней экстракции (теоретических тарелок)

котором концентрация распределяемого компонента может оказаться выше, чем соответствующее данной величине x_i определяемое кривой насыщения (или уравнением изотермы экстракции) значение концентрации в фазе экстрагента (y_i), является изменение физических свойств или состояния экстрагента в ходе процесса в массообменном аппарате. В этих условиях, как следует из самой логики модели, в рамках которой существует понятие ЧТТ (или ВЭТТ), величина этого параметра не может быть определена на основании данных эксперимента в аппарате противоточного типа. При этом эффективность разделения неизбежно окажется выше, поскольку только в этом случае рабочая кривая (или ее часть) может лежать выше равновесной кривой, построенной для экстрагента с неизменными свойствами. Однако охарактеризовать эффективность разделения становится затруднительным, поскольку такой процесс будет протекать в режиме, не описываемым существующими простыми моделями.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракция комплексов Ce(III) и Ce(IV) из водных растворов в статических условиях. Зависимость эффективности экстракции от параметров системы

Для оценки эффективности противоточной экстракционной колонны, как массообменного аппарата, необходимо наличие данных о равновесном распределении выделяемого компонента между фазами в зависимости от его концентрации в исходной фазе, в данном случае — в водном растворе.

План статических экспериментов по экстракции комплексов Ce(III) и Ce(IV) был составлен по результатам предварительных опытов по определению растворимости ТБФ в СК-СО₂ и трифторметане (фреоне R23). Полученные данные приведены в табл. 2 и 3 и на рис. 5 и 6.

Таблица 2

Условия проведения статических экспериментов по экстракции комплексов церия

№	№ раствора	Флюид	Давление, МПа	Масса водного раствора, г	Масса флюида, г	Объем (масса)(г) ТБФ, мл
1	1	СО ₂	12	5,81	10,33	0,5 (0,49)
2	1	СО ₂	12	5,88	10,36	1 (0,97)
3	2	СО ₂	12	5,89	10,44	0,5 (0,48)
4	2	СО ₂	12	5,88	10,38	1 (0,97)
5	3	СО ₂	12	6,02	10,31	0,5 (0,50)
6	3	СО ₂	12	6,02	10,27	1 (0,96)
7	5	СО ₂	12	6,57	10,44	0,5 (0,49)
8	5	СО ₂	10	6,63	9,70	1 (0,96)
9	5	СО ₂	12	6,69	10,23	1 (0,97)
10	5	СО ₂	14	6,57	10,68	1 (0,97)
11	5	R23	10	6,61	11,95	1 (0,97)

Окончание таблицы 2

Условия проведения статических экспериментов по экстракции комплексов церия

№	№ раствора	Флюид	Давление, МПа	Масса водного раствора, г	Масса флюида, г	Объем (масса)(г) ТБФ, мл
12	6	CO ₂	12	6,65	10,32	0,5 (0,49)
13	6	CO ₂	12	6,68	10,27	1 (0,97)
14	7	CO ₂	12	6,71	10,32	0,5 (0,49)
15	7	CO ₂	12	6,71	10,29	1 (0,97)
16	10	CO ₂	12	6,50	10,21	1 (0,97)
17	11	CO ₂	12	6,50	10,32	1 (0,97)
18	12	CO ₂	12	6,50	10,31	1 (0,97)
19	13	CO ₂	12	6,50	10,27	1 (0,97)
20	9	CO ₂	12	6,46	10,45	0,5 (0,49)

* Во всех случаях объем исходного водного раствора составлял 5 мл, объем фазы СК-флюида ~14,2 мл.

Данные табл. 3 показывают, что существует широкая область составов водных растворов, в которой при выбранных параметрах СК-флюидов заметного снижения концентрации церия после проведения экстракции не наблюдается. Во-первых, это растворы № 1—4 (нумерация рабочих растворов — в соответствии с табл. 1), в которых содержание нитрата магния, играющего роль высаливателя и «резервуара» нитрат-ионов, не превышает 1,5 моль/л.

Что касается растворов с концентрацией Mg(NO₃)₂ 3,0 моль/л, то при их использовании наблюдается явная тенденция к снижению эффективности экстракции с ростом кислотности (рис. 5). Выше уже указывалось, что с ростом концентрации азотной кислоты эффективность экстракции комплексов РЗЭ органическими растворителями может снижаться. Возможно, при экстракции СК-флюидами этот эффект еще более выражен, чем в случае органических растворителей. Следует отметить, что при еще более высокой кислотности (растворы № 4 и № 8) мы не наблюдали снижения концентрации церия в водном растворе даже при использовании органического экстрагента (гексан).

Эти наблюдения, возможно, указывают на то, что константа равновесия образования комплекса Ce(III) с ТБФ в кислой среде снижается. Возможен также переход некоторого количества кислоты (экстракция) в СК-флюид, что приводит к снижению его экстрагирующей способности по отношению к комплексам церия.

Особый интерес представляет зависимость экстрагирующей способности модифицированного ТБФ СК флюида от давления (и, соответственно, плотности). Как показывают данные рис. 6, с ростом давления выше 10 МПа эффективность экстракции снижается. Особенно это заметно при переходе от 10 к 12 МПа. Возможно, такое необычное поведение СК-флюида как экстрагента имеет место ввиду того, что переход во флюидную фазу комплексов церия с ТБФ и азотной кислотой, имеющих большой размер, приводит к дополнительному нарушению в системе межмолекулярных взаимодействий.

**Сверхкритическая флюидная экстракция церия
из водных растворов с использованием трибутилфосфата в качестве лиганда**

Таблица 3

Результаты статических экспериментов по экстракции комплексов церия

№	№ раствора	[ТБФ], мас. доля	[Ce], мг/л	[Ce] _{СКФ} , мг/л	K
1	1	0,045	42,3	*	—
2	1	0,086	42,1	*	—
3	2	0,044	45,5	*	—
4	2	0,085	44,7	*	—
5	3	0,046	43,6	*	—
6	3	0,085	43,2	*	—
7	5	0,045	17,6	1,34	0,076
8	5	0,090	12,9	2,99	0,232
9	5	0,087	14,5	2,43	0,168
10	5	0,083	14,6	2,39	0,164
11	5	0,075	18,3	1,08	0,059
12	6	0,045	22,9	*	—
13	6	0,086	19,2	1,11	0,060
14	7	0,045	21,9	*	—
15	7	0,086	20,3	0,54	0,030
16	10	0,087	50,8	3,27	0,064
17	11	0,087	80,8	6,41	0,079
18	12	0,087	7,8	1,56	0,201
19	13	0,087	21,1	3,31	0,157
20	9	0,045	25,8	2,89	0,083

* Снижение концентрации не наблюдается.

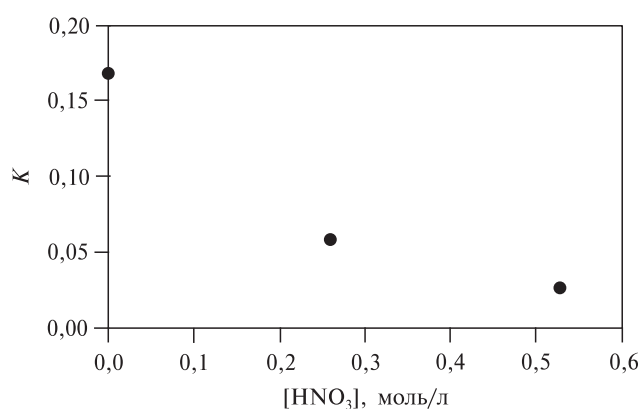


Рис. 5. Зависимость коэффициента межфазного распределения от кислотности водного раствора; 40 °С, СК-флюид — CO₂ (12 МПа), концентрация Mg(NO₃)₂ 3,0 моль/л; массовая доля ТБФ в CO₂ ≈ 8,5 %

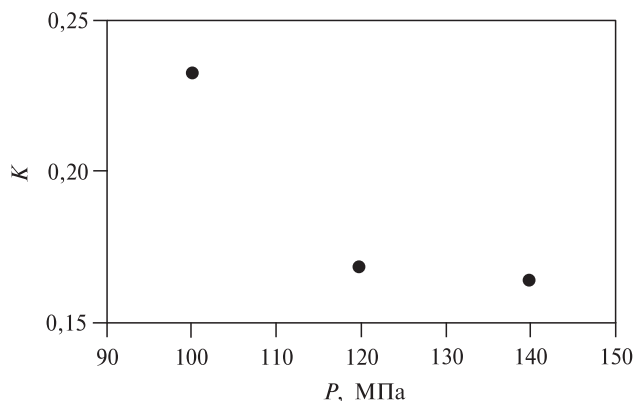


Рис. 6. Зависимость коэффициента межфазного распределения от давления; 40 °С, СК-флюид — CO₂ (12 МПа), концентрация Mg(NO₃)₂ 3,0 моль/л; массовая доля ТБФ в CO₂ ≈ 8,5 %; азотная кислота в растворе отсутствует

Действительно, как было показано выше, растворимость ТБФ возрастает с ростом давления и, соответственно, плотности флюида (CO₂) в исследованном диапазоне. Однако комплекс Ce(III) с ТБФ включает три молекулы этого лиганда и дополнительно — три аниона NO₃⁻. Возможно, что в случае экстракции примеси, имеющей большой размер молекулы, мы имеем дело с высоким положительным значением фактора (критерия) Кричевского:

$$\langle Kr \rangle = \lim_{x \rightarrow 0} (\partial P / \partial x)_{T,V}. \quad (6)$$

Если величина $\langle Kr \rangle$ отрицательна, то введение компонента во флюид приводит к росту устойчивости системы за счет возрастания интенсивности межмолекулярных взаимодействий (и, соответственно, снижению общего давления), и наоборот. Возможно, что примеси, имеющие молекулы большого размера, оказывают «разрыхляющее» действие на флюид и снижают общую устойчивость системы.

Еще одна возможная причина такой зависимости эффективности экстракции от давления будет рассмотрена ниже.

Обращает на себя внимание также сильная зависимость эффективности экстракции от концентрации ТБФ в системе. Резкое снижение экстрагирующей способности СК-флюида наблюдается уже при концентрациях ТБФ, намного превышающих концентрацию церия. Но даже такой его избыток не позволяет эффективно экстрагировать церий. Сравнение строк 7 и 9 (табл. 3) показывает, что двукратное снижение количества введенного ТБФ приводит к двукратному уменьшению коэффициента межфазного распределения. Что касается растворов, содержащих азотную кислоту (строки 6 и 7), то такое же снижение количества ТБФ приводит к тому, что снижение содержания церия в водном растворе после экстракции оказывается ниже чувствительности аналитической методики.

Сравнение экстракционной способности двух флюидов — CO₂ и трифторметана при сопоставимых условиях (состав водного раствора, давление, объемная концентрация ТБФ) показывает, что CO₂ примерно вдвое более эффективен. С учетом того, что CO₂ также имеет более приемлемые для работы в динамическом режиме характеристики (выше разность плотностей водной и

флюидной фаз при прочих равных условиях), в дальнейших экспериментах на противоточной колонне трифторметан не использовался.

Еще одно важное наблюдение касается экстракции церия в состоянии Ce(IV). Как показывает сравнение строк 7 и 20 (табл. 3) церий в этой форме более эффективно экстрагируется СК-флюидом (в данном случае CO₂), даже несмотря на высокую кислотность раствора (в нейтральных растворах эта форма церия имеет очень низкую устойчивость). К сожалению, полученный водный раствор, содержащий Ce(IV) (раствор № 9), оказался неустойчивым даже при комнатной температуре и без добавления органических соединений. Яркий желто-оранжевый цвет раствора явным образом становится менее интенсивным в течение 2–3 суток, а на 14-е сутки раствор становится практически бесцветным. Столь быстрое изменение состояния церия в растворе не позволяет провести серию экспериментов при варьировании интересующих нас параметров. По этой причине все дальнейшие эксперименты проводили с церием в форме Ce(III).

Таким образом, проведенные исследования влияния параметров на эффективность экстракции комплексов Ce(III) и Ce(IV) выявили следующие закономерности:

- СК-CO₂ является более эффективным экстрагентом, чем трифторметан (фреон R23);
- эффективность экстракции снижается с ростом давления СК-CO₂ и кислотности водного раствора;
- повышение концентраций ТБФ и нитрата магния, являющегося высаливателем и «донором» нитрат-ионов, увеличивает эффективность экстракции;
- церий в форме Ce(IV) более эффективно экстрагируется СК-CO₂ даже при высокой кислотности водного раствора, однако само это состояние церия в растворе является неустойчивым.

Форма изотермы экстракции комплекса Ce(III) с трибутилфосфатом сверхкритическим CO₂

Как было сказано в методической части, надежное определение эффективности противоточной экстракционной колонны как массообменного аппарата по численному критерию ЧТТ возможно только при наличии достоверных данных о равновесном соотношении концентраций выделяемого вещества в контактирующих фазах в достаточно широком диапазоне. По этой причине нами была поставлена серия экспериментов по выявлению формы изотермы экстракции, т.е. равновесной зависимости «[Ce]_{СКФ} — [Ce]_W» при параметрах, представляющих наибольший интерес с точки зрения проведения экстракции в динамическом противоточном режиме.

На рис. 7 приведен пример изотермы экстракции для СК-CO₂ при 12 МПа из раствора № 5. Зависимость представляет собой кривую с насыщением, которая вполне удовлетворительно описывается уравнением:

$$[Ce]_{СКФ} = A \cdot b \cdot [Ce]_W / (1 + b \cdot [Ce]_W), \quad (7)$$

с параметрами $A = 9,71$ мг/л, $b = 0,024$ л/мг. При этом коэффициент детерминации составляет 0,9996.

Используемая зависимость аналогична по форме ряду известных уравнений, например, уравнению изотермы адсорбции Лэнгмюра и имеет вполне понятный физический смысл: параметру A можно приписать смысл предельной

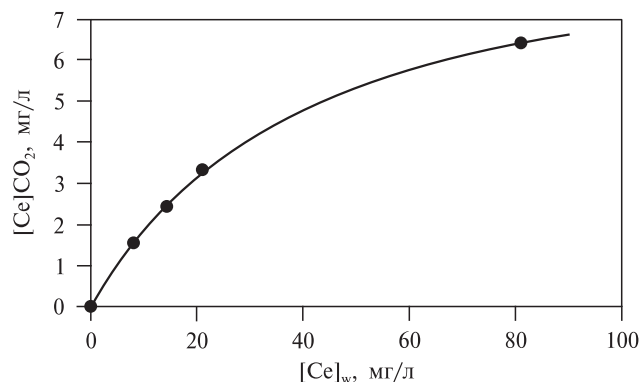


Рис. 7. Изотерма экстракции — зависимость равновесной концентрации церия в фазе флюида от равновесной концентрации в водном растворе; СК-СО₂, 12 МПа, раствор № 5, отношение (по массе) ТБФ/СО₂ = 1/10; точки — эксперимент, сплошная кривая — описание

растворимости комплексов Се(III) с ТБФ и нитрат-ионами при данных параметрах состояния («емкости» СК-растворителя по указанным комплексам), а b — смысл константы межфазного равновесия. Исходя из этого можно предположить, что параметр A должен зависеть от свойств флюидной фазы — типа использованного флюида, его плотности, содержания в нем соразтворителя (он же — органический лиганд, в данном случае — ТБФ), а также, возможно, температуры. Что касается параметра b , имеющего физический смысл константы равновесия, то он должен зависеть от температуры и от тех же (указанных выше) параметров флюидной фазы и свойств водного раствора, в первую очередь содержания в нем высаливателя и кислотности. Проверка этих предположений требует большого объема дополнительных экспериментов и является предметом дальнейших исследований.

В практическом отношении ценность полученной зависимости (7) состоит в том, что она может быть использована в дальнейшем при анализе экспериментов в противоточном режиме в соответствии с подходом, изложенным в методической части.

Экстракция в динамическом режиме

Данные экспериментов по экстракции комплекса Се(III) из растворов в динамическом режиме в противоточной экстракционной колонне приведены в табл. 4. В целом, качественные зависимости, отмеченные ранее для экстракции с статическим режимом, повторяются и в динамическом.

Однако главным результатом этих экспериментов явилось несоответствие качественных закономерностей с описанными выше: во всех случаях значения $[Ce]_{СКФ}$ для верхней точки рабочей линии, т.е. рассчитанное по уравнению (4) значение концентрации церия во флюидной фазе в верхней части колонны, находится выше равновесной кривой насыщения, как показано на рис. 8.

Как было сказано выше, эта картина качественно не соответствует модели, лежащей в основе вычисления параметров ЧТТ и ВЭТТ.

Причиной такого поведения системы, скорее всего, является нестабильность раствора ТБФ в СК-СО₂. Как показывают данные, полученные в эксперименте на смотровой ячейке, в изученном рабочем диапазоне параметров

Таблица 4

Результаты экспериментов по динамической (противоточной) экстракции комплекса
Ce(III)

№ раствора	Флюид	Давление, МПа	Температура, °С	Поток водн. раствора, мл/мин	Поток флюида, мл/мин	Поток ТБФ, мл/мин	$V_{улер}$, мл	[Ce] _{жв} , мг/л	[Ce] _{СКФ} , мг/л
5	CO ₂	12	40	10	27,97	1	100	15,2	1,72
5	CO ₂	12	40	10	27,97	2	200	4,57	5,20
5	CO ₂	10	40	5	13,99	1	300	4,38	5,27
5	CO ₂	14	40	10	27,97	2	100	9,16	3,67
5	CO ₂	12	40	5	27,97	2	50	2,88	3,43
5	CO ₂	12	40	10	13,99	1	50	13,33	6,76
6	CO ₂	12	40	10	27,97	2	200	4,25	5,73
7	CO ₂	12	40	5	13,99	1	—	1,17	6,54
5	R23	10	40	10	33,57	2	200	7,02	3,70

возможно образование взвеси капель жидкого ТБФ в СК-флюиде (этому соответствует помутнение верхней — флюидной — фазы в ячейке). Образующиеся мелкие капли ТБФ являются гораздо более эффективным растворителем для комплекса церия, что приводит к наблюдаемому росту эффективности экстракции.

Это же явление может быть причиной резкого скачка эффективности экстракции при снижении давления в статическом эксперименте (см. рис. 6), поскольку при более низком давлении выше вероятность образования взвеси жидких капель ТБФ в СК-флюиде. В динамическом режиме, особенно при

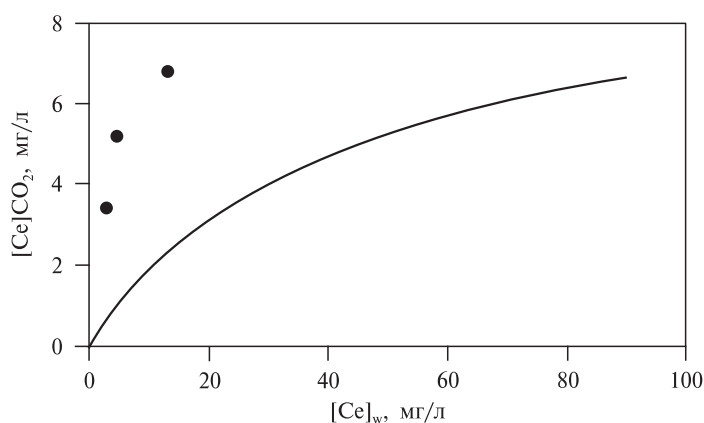


Рис. 8. Изотерма экстракции — зависимость равновесной концентрации церия в фазе флюида от равновесной концентрации в водном растворе (сплошная линия) и экспериментальные данные (обозначены точками), полученные в проточном режиме на экстракционной колонне; СК-CO₂, 12 МПа, раствор № 5

резком падении давления при отборе проб, вероятность возникновения нестабильности и расслоения флюидного раствора резко возрастает.

Полученные данные указывают на то, что мы имеем дело с неизвестным ранее явлением — резким возрастанием эффективности экстракции во флюидной системе «органический лиганд — СК-флюид» при нарушении гомогенности — образовании взвеси жидких капель ТБФ в СК-флюиде. Этот вывод, однако, требует более достоверного доказательства. Если он будет доказан, то данное явление потребует подробного изучения, поскольку дает в перспективе возможность создания экстракционных систем более высокой эффективности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании экстракции комплексов Се(III) и Се(IV) из водных растворов в среду сверхкритических флюидов — CO_2 и трифторметана (фреона R23) — показано, что:

— СК- CO_2 является более эффективным экстрагентом, чем трифторметан;
— эффективность экстракции снижается с ростом кислотности водного раствора комплекса Се(III);

— оптимальным для проведения экстракции комплекса «Се(III)—ТБФ—азотная кислота» является давление CO_2 в диапазоне 10—12 МПа: при более низком давлении падает растворимость ТБФ во флюидной фазе, при более высоком — снижается степень перехода ионов церия во флюидную фазу;

— повышение концентрации нитрата магния, являющегося высаливателем и «донором» нитрат-ионов, и ТБФ увеличивает эффективность экстракции;

— комплекс церия в форме Се(IV) с ТБФ более эффективно экстрагируется СК- CO_2 даже при высокой кислотности водного раствора, однако эта форма церия в азотнокислом растворе является неустойчивой.

Получено уравнение, описывающее равновесное распределение Се(III) между водной и флюидной фазами в присутствии ТБФ и нитрат-ионов (изотерма экстракции).

Работа противоточной экстракционной колонны не может быть описана в рамках модели «теоретических степеней разделения». Причиной, по-видимому, является неустойчивость раствора ТБФ в СК-флюиде и образование дисперсии ТБФ в СК-флюиде, являющейся более эффективным экстрагентом, чем истинный раствор ТБФ в нем. При этом эффективность экстракционной колонны как массообменного аппарата резко возрастает.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Финансирование исследования обеспечивала компания АО «Прорыв».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hesford E., Jackson E.E., McKay H.A.C.* // J. of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1959. Vol. 9. No 3—4. P. 279.

2. Корпусов Г.В., Патрушева Е.Н. Редкоземельные элементы. Экстракционные методы разделения редкоземельных элементов. М.: Наука, 1963. С. 195.
 3. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 2. / Под ред. К.А. Большакова. Изд. 2-е. М.: Высшая школа, 1978.
 4. Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. Металлургия редкоземельных металлов. М.: Металлургиздат, 2018. 732 с.
 5. Kurysheva V.V., Ivanova E.A., Prokhorva P.E. // *Chimica Techno Acta*. 2016. Vol. 3. No 2. P. 97.
 6. Ding X., Liu Q., Hou X., Fang T. // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2017. Vol. 47. No 2. P. 99.
 7. Lin F., Liu D., Maiti Das S., Prempeh N., Hua Y., Lu J. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. Vol. 53. No 5. P. 1866.
 8. Pitchaiah K.C., Sujatha K., Brahmmananda Rao C.V.S., Subramaniam S., Sivaraman N., Vasudeva Rao P.R. // *Radiochimica Acta*. 2015. Vol. 103. No 4. P. 245.
 9. Murzin A.A., Babain V.A., Shadrin A.Y., Kamachev V.A., Romanovskii V.N., Starchenko V.A., Podoinitsyn S.V., Revenko Y.A., Logunov M.V., Smart N.G. 2002. Vol. 44. No 4. P. 6.
 10. Samsonov M.D., Shadrin A.Yu., Shafikov D.N., Kulyako Yu.M., Myasoedov B.F. *Radiochemistry*. 2011. Vol. 53. No 2. P. 111.
 11. Nuclear Waste Management: Accomplishments of the Environmental Management Science Program. Ed. Wang P.W., Zachry T. Washington, DC: American Chemical Society, 2006. Vol. 943.
 12. Mishra S., Sahu S.K. // *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 166. P. 252.
 13. Cheremisina O.V., Sergeev V.V., Chirkst D.E., Litvinova T.E. // *Izv.VUZ. Tsvet. Met.* 2015. No 5. P. 25.
 14. Metwally E., Saleh A.Sh., Abdel-Wahaab S.M., El-Naggar H.A. // *J. Radioanal and Nucl. Chem.* 2010. Vol. 286. No 1. P. 217.
 15. El-Yamani I.S., Shabana E.I. // *J. of Radioanal. and Nuc. Chem., Articles*. 1984. Vol. 84. No 2. P. 307.
 16. Meguro Y., Iso S., Yoshida Z. // *Anal. Chem.* 1998. Vol. 70. No 7. P. 1262.
 17. Agrawal Y.K. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2006. Vol. 14. No 4. P. 621.
 18. Sinclair L.K., Tester J.W., Thompson J.F.H., Fox R.V. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. Vol. 58. No 22. P. 9199.
 19. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
 20. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты: Теория, эксперимент, практика. Л.: Химия, 1989. 308 с.
-
-

SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION OF CERIUM FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING TRIBUTYL PHOSPHATE AS A LIGAND

M.O. Kostenko — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-7151-678X. E-mail: kostenko@supercritical.ru (*for reference*)

K.B. Ustinovich — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-5080-0335. E-mail: kustinovich@supercritical.ru

M.Yu. Sinev — N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-3183-3721. E-mail: mysinev@yandex.ru

O.O. Parenago — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. Moscow State University named after M.V. Lomonosov, Russia. ORCID: 0000-0002-4329-3662. E-mail: oparenago@scf-tp.ru

V.B. Baranovskaya — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-0076-9990. E-mail: baranovskaya@list.ru

The extraction of Ce(III) and Ce(IV) complexes with tributyl phosphate (TBP) from aqueous solutions of various acidity in the presence of a salting-out agent (magnesium nitrate) into supercritical (SC) fluids, CO₂ and freon R23, was studied under static and dynamic conditions. It is shown that SC-CO₂ is a more efficient extractant than freon R23. The efficiency of Ce(III) extraction increases with an increase in the concentration of magnesium nitrate and the amount of TBP in the system and decreases with an increase in the acidity of the aqueous solution. The dependence of the extraction efficiency on pressure is more complex: at a pressure of SC-CO₂ below 10 MPa (at 40 °C), the solubility of TBP in it drops sharply. As the pressure rises above this value, the degree of transition of the Ce(III) complex into the fluid phase decreases. An equation for the extraction isotherm is obtained and its parameters are determined for conditions close to optimal for the extraction of Ce(III). Cerium in the form of Ce(IV) is more efficiently extracted by SC-CO₂ even at high acidity of the aqueous solution; however, the state of Ce(IV) in the aqueous solution of its complex is unstable; the complete transition to the Ce(III) state occurs within ~14 days. Dynamic extraction using a countercurrent extraction column cannot be described in terms of the «theoretical separation steps» (or «theoretical plates») model. The reason, apparently, is the instability of the TBP solution in the SC-fluid and the formation of a suspension of small drops of liquid TBP, which is a more efficient extractant than the true solution of TBP in the fluid. At the same time, such a transition leads to a sharp increase of the efficiency of the extraction column as a mass transfer apparatus.

Key words: extraction, supercritical fluid, cerium complexes, aqueous solutions, tributyl phosphate.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was performed using the equipment of the JRC PMR IGIC RAS.

REFERENCES

1. *Hesford E., Jackson E.E., McKay H.A.C.* // J. of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1959. Vol. 9. No 3—4. P. 279.
2. *Korpusov G.V., Patrusheva E.N.* Redkozemelnie elementi. Ekstrakcionnie metodi razdeleniya redkozemelnich elementov. M.: Nauka, 1963. S. 195.
3. *Chimia i tehnologia redkich i rasseyannich elementov. Chast 2 / Pod red. K.A. Bolshakova.* Izd. 2. M.: Visshaya shkola, 1978.
4. *Polyakov E.G., Nechaev A.V., Smirnov A.V.* Metallurgiya redkozemelnich elementov. M.: Metallurgizdat, 2018. 732 c.
5. *Kuryshcheva V.V., Ivanova E.A., Prokhorva P.E.* // Chimica Techno Acta. 2016. Vol. 3. No 2. P. 97.
6. *Ding X., Liu Q., Hou X., Fang T.* // Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2017. Vol. 47. No 2. P. 99.
7. *Lin F., Liu D., Maiti Das S., Prempeh N., Hua Y., Lu J.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. Vol. 53. No 5. P. 1866.
8. *Pitchaiah K.C., Sujatha K., Brahmmananda Rao C.V.S., Subramaniam S., Sivaraman N., Vasudeva Rao P.R.* // Radiochimica Acta. 2015. Vol. 103. No 4. P. 245.
9. *Murzin A.A., Babain V.A., Shadrin A.Y., Kamachev V.A., Romanovskii V.N., Starchenko V.A., Podoinitsyn S.V., Revenko Y.A., Logunov M.V.* // Smart N.G. 2002. Vol. 44. No 4. P. 6.
10. *Samsonov M.D., Shadrin A.Yu., Shafikov D.N., Kulyako Yu.M., Myasoedov B.F.* Radiochemistry. 2011. Vol. 53. No 2. P. 111.
11. Nuclear Waste Management: Accomplishments of the Environmental Management Science Program. Ed. Wang P.W., Zachry T. Washington, DC: American Chemical Society, 2006. Vol. 943.
12. *Mishra S., Sahu S.K.* // Hydrometallurgy. 2016. Vol. 166. P. 252.

**Сверхкритическая флюидная экстракция церия
из водных растворов с использованием трибутилфосфата в качестве лиганда**

13. *Cheremisina O.V., Sergeev V.V., Chirkst D.E., Litvinova T.E.* // *Izv.VUZ. Tsvet. Met.* 2015. No 5. P. 25.
 14. *Metwally E., Saleh A.Sh., Abdel-Wahaab S.M., El-Naggar H.A.* // *J. Radioanal and Nucl. Chem.* 2010. Vol. 286. No 1. P. 217.
 15. *El-Yamani I.S., Shabana E.I.* // *J. of Radioanal. and Nuc. Chem.* 1984. Vol. 84. No 2. P. 307.
 16. *Meguro Y., Iso S., Yoshida Z.* // *Anal. Chem.* 1998. Vol. 70. No 7. P. 1262.
 17. *Agrawal Y.K.* // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 2006. Vol. 14. No 4. P. 621.
 18. *Sinclair L.K., Tester J.W., Thompson J.F.H., Fox R.V.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. Vol. 58. No 22. P. 9199.
 19. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
 20. *Kessler Iu.M., Zaitsev A.L.* *Solvofobnie effekti. Teoria, eksperiment, praktika.* L.: Chimia, 1989. 308 s.
-
-