

ТЕОРЕТИЧНІ ЗАСАДИ ТА ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ФЛОТОЕКСТРАКЦІЇ: ОГЛЯД

І.М. Астрелін, Т.І. Обушенко, Н.М. Толстопалова, О.О. Таргонська

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Київ
e-mail: tio63@mail.ru

У статті викладено основні теоретичні положення, формулювання математичної моделі та детальне представлення напрямків застосування методу флотоекстракції разом із описом відповідних робіт дослідників з різних країн. На сьогоднішній день немає достатньо ефективного методу для попереднього концентрування, розділення чи очищення водних розчинів від цільових компонентів або забруднюючих речовин, який би дозволяв знизити витрату реагентів та дозволити працювати з великими об'ємами водних розведених розчинів. Даний метод поєднує в собі переваги флотації та екстракції. Так, флотоекстракція надає можливість використовувати малі об'єми органічних розчинників та дозволяє ефективно концентрувати речовини для подальших цілей. Основними чинниками, які мають вплив на процес, є рН, вид органічного розчинника, йонна сила, поверхнево-активна речовина, температура, швидкість пропускання бульбашок газу. Над цими та іншими умовами процесу працює багато науковців і на даному етапі розвитку цього методу вже відомі та перевірені основні ключові параметри, що дозволяє передбачати ефективність флотоекстракції щодо її застосування з різною метою. Серед чисельних сфер застосування флотоекстракції є попередня підготовка проб до аналізу, концентрування благородних металів, екстракція фітокомпонентів, відділення важливих ферментів з розчинів, очищення стічних вод від органічних речовин, токсичних елементів, барвників та детергентів. Перспективними напрямками застосування є використання даного методу для синтезу наночастинок різних речовин.

Ключові слова: флотоекстракція, сублат, адсорбція, йони металів, поверхнево-активна речовина, рН, бульбашка, концентрування, стічні води, математична модель.

Вступ

Методи адсорбційно - бульбашкової сепарації використовуються для розділення компонентів розчинів чи суспензій їх адсорбцією на поверхні бульбашок газу. Ці методи можуть бути поділені на дві категорії, такі як пінна сепарація та непінна бульбашкова сепарація [1]. Методи пінної сепарації можуть бути поділені на пінне фракціонування (видалення розчинених речовин піноутворенням) та флотацію (видалення йонів завдяки утворенню піни).

Флотаційні методи представлені наступними категоріями:

- флотація руд: особливий випадок пінної флотації для відділення частинок мінералу від руди;
- макрофлотація: вилучення макроскопічних частинок піноутворенням;
- мікрофлотація: вилучення мікроскопічних часток піноутворенням, особливо це стосується частинок колоїдного ступеню дисперсності та мікроорганізмів;
- осаджувальна флотація: особливий вид пінної флотації, під час якого осад вилучається за допомогою ПАР, яка не є осаджуючим агентом;
- йонна флотація: вилучення поверхнево - неактивних йонів піноутворенням з використанням ПАР, що призводить до утворення нерозчинного продукту (сублату);
- молекулярна флотація: вилучення поверхнево - неактивних молекул піноутворенням з використанням ПАР, що призводить до утворення нерозчинного продукту;
- адсорбційно – колоїдна флотація: вилучення розчинених речовин адсорбцією поверхнево активних колоїдних частинок з їх подальшою флотацією.

Технологія непінної бульбашкової сепарації включає наступні методи:

- бульбашкове фракціонування: вилучення речовин їх адсорбцією на поверхні спливаючих бульбашок з подальшим концентруванням безпосередньо на чи під поверхнею водної фази;
- флотоекстракція: вилучення речовин їх адсорбцією на поверхні спливаючих бульбашок з подальшим концентруванням на поверхні розділу фаз чи у рідині, що не змішується з водною фазою та знаходиться на її поверхні.

Технологію флотоекстракції вперше було запропоновано Ф. Себба в 1961 р. як різновид йонної флотації у тих випадках, коли утворення піни, що має потрібні для йонної флотації властивості, неможливе або необхідно кількісно відокремити піну для подальшого аналізу [2]. Характерною рисою цього флотаційного процесу є спосіб відділення сфлотованої речовини (сублату) шляхом концентрування його в шарі органічної рідини на поверхні водної фази. Сублат може як розчинятися в органічному шарі, так й утворювати суспензію, що утримується завдяки змочуванню. Хоча спочатку флотоекстракцію було запропоновано для вилучення йонів металів за допомогою ПАР, згодом цей процес був реалізований в інших випадках: при вилученні розчинних органічних речовин, при флотації осадів і гідрофобних рідин [3]. На даний час флотоекстракція (як метод розділення й концентрування) частково знаходить своє застосування при очищенні стічних вод від органічних і неорганічних домішок, що перебувають у розчиненій формі й у вигляді нерозчинних у воді сполук, і в аналітичній хімії як спосіб кількісного визначення слідів металів і поверхнево-активних речовин в водних системах.

Спочатку передбачалось, що перевага флотоекстракції перед звичайною йонною флотацією полягає тільки у відсутності піни [2]. Однак відзначаються й наступні важливі переваги, а саме:

- можливість роботи з великими об'ємами водних об'єктів, концентрування яких може легко перевищити співвідношення 100:1; це наділяє флотоекстракцію великим потенціалом при аналізі елементів, які знаходяться у воді в мікро- і нанокількостях;
- активна речовина виноситься бульбашками газу і надходить у верхній шар гідрофобної рідини без змішування фаз. Таким чином, процес розділення забезпечує чутливу селективність, потенційно більшу, ніж інші флотаційні процеси. Крім того, рівноважний процес перенесення речовини, що властивий екстракції, у флотоекстракції можливий лише на кордоні розділу фаз, яка є нерухомою при досить низькій швидкості подачі газу. Тобто процес флотоекстракції не є рівноважним процесом і не лімітується константою розподілу. Внаслідок цього, вилучення незначних кількостей елементів може зрештою досягати 100% :
- через відсутність змішування фаз можливість утворення емульсій в процесі флотоекстракції зводиться нанівець, в той час як ця проблема є утрудненою у вирішенні в рідинно-екстракційних процесах. Для об'єктивності слід відзначити, що у деяких випадках утворення емульсії води в органічному розчиннику можливе, проте зазвичай емульсія не є стійкою;
- ступінь вилучення в процесі флотоекстракції не залежить від відношення об'ємів водної та органічної фаз;
- у багатьох випадках той факт, що речовину, яка вилучається, сконцентровано в органічній фазі, значно полегшує її подальшу переробку.

Традиційно до основних недоліків цього методу відносять низьку, в порівнянні із флотацією, продуктивність за рахунок невеликої витрати газу, що не руйнує верхнього шару органічної рідини в розподільному апараті [2, 3]. Однак це твердження в деяких випадках є суперечливим, тому що, на відміну від процесу флотації, сублат у процесі флотоекстракції може миттєво екстрагуватися й розчинятися в шарі рідини, що не змішується з водою, яка дозволяє використовувати більші витрати газу. До речі, збільшення продуктивності відбувається за рахунок зменшення розміру бульбашок газу, що може бути досягнуто, наприклад, при використанні в процесі флотоекстракції принципу напірної флотації.

1 Основи флотоекстракції

1.1 Методи генерування бульбашок

Метод флотоекстракції вимагає бульбашок маленького розміру, поверхнево-активної речовини та органічного розчинника. Моделі та експериментальні результати вказують на те, що радіус бульбашок є одним із ключових параметрів в процесі флотоекстракції. Діаметр бульбашок, що використовують на практиці, становить близько 100 мкм. Важливо відмітити, що це узгоджується з максимальним діаметром бульбашок для повного ламінарного режиму, що дорівнює 130 мкм [4].

В загальному випадку, існує три основних методи генерування бульбашок газу:

- 1) система диспергування газу (балон з газом під'єднаний до флотоекстракційної колонки через зволожувач, фільтр або пористу перегородку, через яку відбувається пропускання газу);
- 2) система розчиненого газу (спосіб заснований на насиченні води газом при досить високому тиску; коли ж вода подається у колонку при нормальному тиску відбувається виділення бульбашок);
- 3) електроліз (бульбашки водню та кисню утворюються на катоді та аноді, відповідно).

1.2 Апаратурне оформлення процесу

Всі флотоекстракційні системи складаються з наступних елементів [5]:

- джерело газу (це може бути звичайний компресор або газовий балон; найбільше використання знайшли такі гази як: повітря, азот, аргон);
- система регулювання тиску газу та швидкості потоку;
- колби для відмивання газу (їх мета – попереднє насичення газу водою або іншим розчинником для уникнення змін об'єму в системі);
- ротаметр (використовується для вимірювання швидкості барботажу газу через колонку);
- колонка (зазвичай використовуються скляні або пластикові колонки, в нижній частині яких знаходиться перегородка з необхідною пористістю).

Додаткове обладнання може варіюватись залежно від випадку і завдання. В якості такого обладнання можуть використовуватись перистальтичні насоси, магнітні мішалки, крани відведення для спостереження за кінетикою процесу, термометр.

1.3 Основні параметри процесу

На процес флотоекстракції мають вплив багато факторів. Ті, що впливають на характеристики водної та органічної фази, це: рН, йонна сила, концентрація ПАР, наявність домішок, вид екстрагенту, його об'єм. Інші фактори є технологічними чинниками (швидкість подачі газу, температура).

Відомо, що поверхнево-активні речовини легко формують мономолекулярні шари на кордоні розділу рідина-газ і що ці шари можуть дуже змінювати природу на кордоні розділу фаз. Тому ПАР часто використовуються як колектори при флотоекстракції. Головним процесом при флотоекстракції ПАР є адсорбція. Тому концентрація ПАР є одним з важливих факторів. ПАР знижує поверхневий натяг водної фази, що зменшує розміри бульбашок. Зменшення розмірів бульбашок, як вже зазначалось, призводить до збільшення площі поверхні на одиницю об'єму повітря, що в достатній мірі компенсує вплив зменшення коефіцієнту масопередачі. До того ж, знижений поверхневий натяг на поверхні розділу вода-органічний розчинник як результат присутності ПАР у водній фазі, допомагає бульбашкам перетинати границю без коалесценції. Всі ці фактори призводять до підвищення ефективності флотоекстракції.

Проте, якщо концентрація ПАР занадто висока, надлишок ПАР буде конкурувати за місце на поверхні бульбашки, і, навіть коли критична концентрація міцелоутворення буде досягнута, є вірогідність, що агрегати молекул ПАР будуть «вловлювати» гідрофобні

молекули в середину своєї гідрофобної частини. Крім того, велика концентрація ПАР може призвести до формування великої кількості піни у верхній частині колонки [5].

З математичної моделі [6] та аналізу багатьох параметрів встановлено, що ключовими факторами, які впливають на ефективність флотоекстракції, є радіус бульбашки та витрата повітря; при цьому константа адсорбції та коефіцієнт молекулярної дифузії теж мають важливе значення. Об'єм органічної фази, радіус колонки, коефіцієнт розподілу між водною та органічною фазами в певних межах не впливають на ефективність флотоекстракції. Це вказує на основну відмінність флотоекстракції від рідинної екстракції.

pH розчину є дуже важливим параметром процесу, оскільки визначає наявність частинок, які беруть участь у флотоекстракції. Зміна pH може призвести до зміни заряду колігенда внаслідок гідролізу, утворення інших комплексів і утворення нерозчинного осаду.

Вплив йонної сили середовища на процес флотоекстракції змінюється від системи до системи. Зазвичай, збільшення йонної сили зменшує ефективність сепарації, ймовірно, через конкуренцію між колігендом та іншими йонами за збирач. Йонна сила змінює поверхневий натяг, тим самим полегшуючи змішування фаз. Між тим, є дані про те, що наявність неорганічних солей збільшує швидкість вилучення трихлорбензолу з водних розчинів [7]. Це відбувається коли виникає, так званий, ефект «висолювання», коли наявність солей зменшує розчинність у воді гідрофобної органічної речовини, наприклад, трихлорбензолу. Цей ефект має місце через зв'язування молекул води у гідратні оболонки навколо йонів, тим самим зменшуючи кількість вільних молекул води, здатних розчинити гідрофобну речовину. Таким чином, видалення цієї гідрофобної речовини на міжфазній поверхні спливаючих бульбашок також зростає.

Вплив температури змінюється залежно від системи. Збільшення чи зменшення ефективності розділення може бути пояснено тим, що адсорбція є процесом, залежним від температури. У загальному випадку, адсорбція на бульбашках є екзотермічним процесом, тому зменшення температури призводить до підвищення концентрації поверхнево-активної речовини та до збільшення ефективності.

Показником того, що швидкість газового потоку є важливим параметром в процесі флотоекстракції, є значне збільшення константи швидкості процесу при збільшенні швидкості потоку в межах менше $80 \text{ см}^3/\text{хв}$. Однак, ця залежність не є лінійною при більших значеннях. При великих швидкостях барботажу на поверхні розчину може виникати турбулізація, що призводить до ризику виникнення солюбілізації [2]. Швидкість подачі газу повинна бути значно меншою, ніж у звичайній йонній флотації. Це необхідно для того, щоб не розривався шар органічного розчинника. Небажаним є прорив великої кількості піни через цей шар. Якщо швидкість подачі газу надто велика, деяка частина піни може проходити через шар розчинника і утворювати над ним пінний шар. Також можливо, що збільшення швидкості газу призводить до збільшення радіусу бульбашок, що зменшує площу поверхні на одиницю об'єму газу і, також, зменшує тривалість перебування бульбашок у водній фазі, так як більші бульбашки володіють більшими силами підйому. Але, незважаючи на це, встановлено, що зростання швидкості потоку повітря через колонку покращує інтенсивність процесу флотоекстракції, але тільки тоді, коли розміри бульбашок залишаються малими.

В якості розчинника використовуються органічні речовини, які мають нижчу густину, ніж вода, та слабку розчинність у ній. Крім того, екстрагент повинен сольватувати субстрат (однак це не обов'язково; можна обійтися тільки його гідрофобністю), не повинен руйнувати його, не мати піноутворюючих властивостей і не утворювати стійких емульсій з водою в органічній фазі, мати низький міжфазний натяг для запобігання коалесценції бульбашок при вході в органічний розчинник та бути нелетким [5].

Окрім того, різні дослідники вивчали вплив на флотоекстракційний процес інших чинників, наприклад наявність етанолу, товщини водної плівки, що захоплюється бульбашками в органічний розчинник, співвідношення водної та органічної фази, розмір

флотоекстракційної колонки, час перемішування розчину з утвореним сублатом, тривалість пропускання бульбашок газу.

2 Теоретичні дослідження процесу

За період з 1962 до 1999 року Себба [2], Каргер [8], Вілсон та співр. [9-12], Валсарай та співр. [13-19], Палагій та Браун [20-22] досліджували механізм флотоекстракції (їхні роботи підсумовані у оглядах [2,5,8]). За період з 2000 по 2013 роки над механізмом флотоекстракції працювали наукові групи Лю [6] та Донга [23,24], які представили свої дослідження стосовно кінетики, термодинаміки і теоретичних моделей флотоекстракції. Значна робота виконана вітчизняними дослідниками, особливо за останні роки. Сазонова та ін. [25] дослідили процес концентрування йонів полівалентних металів методами осаджувальної флотації, флотації з носієм та флотоекстракції. Автори отримали рівняння, які дозволяють розраховувати розчинність сублатів та ступінь їх вилучення за різних умов організації процесу. Ними же проведено термодинамічний аналіз хімічної рівноваги в системі сублат - водний розчин. Використаний в роботі термодинамічний підхід для аналізу умов осадження йонів кадмію дозволив врахувати внесок побічних реакцій (гідролізу металу та протонування аніону осаджувача) на процес осадження, визначити область термодинамічної стійкості малорозчинної солі полівалентного металу, значення рН її мінімальної розчинності, а також оцінити рН та концентрацію йона металу, при яких відбувається взаємне перетворення двох твердих фаз – сублату металу та його гідроксиду.

Великий внесок у термодинамічні дослідження флотоекстракції зробила група вчених з Санкт-Петербурзького інституту. Методами кондуктометричного титрування ними визначені значення рН утворення гідроксокомплексів та гідратоутворення в розчинах солей церія (III), європія (III) та ітрія (III) [26]. Для цих елементів визначені значення констант нестійкості гідроксокомплексів, добуток розчинності гідроксидів та енергії Гібса утворення цих сполук. Зроблені висновки щодо механізму екстракції та йонної флотації катіонів ряду металів з водних розчинів. Проведені дослідження йонної флотації ербію (III), самарію (III), ітербію (III) [27-30]. Для сполук цих рідкоземельних елементів виконані розрахунки термодинамічних характеристик та константи нестійкості їх гідроксокомплексів.

Кінетичні дослідження та розрахунки виконувались багатьма авторами. Так, Лю та ін. вивчали термодинаміку та кінетику йонів нікелю та поверхнево-активних речовин в процесі флотоекстракції. Вилучення нікелю підкоряється кінетиці першого порядку, а уявна енергія активації процесу становила за підрахунками 8,99 кДж/моль [31]. Дослідження ПАР (гексадецилпіридиніхлориду та додецилбензолсульфонової кислоти) розширили розуміння щодо структури та властивостей поверхнево-активних речовин [32]. Авторами розраховані термодинамічні властивості, такі як молекулярна площа та вільна енергія адсорбції. Кінетичні дослідження підтвердили, що процес флотоекстракції підкоряється рівнянню першого порядку, а стадія адсорбції є визначальною. Чаревіц та ін. [33] досліджували йонну флотацію, флотоекстракцію та рідинну екстракцію оксоаніонів ренію (VII) та молібдену (VI) з розбавлених водних розчинів. Кінетичні розрахунки показали, що процеси флотоекстракції та йонної флотації підкоряються рівнянням першого порядку та мають схожі константи швидкості.

2.1 Механізм та математична модель

Для опису і пояснення механізму флотоекстракції з урахуванням всіх факторів, що впливають на цей процес, доцільно використати математичне моделювання. Вперше теоретична модель флотоекстракції була розроблена Вілсоном [34 – 37]. Він побудував математичну модель на основі припущень про переміщення речовини адсорбцією за Ленгмюром і йонною рівновагою. Проте, теоретичні результати виявились відмінними від експериментальних. У 1991 році Валсарай і Трібодю [38,39] вперше дослідили механізм утворення нейтрального пентахлорфенольного (ПХФ) і пентахлоргексадецил-метиламоній

бромідного комплексу під час процесу флотоекстракції і сформулювали удосконалену математичну модель. В цій моделі було прийнято до уваги два переважаючих процеси, згадані Каргером [8]:

- перенесення всередині і на поверхні бульбашок;
 - дифузійне перенесення між фазами, що приводиться в дію градієнтом концентрацій.
- Крім того, було обґрунтовано два додаткових процеси, що мають місце при флотоекстракції:
- перенесення тонкої плівки води в фазу розчинника;
 - повернення води з органічної фази у вигляді водних крапель [38].

На основі вищезгаданої математичної моделі Лю і Зу [6] запропонували спрощену математичну модель (без константи Генрі) для опису флотоекстракції поверхнево-активних речовин (гексадецилпіридиній хлориду і додецилбензосульфонової кислоти). Спрощена математична модель може бути представлена наступним чином:

$$V_w \frac{dC_w}{dt} = -Q_a \left(\frac{3}{a} K_a + \frac{3}{a} d_i \right) C_w - \pi r_c^2 K_l \left(C_w - \frac{C_{ow}}{K_{ow}} \right) + Q_a \frac{3}{a} d_i \frac{C_o}{K_{ow}}, \quad (1)$$

де V_w – об'єм водної фази; C_w – концентрація сублату у водній фазі в момент часу t ; Q_a – швидкість газового потоку при тиску в 1 атм; a – радіус бульбашки; K_a – константа адсорбції сублату на поверхні розділу газових бульбашок і водної фази; d_i – товщина шару водної фази навколо бульбашок; r_c – радіус колонки; K_l – коефіцієнт масоперенесення водної фази; V_o – об'єм органічної фази; C_o – концентрація сублату в органічній фазі; K_{ow} – константа розподілу сублату між органічною і водною фазами; t – тривалість процесу флотоекстракції.

Знак « \rightarrow » вказує на процес перенесення сублату з водної фази до органічної.

Розглядаючи модель, можна відокремити кілька складових рівняння:

$(V_w \frac{dC_w}{dt})$ – кількість речовини, перенесеної з водної в органічну фазу за час t ;

$Q_a \left(\frac{3}{a} K_a + \frac{3}{a} d_i \right) C_w$ – кількість речовини, адсорбованої на поверхні бульбашок за час t ;

$Q_a \frac{3}{a} d_i C_w$ – кількість речовини, винесеної з водною плівкою товщиною d_i , що

утворилася навколо бульбашок;

$\pi r_c^2 K_l \left(C_w - \frac{C_o}{K_{ow}} \right)$ – кількість речовини, перенесеної за рахунок молекулярної дифузії

через поперечний переріз колонки;

$Q_a \frac{3}{a} d_i \frac{C_o}{K_{ow}}$ – кількість речовини, що повернулася із краплями води з фази розчинника

знов у водну фазу.

Рівняння матеріального балансу за речовиною у водній і органічній фазах:

$$V_w C_{wi} = V_w C_w + V_o C_o, \quad (2)$$

де C_{wi} – початкова концентрація речовини у водній фазі, V_o – об'єм органічної фази.

Після перетворень одержуємо кінетичне рівняння процесу флотоекстракції:

$$\ln \frac{C_i}{C} = \ln \alpha + t\alpha - \ln \left[(\alpha - \beta) + e^{t\alpha} \beta \right], \quad (3)$$

$$\text{де } \alpha = \frac{Q_a}{V_w} \left(\frac{3}{a} d_i + \frac{3}{a} K_a \right) + \frac{Q_a}{V_o K_{ow}} \cdot \frac{3}{a} d_i + \frac{\pi r_c^2 K_l}{V_w} \left(1 + \frac{V_w}{K_{ow} V_o} \right), \quad (4)$$

$$\beta = \frac{1}{K_{ow} V_o} \left(\pi r_c^2 K_l + Q_a \frac{3}{a} d_i \right) \quad (5)$$

Для спрощення C_w замінене на C_i – концентрацію речовини у водному середовищі в момент часу t , C_{wi} – замінене на C – початкову концентрацію речовини у водній фазі [18].

Використовуючи спрощену математичну модель, вперше були проаналізовані багато параметрів флотоекстракції за допомогою пакетів комп'ютерних програм (Mathematic 4.0, Matlab 7.0 та ін.). Крім того, було порівняно відтворюваність математичних і експериментальних даних.

В той же час спрощена математична модель (1) була також застосована при дослідженні флотоекстракції комплексу барвника, ПАР [40,41] і йона металу [42]. Дані, отримані на основі математичного моделювання, показали, що впливом константи рівноваги (K_e) можна знехтувати, коли її значення є достатньо високим ($K_e > 1000$) [42].

При застосуванні спрощеної математичної моделі було виявлено, що вона є неточною навіть при врахуванні деяких припущень.

Радіус бульбашки є одним з ключових параметрів у флотоекстракції. На основі аналізу процесу злиття бульбашок на поверхні розділу фаз вода-органіка Бі запропонував поняття критичного радіусу бульбашки (КРБ) і довів, що КРБ може бути обґрунтований в математичній моделі флотоекстракції [43].

Малі бульбашки не можуть відразу перетнути поверхню розділу фаз вода-органіка і повинні, перш за все, коалесціювати (злипнутися) у великі бульбашки для подолання міжфазного опору. На рисунку 1 представлено процес перетину бульбашкою поверхні розділу фаз вода-органіка [44].

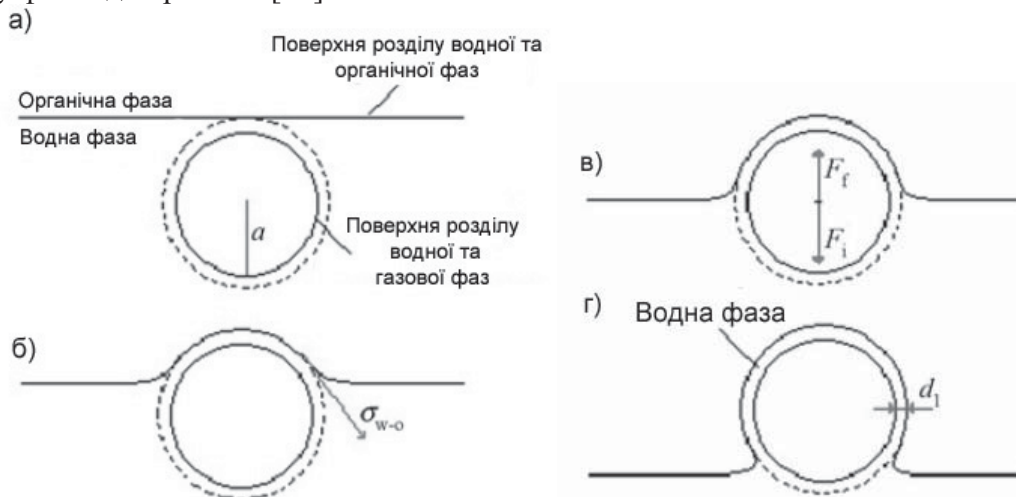


Рис. 1. Процес перетину бульбашкою поверхні розділу водної та органічної фаз: а – бульбашка підходить до поверхні розділу фаз, б-в – бульбашка намагається перетнути поверхню розділу фаз, г – бульбашка майже повністю перетнула поверхню розділу фаз.

Міжфазний опір, що діє на бульбашку, узгоджується з законами механіки Ньютона і залежить від таких факторів, як:

- плавучість (яка спрямовує бульбашку вгору);
- міжфазне напруження (що спрямовує бульбашку донизу).

Для спрощення розрахунку тлумачення міжфазного опору, приймається, що границя деформації стикається з бульбашкою (рис. 2).

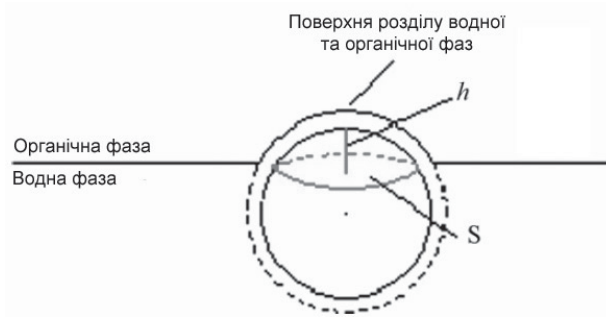


Рис. 2. Схема міжфазної взаємодії на поверхні розділу водної та органічної фаз.

При зміні тиску всередині бульбашки, що прямує до органічної фази, її плавучість може бути описана як:

$$F_f = \frac{1}{3}(\rho_w - \rho_0)g\pi h^3 + (\rho_w - \rho_0)g\pi ah^2 + \frac{4}{3}\rho_w g\pi a^3, \quad (6)$$

де ρ_w і ρ_0 – густина водної і органічної фаз, відповідно; g – прискорення вільного падіння.

Об'єм і форма бульбашки майже не змінюються в процесі підйому, отже внутрішній тиск також не змінюється. Згідно з рівнянням Юнга-Лапласа, загальна сила, що діє на бульбашки за рахунок поверхневого натягу, може бути описана як:

$$F_i = \Delta P \cdot S = \frac{2\sigma_{w-o}}{a} \pi(2ah - h^2), \quad (7)$$

де ΔP – зміна внутрішнього тиску при підйомі бульбашки; σ_{w-o} – поверхневий натяг на поверхні розділу фаз вода-органіка.

Згідно з принципом рівноваги тиску, якщо $F_f \geq F_i$, бульбашка може перетнути поверхню розділу фаз вода-органіка і ввійти в органічну фазу, тоді може бути розраховане значення КРБ. Математичні та експериментальні дані показали, що значення КРБ повинно бути використане, коли радіус бульбашки у водній фазі є меншим, ніж значення КРБ. Іншими словами, зменшення радіусу бульбашки не може прискорювати процес флотоекстракції, коли він у водній фазі є меншим, ніж значення КРБ.

Хоча водні краплі мають дуже слабкий вплив на швидкість процесу [6], вони, вочевидь, можуть впливати на термодинамічну рівновагу флотоекстракції. На основі опису процесу масоперенесення між органічною фазою і водними краплями, була запропонована нова концепція про те, що величина області масопереносу між органічною фазою і водною краплею визначається зростанням площі поверхні водної краплі (S_d). Базуючись на аналізі поведінки водних крапель під час процесу, класична математична модель була змінена наступним чином:

$$V_w \frac{dC_w}{dt} = -Q_a \left(\frac{3}{a} K_a + \frac{3}{a} d_i \right) C_w - \pi r_c^2 K_1 \left(C_w - \frac{C_{ow}}{K_{ow}} \right) + \\ + Q_a \frac{3}{a} d_i \left\{ \left[e^{\frac{aS_d K_1}{3Q_a d_i}} - \frac{V_w}{V_0 K_{w0}} \left(1 - e^{-\frac{aS_d K_1}{3Q_a d_i}} \right) \right] C_w + \left(1 - e^{-\frac{aS_d K_1}{3Q_a d_i}} \right) \frac{C_{wi} V_w}{V_0 K_{w0}} \right\} \quad (8)$$

Результати підстановки змінних в рівняння нової моделі були порівняні з експериментальними даними, і це показало, що нова математична модель більш точно описує процес флотоекстракційного вилучення, особливо в стані термодинамічної рівноваги [44].

Покращення класичної математичної моделі є недостатнім для точного опису флотоекстракційного процесу, оскільки пояснення термодинамічної рівноваги є задачею

надмірної складності. Таким чином, було запропоновано новий механізм для пояснення реального процесу (рис. 3).

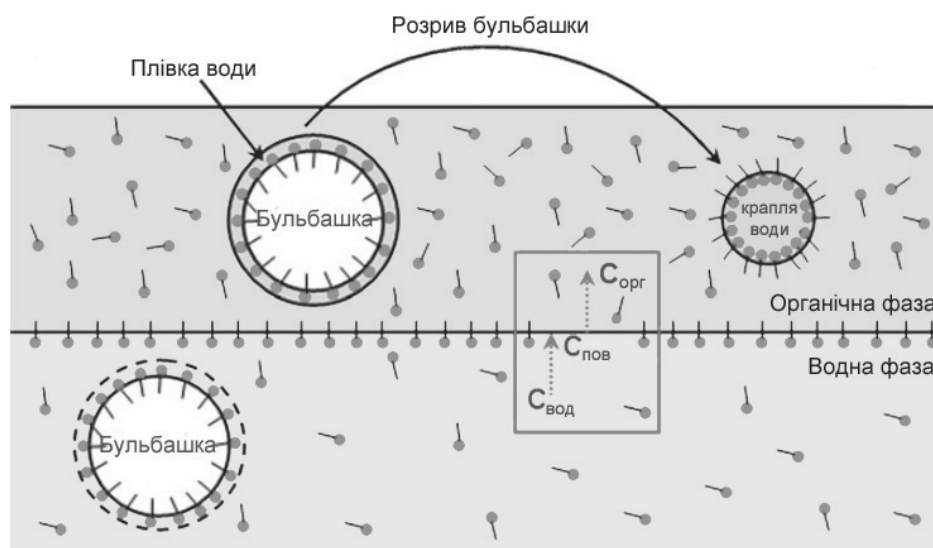


Рис. 3. Механізм флотоекстракції [44].

В традиційній теорії [6,8] бульбашкове масоперенесення і масоперенесення тонкої плівки води (або водних крапель) були розділені на два окремі процеси. Було обґрунтовано, що сублат, адсорбований на поверхні розділу фаз вода-газ, може безпосередньо розчинитися в органічній фазі після розриву бульбашки. Проте сублат не може у мить розчинитися в органічній фазі. Протягом деякого часу сублат буде залишатися на поверхні розділу фаз вода-органіка у вигляді водних крапель (рис. 3). Потім сублат переноситься в органічну фазу дифузійним масоперенесенням, рушійною силою якого є градієнт концентрацій. Бульбашкове масоперенесення між органічною фазою і поверхнею розділу фаз вода-органіка в процесі флотоекстракції є відмінним від аналогічного процесу в традиційній рідинній екстракції (виділено прямокутником на рисунку 3). В порівнянні з традиційною рідинною екстракцією концентрація сублату на поверхні бульбашки є вищою, ніж на поверхні розділу фаз вода-органіка. Крім того, після розриву бульбашки її поверхня перетворюється у поверхню розділу фаз вода-органіка (між водними краплями і органічною фазою), і загальна площа поверхні розділу фаз швидко зменшується. Концентрація сублату на поверхні розділу фаз значно зростає, отже баланс розділення значною мірою зміщується в бік органічної фази.

Процеси бульбашкового масоперенесення і масоперенесення тонкої плівки води (водних крапель) можуть бути об'єднані одним процесом, і флотоекстракційне розділення складатиметься з двох окремих стадій: процесу масоперенесення бульбашок і водних крапель; дифузійного перенесення між водною і органічною фазами, рушійною силою якого є градієнт концентрацій.

Хоча процес масоперенесення бульбашок і водних крапель є відмінним від аналогічного для традиційної рідинної екстракції, його суть полягає в процесі рідинно-рідинного масоперенесення. Флотоекстракція може бути розглянута як особливий вид рідинної екстракції, що значно посилюється впливом бульбашкового масоперенесення. Вплив бульбашок підвищує концентрацію сублату на поверхні розділу фаз.

3 Застосування флотоекстракції

Флотоекстракція, в порівнянні з іншими флотаційними методами, має перевагу в простоті керування процесом. Цей процес має практичну і теоретичну перевагу перед рідинною екстракцією. Рівновага у флотоекстракції встановлюється на межі поділу водно-органічної фази. Кількість сублату, зібраного в органічному шарі, не залежить від його об'єму, тому що рівновага не встановлюється у всій системі, і проходження сублату в

органічну речовину через границю розділу фаз являє собою процес, стимульований рухом газового потоку, а не стихійний процес розподілу, який пов'язаний з відносною розчинністю сублату у двох фазах. При усіх очевидних перевагах флотоекстракції на даний час цей метод не набув широкого промислового використання. Однак є численні експериментальні дослідження, які встановлюють раціональні параметри процесу та все нові і нові сфери його застосування.

Такі фактори процесу, як кислотність середовища, кількість реагентів, вибір екстрагенту, тривалість перемішування й флотації, визначаються властивостями комплексоутворювача й металу, і повинні бути вивчені для кожного окремого випадку. Вибір того чи іншого ліганду здійснюється на основі зіставлення даних по екстракції й флотації йона, що вилучається. Визначальним фактором при виборі рН розчину є стійкість комплексної сполуки. В переважній більшості випадків використовується кисле й нейтральне середовища, для уникнення утворення гідроксидів обумовлених металів і руйнування комплексів. ПАР вводиться в систему для того, щоб додати комплексам гідрофобності. Через те, що ці сполуки, в основному, - позитивно заряджені комплексні йони, у більшості випадків використовуються аніонні ПАР, такі як олеат натрію, лаурилсульфат натрію та солі жирних кислот.

Традиційні шляхи застосування флотоекстракції зосереджені на вилученні органічних речовин та попередній підготовці для спектрометрії. За останні роки флотоекстракція застосовувалась для відділення та попереднього концентрування широкого спектру речовин з різними хімічними властивостями, а також як підготовчий етап для атомно-абсорбційної спектроскопії, високоточної рідинної хроматографії та газової хроматографії.

3.1 Вилучення або концентрування йонів металів

В аналітичній хімії процес флотоекстракції використовується для вибіркового визначення йонів металів й ПАР у водних розчинах тоді, коли концентрації досліджуваних розчинів (зазвичай, порядку нмоль/дм^3 - мкмоль/дм^3) нижче меж визначення спектрохімічними, електрохімічними і радіохімічними методами. Суть аналітичного аналізу полягає в наступному: певний метал зв'язують у комплексну сполуку (або ж сублат: сіль - йон металу - ПАР), що характеризується гідрофобними властивостями й може бути екстрагована невеликою кількістю розчинника, що не змішується з водою під час флотації. Після цього концентрацію металу визначають одним з існуючих методів. Утворений комплекс може бути як розчинним, так і не розчинним у водному середовищі, що визначається його гідрофобністю. Не обов'язковим є й утворення істинного розчину комплексу в органічній фазі. Якщо комплекс досить добре змочується розчинником, він буде затримуватися в ньому у вигляді дисперсії. Цього цілком достатньо для того, щоб відбувалося його концентрування. При правильному виборі комплексоутворювача або збирача й розчинника ступінь вилучення може досягати 100%, що дає змогу кількісного визначення та, при необхідності, можливість досягти високої селективності. Багато дослідників аналітичної флотоекстракції вважають оптимальним розчинником - екстрагентом для флотоекстракції різних комплексів більшості металів - метилізобутил кетон. Інші розповсюджені розчинники, такі як бензол, ксилол, гексан, дають дещо гірші результати.

Розроблено методики визначення методом флотоекстракції слідових кількостей кобальту, міді, кадмію, свинцю, нікелю, загального заліза, визначення в суміші цинку й свинцю, благородних металів.

Шаревіц та ін. вивчали йонну флотацію, флотоекстракцію та рідинну екстракцію оксоаніонів ренію (VII) та молібдену (VI) з розбавлених водних розчинів. Як катіонні колектори використовувались цетилбензилдиметиламоній хлорид та цетилпіридиній хлорид. Серед досліджуваних органічних розчинників виявлено, що ізобутилацетат є найефективнішим при флотоекстракції ренію (VII). Дослідження кінетики показує, що

швидкість флотоекстракції та флотації ренію (VII) має перший порядок з однаковою константою швидкості для обох процесів [33].

Валвовяк [45] застосував цетилпіридин хлорид та додецибензолсульфонат натрію для видалення ціанідних комплексів Co(II) із розбавлених розчинів методом йонної флотації та флотоекстракції. Для обох методів було використано азот, який подавався зі швидкістю близько 9 см³/хв. Ціанідні комплекси кобальту екстрагувались в верхній органічний шар, яким був ізооктанол. Головним фактором впливу на швидкість та ефективність флотоекстракційного і флотаційного процесів видалення кобальту була наявність аніонів (Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, NO₃⁻ та SO₄²⁻).

Берг та ін. [46] досліджували флотоекстракцію, рідинну екстракцію та йонну флотацію для вилучення та концентрування йонів іридію (IV) та родію (III). Метали відділялись у вигляді хлорокомплексів іридію від комплексів родію у водних розчинах з рН 2, використовуючи гексадецилтрипропіламоній бромід та гексадецилтрибутиламоній бромід як катіонні колектори. Як органічні розчинники використано бензол, 2-октанол, етилацетат та н-пропіл ацетат. Видалення іридію флотоекстракцією було значним (96-98%), якщо в якості органічного розчинника застосовували етилацетат.

Сервера та ін. [47] використали флотоекстракційний метод для попереднього концентрування комплексів Cu(II) з дитізоном. В якості збирача використовувався додецилсульфат натрію, а органічного розчинника – метилізобутил кетон (МІБК). Було застосовано систему подачі диспергованого газу зі швидкістю потоку повітря 45 см³/хв. Автори вивчали залежність між процесами флотоекстракції та екстракції розчинником. Вихід при екстракції за даних умов становив 75,6%, в той же час і при тих самих умовах в результаті процесу флотоекстракції вдалось досягнути ступеня концентрування 96,6%.

Кім та ін. вивчали флотоекстракцію як метод концентрування слідових кількостей Cd, Co, Cu та Ni у зразках води. В якості комплексоутворюючого агенту використано амоній піролідін дитіокарбамат. Органічним розчинником був метилізобутил кетон, який є поширеним екстрагентом в даних дослідженнях. Ступені концентрування цільових елементів визначались за допомогою методу атомно-абсорбційної спектроскопії. Так, кадмій вдалось вилучити на 88%, кобальт - на 86%, мідь - на 95% та нікель - на 76% [48].

У статті Кім та ін. представлена флотоекстракція йонів Zn(II) та Pb(II) з водних зразків [49]. Для видалення йонів Zn(II) та Pb(II) цим методом формуються йонні пари катіонів металів з нафталіновими комплексами та йонами тетрабутиламонію. Для надання утвореній йонній парі гідрофобності у водний розчин додавався додецилсульфат натрію. Йонні пари цих металів флотувались бульбашками азоту та екстрагувались у МІБК. Після 5 хв барботування газу з витратою азоту 30 см³/хв, спостерігалось вилучення йонів обох металів на 80 – 100%.

Ця ж група дослідників вивчала флотоекстракцію слідових кількостей Au(III), Pt(IV) та Pd(II) у стічних водах при їх концентраціях у розчині порядку 1нг/дм³ [50]. Вони флотували комплекси йонів цих металів з 2-меркаптобензтіазолом, використовуючи цетилтриметиламоній бромід як катіонний ПАВ. Застосовувалась система утворення бульбашок диспергуванням газу – азоту зі швидкістю 40 см³/хв. Як органічний розчинник використовувався МІБК. Для цих металів спостерігалися ступені вилучення >95%.

Кім та ін. [51] застосовували 8-гідроксихінолін в якості ліганда для визначення слідових кількостей Co(II), Cu(II) і Ni(II) із водних розчинів. Як поверхнево-активна речовина використовувався цетилтриметиламоній бромід. Через розчин барботувався газ азот зі швидкістю 40 см³/хв. Комплекс екстрагувались у МІБК. Ступені вилучення становили >95%.

Ця ж група дослідників використала флотоекстракційний метод для концентрування слідових кількостей Cu(II), Mn(II), Ni(II) та Zn(II). Змішаний розчин 1,10-фенантроліну (фен) і тіоціанат-йону було використано як ліганди для формування стабільних комплексів з вищевказаними важкими металами. Як поверхнево-активну речовину додавали лаурилсульфат натрію. Таким чином, проведено концентрування йонів цих металів з водної

фази в органічну, а саме МІБК. Витрата азоту становила $30 \text{ см}^3/\text{хв}$. Як результат, виявлено, що флотоекстракція проходить ефективно, а ступені вилучення більше 80% при рН 5 [52].

Лу та ін. [53] вивчали флотоекстракцію йонів заліза (II). Для вилучення Fe (II) з водних розчинів створювались умови для утворення комплексів з ніфеноріном, які далі флотувались бульбашками газу ($65 \text{ см}^3/\text{хв}$) в органічний розчинник - ізопентанол. Як ПАР використовували додецилсульфат натрію. Ступінь вилучення заліза сягнув 90%. Автори провели кінетичні дослідження та довели, що експериментальні дані та математичне моделювання вказує на те, що ключовим етапом в процесі флотоекстракції є адсорбція на бульбашках газу. Встановлено, що, в цілому, процес флотоекстракції йонів металів підпорядковується кінетичному рівнянню першого порядку.

Авторами Ченг і Донг [54] досліджено процес попереднього концентрування та сепарації слідових кількостей Zn(II), Cu(II) та Cd(II) шляхом флотоекстракції дитизонатних комплексів цих металів у МІБК. Для покращення процесу використовувались різні неіонні, катіонні та аніонні поверхнево-активні речовини, а саме: нонилофенол поліоксіетилен етер, суміш нонилофенол поліоксіетилен етеру з гептадециламін поліоксіетилен ефіром, суміш поліетилен гліколь ефіру з поліоксіетилен - поліоксіпропілен гліколем. Швидкість подачі газу була рівна $40 \text{ см}^3/\text{хв}$. Вміст металів в органічній фазі визначався атомно-абсорбційною спектроскопією. Ступені концентрування становили більше 92%.

Кім та ін.[55] досліджували флотоекстракцію як метод попереднього концентрування йонів Ni(II), Co(II) та Cu(II). В якості комплексоутворюючого ліганда використано салфен (N,N'-біс(саліцилідин)фенілєндіамін). Органічною фазою був м-ксилен. Швидкість подачі газу становила $100 \text{ см}^3/\text{хв}$. Автори помітили, що для розчинів з рН 8 вилучення йонів металів досягало ступеня 97%. Ця робота показала зменшення ефективності вилучення йонів металів при використанні катіонної, аніонної чи нейтральної поверхнево-активної речовини у порівнянні з флотоекстракцією без неї.

Термодинаміка та кінетика флотоекстракції йонів Ni(II) з водних розчинів вивчалась Лу та ін. [31]. Для флотування комплексів Ni(II) з диацетилдіоксимом як аніонний колектор додавався додецилбензолсульфонат натрію, для екстрагування було використано ізопентанол. Після 1 години процесу з повітряними бульбашками було видалено 90% Ni(II). Кінетичні розрахунки підтверджують проходження флотоекстракції за реакцією першого порядку.

Серія робіт присвячена фотометричному визначенню наномолярних концентрацій загального заліза в природних водах методом флотоекстракції у вигляді хелатних комплексів з 3-(2-піридил)-5,6-біс(4-фенілсульфоною кислотою)-1,2,4-триазином. Екстрагентом для таких сполук може слугувати ізоаміловий спирт, як поверхнево-активну речовину використовували додецилсульфат натрію [56]. Ступені вилучення йонів заліза з природних вод в органічну фазу перевищують 96%.

Одеськими вченими досліджений процес флотоекстракційного вилучення сполук урану (VI) із розведених водних розчинів [57]. Авторами встановлені закономірності вилучення сполук урану з нітратних, сульфатних, карбонатних розчинів в присутності добавок електролітів. В якості екстрагенту використано тонкоемульгований розчин триалкіл аміну у вайт-спіриті. Виявлено, що в присутності електролітів, ступені вилучення зменшуються на 10-15%, область оптимальних рН звужується і зміщується в нейтральну область, зменшується витрата збирача, а константа швидкості зростає у 1,5 – 2 рази. Дослідження показали, що вилучення урану з карбонатних розчинів за одну операцію можливо на 99%, що відповідає залишковій концентрації $0,07 \text{ мг}/\text{дм}^3$, із сульфатних розчинів – на 48% за одну операцію, а за дві – на 98%.

Перлова та ін. дослідили процес флотоекстракційного вилучення сполук лантану з розбавлених водних розчинів [58]. Автори встановили високу ефективність процесу при використанні тонкоемульгованих вищих жирних кислот. Показано, що в якості збирачів сполук лантану найбільш доцільно використовувати тонкоемульговану деканову та додеканову кислоти, які забезпечують вилучення лантану на 90 – 97% при мінімальній витраті збирача та високій швидкості процесу. При використанні гептанової, октанової та

нонанової кислот ступені вилучення лантану знаходяться в межах 85 – 93%. Встановлено зростання ступеня вилучення при збільшенні числа атомів карбону у жирній кислоті.

Вченими з Санкт-Петербурзького університету досліджено процес флотоекстракції йонів ітрію з розбавлених розчинів [59]. В якості поверхнево-активної речовини використано лаурилсульфат натрію, а в якості органічної фази – ізооктанол. Проведені кінетичні дослідження підтверджують проходження процесу за реакцією першого порядку. Дослідження зміни рН середовища вказують на утворення в системі комплексів різного складу при різних рН, тим самим підтверджуючи проходження процесу за різними механізмами. Цими ж авторами згодом досліджено можливість застосування флотоекстракції для вилучення слідових кількостей церію [60]. Встановлено оптимальні умови та кінетичні залежності цього процесу для розчинів церію. В якості поверхнево-активної речовини використано лаурилсульфат натрію, а в якості органічної фази – ізооктанол. Структура сублату, який екстрагується в органічну фазу, залежить від рН середовища. Також встановлено, що визначальним етапом флотоекстракційного процесу є адсорбція комплексів на поверхні бульбашок, що узгоджується з результатами попередніх досліджень.

3.2 Вилучення органічних речовин

Оскільки флотоекстракція – адсорбційно - бульбашковий процес, її основна перевага полягає у використанні органічних поверхнево-активних речовин. Ця властивість є важливою при видаленні гідрофобних речовин, таких як ароматичні вуглеводні та нелеткі органічні речовини. Одна з унікальних переваг флотоекстракції полягає у відсутності контакту між екстрагентом та водною фазою. Це не тільки зводить нанівець проблему залишкового розчинника у водній фазі, але й значно зменшує витрату розчинника порівняно з екстракцією. Інша перевага полягає в тому, що процес флотоекстракції можна проводити в одному апараті.

Останнім часом флотоекстракція широко використовувалась для аналізу органічних речовин в овочах, зразках води: стеарату натрію, органофосфорних пестицидів, піретроїдних пестицидів, фталевих естерів, тереациклінів [44]. Встановлено, що метод флотоекстракції дає змогу зменшити поріг визначення. Час попереднього концентрування коливається в межах 30-70 хв. Селективність флотоекстракції є дуже важливою в процесі попередньої підготовки до аналізу, оскільки різні органічні розчинники можуть заважати аналітичному визначенню. Чотири основних розчинника були використані у даних дослідженнях: толуол, октанол, ізоаміловий спирт та гексан. Встановлено, що гексан та ізоаміловий спирт є кращими екстрагентами, ніж толуол та октанол, оскільки останні мають фонове перекривання. Порівняння досліджень між гексаном та ізоаміловим спиртом доводять, що все-таки кращим екстрагентом є гексан через наявність меншого фонового перекривання при аналізі.

Значного поширення набуло використання флотоекстракції для вилучення органічних забрудників, таких як барвники, токсичні органічні розчинники, органофосфорні пестициди.

Метод флотоекстракції вивчався з акцентом на видалення барвників з водних розчинів Карагеем та Каргером [61], які досліджували селективну флотоекстракцію для двох барвників: метилоранжу і родаміну Б з розбавлених розчинів при рН 10,5 та гексадецилтриметиламоній бромідом в якості ПАВ. Як органічний розчинник використовувався ізооктанол. Коефіцієнт відділення метилоранжу від родаміну Б з еквімолярних водних розчинів бульбашками азоту з малою швидкістю потоку ($5 \text{ см}^3/\text{хв}$) був дуже високий і становив 510.

Грівс з колегами [62] порівняли видалення фенолу з розбавлених та лужних розчинів рідинною екстракцією, флотоекстракцією та процесом пінного фракціонування. Вивчалась флотоекстракція фенолу при додаванні в якості ПАВ етилгексадецилдиметил амоній броміду. Було досягнуто високих ступенів вилучення (90%), коли органічним розчинником був амілацетат, а витрата повітря становила $30 \text{ см}^3/\text{хв}$.

Дослідники Хорнг та Хуанг застосували йонну флотацію та флотоекстракцію для видалення іншого барвника – звичайного синього 1 із синтетичних стічних вод [63]. Як ПАВ

було використано гексадецилтриметиламоній бромід, а як органічний розчинник – парафінову олію. Після 5 хв флотоекстракції зі швидкістю подачі бульбашок газу $150 \text{ см}^3/\text{хв}$ було видалено більше, ніж 98% барвника.

В статті Лу та ін. [64] розглядається вилучення барвника бромфенолового синього з водного розчину при використанні гексадецилпіридин хлориду в якості ПАР. Високий ступінь видалення барвника (більше 95%) флотоекстракцією спостерігався через 10 хв, коли в якості органічного розчинника використовувався ізопентанол, а швидкість подачі газу дорівнювала $75 \text{ см}^3/\text{хв}$.

Брайсон та ін. [65] проводили в дослідних умовах флотоекстракцію нафталіну при малих концентраціях (30 – 100 ppm) у технічній воді. Як органічний розчинник було використано мінеральну олію, а також було застосовано спеціальний кільцеподібний розбризкувач для створення барботажу азоту в колоні. Ступінь відновлення нафталіну не залежав від швидкості подачі олії, але залежав від співвідношення рідина/газ з максимальним виходом цільового компоненту 71%.

Лу та ін. [66] використовували додецилбензилсульфонат натрію для флотоекстракції барвника метилового фіолетового з водного розчину. Метилловий фіолетовий екстрагувався в ізопентанол. Найбільш ефективною для видалення цього барвника виявилась стехіометрична кількість ПАР (молярне співвідношення барвник : ПАР = 1:1). Через 10 хв флотоекстракції було видалено більше 97% барвника.

Дослідники Сун та ін. [67,68] досліджували виділення бутилацетату зі стічної води виробництва пеніциліну методом флотоекстракції. Виявлено, що емульговані краплі можуть бути ефективніше переведені в органічний шар різними механізмами флотоекстракційного процесу. Сун та ін. застосували цетилтриметиламоній бромід та додецилсульфат натрію як поверхнево-активні речовини та витримували швидкість потоку азоту на позначці $300 \text{ см}^3/\text{хв}$. Ефективність флотоекстракції бутилацетату мала максимальний ступінь вилучення 65%, коли в якості органічного розчинника використовувався н-нонан.

Лу та ін. [69] вивчали флотоекстракцію барвника бромкрезолового зеленого. В якості поверхнево-активної речовини було використано гексадецилпіридин хлорид. Комплекс барвника з ПАР флотувався бульбашками азоту та екстрагувався в органічну фазу – ізооктанол. Після 5 хв барботування газу зі швидкістю $75 \text{ см}^3/\text{хв}$ спостерігалось більше, ніж 99% вилучення бромкрезолового зеленого.

Авторами Ма та ін. [70] використовувався сорбіт моноолеат (Спан – 80) в якості поверхнево-активної речовини для відділення бутилацетату флотоекстракцією з модельних емульсій типу вода-органіка. Порівнювалась ефективність відділення бутилацетату з водних розчинів та модельних емульсій типу вода-органіка.

Ченг та ін. [71] досліджено енантіо-розділення α -циклогексилмалеїнової кислоти, яка є важливим прекурсором у виробництві ліків, методом флотоекстракції. В якості збирача та поверхнево-активної речовини використано D-ізобутил-тарtrat та лаурил сульфат натрію. При оптимальних умовах вихід енанітомеру та фактор розділення становили 54,85% та 4,5%, відповідно.

3.3 Біосепарація та біоінженерія

Найбільш поширеним методом відділення активних компонентів з рослин є рідинна екстракція, однак вона вимагає великої кількості органічної речовини, що є значним недоліком. Тому флотоекстракційний метод є набагато ефективніший для таких цілей. З 2005 року флотоекстракція почала використовуватись у сфері біосепарації та біоінженерії. Вважається, що це найбільш важливе застосування цього методу за останні роки [44]. Така область застосування розширює не лише напрямки, але також розвиває сам метод флотоекстракції. Так, виникли два підвиди: водна двофазна флотація та флотаційно-комплексоутворююча екстракція.

Спочатку флотоекстракція використовувалась лише для вилучення бутилацетату з ферментного бульйону пеніциліну, який залишався після екстрагування. Сун та ін. [72]

порівняли метод адсорбційно-бульбашкової сепарації, повітряного струшування та флотоекстракції для вилучення бутилацетату. Дослідження показали, що найбільшу ефективність має процес флотоекстракції. Ці ж автори вивчали вплив процесу емульгування на флотоекстракцію [73]. Водночас, Шен та ін. [74] застосували новий процес для окремого виробництва 6-амінопеніцилінової кислоти і ферментного бульйону пеніциліну G, використовуючи трифазну рідинну екстракцію і флотоекстракцію. Було з'ясовано, що більше, ніж 90% пеніциліну G може бути відокремлено у верхній органічний шар.

У статті авторів Донга та ін. [75] описано дослідження ефективного методу відділення та концентрування екстракту бекаліну з *Scutellaria Baicalensis Georgi*, з подальшим аналізом цього флавоноїду рідинною хроматографією та спектроскопією. Флотоекстракція порівнювалась з іншими традиційними методами і виявила більшу ефективність у концентруванні цільового продукту. Результати вказують на те, що даний метод є простим, швидким та селективним.

Флотоекстракцію було використано для відділення та концентрування фітостерону з багаторічної трав'яної рослини [76]. Ефективне видалення (80-82%) фітостерону спостерігалось, коли в якості органічного розчинника було використано н-бутанол, швидкість барботування азоту була $40 \text{ см}^3/\text{хв}$, а тривалість процесу – 80 хв. Порівняння показало, що для фітостерону флотоекстракція є більш ефективним методом, ніж рідинна екстракція.

Авторами Донг та Лі [77] досліджено використання флотоекстракції для відділення та концентрування екстрактів магнололу та хонокіолу з кори магнолії, які потім аналізувались високоякісною рідинною хроматографією. Магнолол та хонокіол флотувались протягом 50 хв бульбашками азоту зі швидкістю потоку $50 \text{ см}^3/\text{хв}$ та екстрагувались н-бутанолом. Вилучення магнололу та хонокіолу цим методом становило більше 96%.

Гуо та Донг [78] використовували флотоекстракційний метод для виявлення слідових кількостей фталатових естерів у річковій воді. Як органічний розчинник використовували н-гексан, а аналіз проводили високоякісною рідинною хроматографією. Швидкість барботування азоту була $70 \text{ см}^3/\text{хв}$. Ступінь вилучення фталатів досягав 77%.

Флотоекстракція може також бути застосована як технологія відділення та концентрування біологічних матеріалів. Лі і Донг [79] нещодавно запропонували нову технологію, водну двофазну флотацію, яка поєднує флотоекстракцію з водною двофазною системою для відділення та концентрування лінкоміцину. Цими авторами досліджувалась бульбашкова адсорбція лінкоміцину А з лінкоміцинного ферментного бульйону.

Кілька досліджень зосереджені на відділенні та очищенні пеніциліну G з ферментного бульйону методом флотоекстракції. Бі та ін. [80] досліджували процес флотоекстракції як більш м'якіший та ефективніший метод відділення та очищення пеніциліну G з ферментного бульйону порівняно з рідинною екстракцією. Були отримані оптимальні умови проведення цього процесу. В якості органічної фази використовувався 50%-ий розчин бутилацетату в октанолі. Порівняно з традиційною екстракцією, флотоекстракція здатна не лише підвищити ефективність розділення, але й знижує ризик утворення емульсії бутилацетату в процесі сепарації.

Авторами Бі та ін. вперше використано розділення флотоекстракцією у водній двофазній системі та запропоновано нову концепцію двофазної флотації [81]. Новий метод було використано для відділення та концентрування пеніциліну G з ферментного бульйону. Отримані оптимальні умови процесу, при яких досягнуто ступеня сепарації більше 95%. У порівнянні з рідинною екстракцією, флотоекстракція та двофазна флотація є набагато ефективнішими методами для концентрування пеніциліну, зменшуючи водночас витрату органічного екстрагенту.

3.4 Нові перспективні напрямки застосування

Окрім вищеписаних сфер застосування флотоекстракції, існує ще одне цікаве і промислово перспективне використання цього методу. Миргород Ю.А. запатентував спосіб

отримання наночастинок та гібридів наночастинок металів. Спосіб включає приготування прямих та зворотніх міцел з подальшим відновленням у них прекурсорів металів. Перед приготуванням міцел їх концентрують з водних розчинів йонною флоатацією або флотоекстракцією з додаванням поверхнево-активної речовини та вуглеводнів. Така технологія забезпечує отримання наночастинок платинових металів з відходів гірничо-добувної промисловості, бідних руд та стічних вод [82-83].

Висновки

Проведений огляд свідчить, що флотоекстракційний процес є ефективним і швидким методом для селективного вилучення різних хімічних речовин з розбавлених водних розчинів. Флотоекстракція, у порівнянні з рідинною екстракцією та йонною флоатацією, має багато переваг, оскільки дозволяє аналізувати органічну фазу безпосередньо без руйнування емульсії чи піни. Цей метод має широкий спектр практичного застосування для видалення та концентрування йонів металів та органічних речовин з розбавлених водних розчинів, виділення та очищення фітоекстрактів, а також концентрування флавоноїдів, необхідних для синтезу ліків. Так як флотоекстракція може попередньо концентрувати цільовий компонент з водного розчину, ця технологія широко застосовується в аналітичній хімії для аналізу органічних та неорганічних сполук. Фактори, що впливають на процес флотоекстракції: температура, склад вихідного водного розчину (рН, йонна сила, ліганди, ПАВ) тип та об'єм органічного розчинника, розмір бульбашок та конструкція колони. І досі проводять все нові і нові дослідження, які розширюють сфери застосування методу флотоекстракції, а також розвивають саму технологію та вдосконалюють знання про механізм процесу.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ФЛОТОЭКСТРАКЦИИ: ОБЗОР

И.М. Астрелин, Т.И. Обушенко, Н.М. Толстопалова, О.А. Таргонская

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»,
Киев, e-mail: tio63@mail.ru

В статье изложены основные теоретические положения, формулирование математической модели и детальное представление направлений применения метода флотоэкстракции с описанием соответствующих работ исследователей из разных стран. На сегодняшний день нет достаточно эффективного метода для предварительного концентрирования, разделения или очистки водных растворов от целевых компонентов или загрязняющих веществ, позволяющего снизить расход реагентов и позволить работать с большими объемами водных разбавленных растворов. Данный метод сочетает в себе преимущества флоатации и экстракции. Так, флотоэкстракция позволяет использовать малые объемы органических растворителей и эффективно концентрировать вещества для дальнейших целей. Основными факторами, которые влияют на процесс, является рН, вид органического растворителя, ионная сила, поверхностно-активное вещество, температура, скорость пропускания пузырьков газа. Над этими и другими условиями процесса работает много ученых и на данном этапе развития этого метода уже известны и проверены основные ключевые параметры, что позволяет предсказывать эффективность флотоэкстракции по ее применению в различных целях. Среди многочисленных сфер применения флотоэкстракции: предварительная подготовка проб к анализу, концентрирование благородных металлов, экстракция фитокомпонентов, отделение важных ферментов из растворов, очистка сточных вод от органических веществ, токсичных элементов, красителей и детергентов. Перспективными направлениями применения является использование данного метода для синтеза наночастиц различных веществ.

Ключевые слова: флотация, сублимация, адсорбция, ионы металлов, поверхностно-активное вещество, pH, пузырь, концентрирование, сточные воды, математическая модель.

THEORETICAL PRINCIPLES AND APPLICATION OF SOLVENT SUBLIMATION: A REVIEW

I.M. Astrelyn, T.I. Obushenko, N.M. Tolstopalova, O.O. Targonska

National Technical University of Ukraine "Kiev Polytechnic Institute", Kiev

e-mail: tio63@mail.ru

The article presents the basic theoretical principles, the formulation of mathematical models and detailed presentation of the areas of application of the method of solvent sublimation together with a description of the relevant works of researchers from different countries. To date, there is not enough effective method for pre-concentration, separation or purification of aqueous solutions of target components or contaminants that would allow reducing the consumption of reagents and allowed to work with large volumes of dilute aqueous solutions. This method combines the advantages of flotation and extraction. So solvent sublimation allows to use small amounts of organic solvents and can effectively concentrate the matter for further purposes. The main factors that affect the process are pH, type of organic solvent, ionic strength, surfactant, temperature, rate of gas bubbling. Above these and other conditions of the process many scientists are working and at this stage of its study it is already known and proven main key parameters that can predict the effectiveness solvent sublimation on its use for different purposes. Among the numerous applications is solvent sublimation previous sample preparation to analysis, the concentration of noble metals, extraction of herbal components, separation of important enzymes of solutions, wastewater treatment from organic substances, toxic elements, dyes and detergents. Promising areas of application is the use of this method for the synthesis of nanoparticles of various materials.

Keywords: solvent sublimation, sublimate, adsorption, metal ions, surfactant, pH, bubble, concentration, wastewater, mathematical model.

Список посилань

1. Karger B.L. Note – Nomenclature recommendations for adsorptive bubble separation methods./B.L. Karger , R.B. Grieves , R. Lemlich // Separation Sciences. — 1967. — № 2. — P. 401 — 404.
2. Себба Ф. Ионная флотация / Ф. Себба. — М.: Металлургия, 1965. — 170 с.
3. Гольман А.М. Ионная флотация / А.М. Гольман. — М.: Недра, 1982. — 144 с.
4. Vrablik E. R. Fundamental Principles of Dissolved-Air Flotation of Industrial Wastes. In: Proceedings of the 14th Industrial Waste Conference, Purdue University: IWC, 1959. — P. 743 — 749.
5. Lu Y. Solvent sublimation: theory and application /Y. Lu, X. Zhu// Separation and Purification Methods. — 2001. — № 30, — P.157 — 189.
6. Lu Y.-J. A mathematical model of solvent sublimation of some surfactants /Y.-J. Lu , X.-H. Zhu // Talanta. — 2002. — Vol.57. — №5. — P.891 — 898.
7. Valsaraj K. T., Porter J. L., Liljenfeldt E. K., Springer C. //Water Resources. — 1986. — № 20. — P.1161.
8. Karger K.L. Adsorptive Bubble Separation Techniques, Academic Press, New York, 1972. — P. 142.
9. Womack J.A., Lichter J.C., Wilson D.J. //Separation Science Technology, — 1982. — №17. — P. 897.

10. *Wilson D.J.* Removal of refractory organics by aeration III. A fast algorithm for modeling solvent sublation columns./D.J. Wilson , K.T. Valsaraj// Sep. Sci. Technol. — 1982, — №17. — P.1387 — 1396.
11. *Valsaraj K.T.* Removal of Refractory Organics by Aeration. IV/ K.T. Valsaraj , D.J. Wilson // Colloids Surf. — 1983. — №8. — P. 203.
12. *Foltz, L.K.* Removal of refractory organics from water by aeration. VII. Solvent sublation of indene and aldrin. /L.K. Foltz, K.N. Carter, D.J. Wilson //Sep. Sci. Technol. — 1986. — № 21 (1). — P. 57.
13. *Valsaraj K.T.* Removal of Traces of Pentachlorophenol from Aqueous Acidic Solutions by Solvent Extraction and Solvent Sublation /K.T. Valsaraj, C. Springe // Separation Science and Technology. — 1986. — № 21. — P. 789 — 807.
14. *Valsaraj K.T.* Studies in batch and continuous solvent sublation. I. A complete model and mechanisms of sublation of neutral and ionic species from aqueous solution. /K.T. Valsaraj, L.J. Thibodeaux// Separation Science and Technology. — 1991. — № 26 (1).— P.37 — 58.
15. *Valsaraj K.T.* Studies in Batch and Continuous Solvent Sublation. II. Continuous Countercurrent Solvent Sublation of Neutral and Ionic Species from Aqueous Solutions /K.T. Valsaraj, L.J. Thibodeaux// Separation Science and Technology. - 1991.— № 26. — P. 367 — 380.
16. *Smith J.S.* Bubble column reactors for wastewater treatment. 1. Theory and modeling of continuous countercurrent solvent sublation./J.S. Smith, K.T. Valsaraj, L.J. Thibodeaux// Ind. Eng. Chem. Res. — 1996. — № 35 (5). — P.1688.
17. *Smith J.S.* Bubble Column Reactors for Wastewater Treatment. 1. Theory and Modeling of Continuous Countercurrent Solvent Sublation /J.S. Smith , K.T. Valsaraj, , L.J. Thibodeaux// Ind. Eng. Chem. Res. — 1996. — № 35. — P. 1688 — 1699.
18. *Smith J.S.* Bubble column reactors for wastewater treatment. 3. Pilot-scale solvent sublation of pyrene and pentachlorophenol from simulated wastewater./J.S. Smith, K.T. Valsaraj// Ind. Eng. Chem. Res. — 1997. — № 36 (3). — P. 903 — 914.
19. *Smith J.S., Valsaraj K.T.* //Chem. Eng. Process. — 1998. — №5. — P. 69.
20. *Palagyi S.* Transport extraction for trace element separation and preconcentration. I. Comparison with solvent extraction /S. Palagyi, T. Braun// Fresenius Journal of Analytical Chemistry. — 1993. — №345. — P. 415 — 419.
21. *Palagyi S., Braun T.* // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. — 1993. — №346. — P. 905 — 908.
22. *Palagyi S.* Transport extraction for trace element separation and preconcentration /S. Palagyi, T. Braun // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. - 1994. — №348. — P. 211 — 214.
23. *Dong H.R., Wang S.H.* Chin. J. //Anal. Chem. — 2004. — №32. — p. 503.
24. *Dong H.R.* Separation and Enrichment of Baicalin in SBG by Solvent Sublation and Its Determination by HPLC and Spectroscopy/ H.R. Dong, P.Y. Bi, S.H. Wang // Analytical Letters. — 2005. — № 38. — P. 289.
25. *Экспериментальное и теоретическое исследование концентрирования ионов поливалентных металлов /В.Ф. Сазонова, М.Г. Бельдий, М.А. Кожемяк, О.В. Перлова // Вісник ОНУ. — 2003. — Т. 8, №3. — С.41 — 66.*
26. *Термодинамические свойства гидроксосоединений и механизм ионной флотации церия, европия и иттрия/ Д.Э. Чиркст, О.Л. Лобачёва, И.В. Берлинский // Журнал физической химии. — 2009. — Т. 83, № 12. — С. 2221 — 2226.*
27. *Термодинамическое исследование гидроксосоединений ионной флотации эрбия (III) / Д.Э. Чиркст, О.Л. Лобачёва, И.В. Берлинский, С.А. Левичев // Вестник Санкт-Петербургского Университета. — 2009. — № 4. — С. 89 — 93.*
28. *Ионная флотация самария (III) с додецилсульфатом натрия / Д.Э. Чиркст, О.Л. Лобачёва, О.В. Черемисина // Вестник Санкт-Петербургского Университета. — 2010. — № 4. — С. 149 — 153.*

29. *Термодинамическое исследование ионной флотации иттербия* / Д.Э. Чиркст, О.Л. Лобачёва, И.В. Берлинский, О.В. Черемисина // Вестник Санкт-Петербургского Университета. — 2010. — № 2. — С. 137 — 142.
30. *Ионная флотация катионов цериевой группы с применением поверхностно-активного вещества* / О.Л. Лобачёва, Д.Э. Чиркст, И.В. Берлинский // Вестник Санкт-Петербургского Университета. — 2010. — № 3. — С. 131 — 134.
31. *Lu Y.* The thermodynamics and kinetics on the solvent sublation of Ni./ Y. Lu, G.W. Hong, Y. Gao, X. Zhang, J. Li // Chinese Journal of Chemical Physics-2006. - № 19. - P. 159 - 163.
32. *Lu Y.J., Wang Y.S., Xiong Y., Zhu X.H.* Fresenius J.// Anal. Chem. — 2001. — №370. — P. 1071 — 1076.
33. *Charewicz W.* Comparison of concentration methods of metals from aqueous solutions/ W. Charewicz, T. Gendolla, D.Podgorska// Scientific Papers of the Institute of Inorganic Chemistry and Metallurgy of Rare Elements. Technical University of Wroclaw. — 1973. — №27. — P. 273-284.
34. *Clake A.N.* Foam Flotation, Theory and Applications / A.N. Clake, D.J. Wilson // New York: Dekker, 1983.
35. *Womack J.A.* Removal of Safranin from Aqueous Solution by Using Adsorptive Bubble Separation Techniques./ J.A. Womack , J.C. Lichter , D.J. Wilson // Sep. Sci. Technol. — 1982. — №17. — P. 897.
36. *Sublation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.* / D.J. Wilson, K.T. Valsaraj // Sep. Sci. Technol. — 1982. — №17. — P. 1387.
37. *Valsaraj K.T.* Colloids Surface /K.T. Valsaraj, D.J. Wilson // Sep. Sci. Technol. — 1983. — № 8. — P. 203.
38. *Valsaraj K.T.* Equilibrium Adsorption of Chemical Vapors onto Surface Soils: Model Predictions Versus Experimental Data / K.T. Valsaraj, L.J. Thibodeaux // Sep. Sci. Technol. — 1991. — № 26. — P. 37.
39. *Valsaraj K.T.* Equilibrium Adsorption of Chemical Vapors / K.T. Valsaraj, L.J. Thibodeaux // Sep. Sci. Technol. — 1992. — №26. — P. 367.
40. *Colloid Interface* // Sci. — 2005. — № 292. — P. 210.
41. *Lu Y.J.* Solvent sublation mathematical model / Y.J. Lu, X.H. Zhu// Anal. Bioanal. Chem. — 2002. — №374. — P. 906.
42. *Lu Y.J.* Colloid Interface / Y.J. Lu, J.H. Liu, Y. Xiong, X.H. Zhu // Sci. — 2003. — № 263. — P.261.
43. *Bi P.Y.* Solvent sublation of dyes / P.Y. Bi, H.R. Dong, N.N. Wang // Chin. Chem. Lett. — 2007. — №18. — P. 1293.
44. *Bi P.* The recent progress of solvent sublation./ P.Y. Bi, H.R. Dong, J. Dong// Journal of Chromatography. — 2010. — №1217. — P. 2716 — 2725.
45. *Walkowiak W.* Ion flotation and solvent sublation of cobalt cyanide complexes./W. Walkowiak// Journal of Chemical Technology and Biotechnology. - 1980. - № 30. - P. 611 - 619.
46. *Berg E.W.* The separation of rhodium and iridium by ion flotation. / E.W. Berg , D.M. Downey //Analytica Chimica Acta. — 1980. — № 121. — P. 239 — 247.
47. *Cervera J.* Analytical solvent sublation of metallic dithizonates. Part I./ J. Cervera, R. Cela, J. Perez-Bustamante //Solvent sublation of copper. Analyst. 1982.- №107. - P. 1425 - 1430.
48. *Kim Y.S.* Organic precipitate flotation of trace metallic elements with ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (II). Application of solvent sublation for determination of trace Cd, Co, Cu and Ni in water samples / Y.S. Kim, Y.J. Jung , H.S. Choi // Bulletin of the Korean Chemical Society, — 1998, — № 19, — P. 50 — 56.
49. *Kim Y.* Determination of zinc and lead in water samples by solvent sublation using ion pairing of metal-naphthoate complexes and tetra-n-butylammonium ion / Y. Kim, Y. Choi, W. Lee, Y. Lee//Bulletin of the Korean Chemical Society. — 2001. — № 22, — P. 821 — 826.

50. *Kim Y.* Solvent sublation trace noble metals by formation of metal complexes with 2-mercaptobenzothiazole / Y. Kim, J. Shin, W. Lee, Y. Lee// Bulletin of the Korean Chemical Society. — 2001. — № 22. — P. 19 — 24.
51. *Kim Y.* Solvent sublation using 8-hydroxyquinoline as a ligand for determination of trace elements in water samples./ Y. Kim, J. Shin, Y. Choi, W. Lee, Y. Lee // Microchemical Journal. — 2001. — №68, — P. 99 — 107.
52. *Kim Y.* Studies on solvent sublation of trace heavy metals by continuous flow system as ternary complexes of 1,10-phenanthroline and thiocyanate ion / Y. Kim, J. Shin, Y. Choi, W. Lee // Bulletin of the Korean Chemical Society. — 2003. — № 24. — P.1775 — 1780.
53. *Lu Y.* Study of a mathematical model of metal ion complexes in solvent sublation / Y. Lu, J. Liu, Y. Xiong, X. Zhu// Journal of Colloid and Interface Science. — 2003. — № 263. — P. 261 — 269.
54. *Cheng Q.* Solvent sublation using dithizone as a ligand for determination of trace elements in water samples / Q. Cheng, H. Dong// Microchimica Acta. - 2005. - №150. - P.59 - 65.
55. *Kim Y.* Fundamental study on solvent sublation using salphen and its application for separative determination of trace Ni(II), Co(II) and Cu(II) in water samples /Y. Kim, G. In, M. Kim, Y. Choi// Bulletin of the Korean Chemical. — 2006. — vol. 27, №11. — P. 1757 — 1762.
56. *Magda Ali Akl.* Solvent sublation and spectrometric determination of iron (II) and total iron using 3-(2-pyridyl)-5, 6-bis (4-phenylsulfonic acid)-1, 2, 4-triazine and tetrabutylammonium bromide / Ali Akl Magda, Mori Yoshihito, Sawada Kiyoshi // Analytical Sciences — 2006. — vol.22. — P.1169 — 1174.
57. *Флотоэкстракционное* извлечение соединений урана (VI) из разбавленных водных растворов в присутствии добавок электролитов /О.В. Перлова, А.А. Ширыкалова// Вісник ОНУ. — 2010. — Т. 15, №13. — С.86 — 96.
58. *Флотоэкстракционное* извлечение соединений лантана из разбавленных водных растворов /О.В. Перлова, В.Ф. Сазонова// Вісник ОНУ. — 2012. — Т. 17, №1(41). — С.52 — 57.
59. *Lobacheva O.L.* Solvent sublation of Yttrium Ions from Dilute Aqueous Solutions by Use of Sodium Dodecyl Sulfate /O.L. Lobacheva , D.E. Chirkst , N.V. Dzevaga // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2012. — Vol.85, №8, — P. 1153 — 1156.
60. *Lobacheva O.L.* Solvent sublation of cerium ions from dilute aqueous solutions /O.L. Lobacheva , N.V. Dzevaga , D.E. Chirkst // Russian Chemical Bulletin, International Edition. — 2012. — Vol. 61, №. 5, — P. 962 — 965.
61. *Caragay A.B.* Use of rate phenomena in solvent sublation separation of methyl orange and rhodamine B. / A.B. Caragay , B.L. Karger //Analytical Chemistry. — 1966. — №38. — P. 652 — 654.
62. *Grieves R.B.* The separation of phenol from dilute, alkaline aqueous solution by solvent extraction, solvent sublation and foam fractionation / R.B. Grieves , W. Charewicz , S.M. Brien // Analytica Chimica Acta. — 1974. — № 73. — P. 293 — 300.
63. *Horng J.* Removal of organic dye (direct blue) from synthetic wastewater by adsorptive bubble separation /J. Horng, A. Huang // Environmental Science & Technology. — 1993. — № 27. — P.1169 — 1175.
64. *Lu Y.* The removal of bromophenol blue from water by solvent sublation / Y. Lu , Y. Wang , X. Zhu // Separation Science and Technology. — 2001. — №36. — P. 3763 — 3776.
65. *Bryson B.G.* Solvent sublation for waste minimization in a process water stream – a pilot-scale study / B.G. Bryson , K.T. Valsaraj // Journal of Hazardous Materials. — 2001. — №382. — P. 65 — 75.
66. *Lu Y.* The removal of methyl violet from water by solvent sublation / Y. Lu, X. Zhu, Y. Peng// Separation Science and Technology. — 2003. — № 36. — P. 1385 — 1398.
67. *Sun X.* Recovery of butyl acetate in wastewater of penicillin plant by sublation / X. Sun , Z. Chang, H. Lin, F. Wang., Y. Zhang// I. Experimental study. Separation Science and Technology. — 2005. — №40. — P. 927 — 940.

68. Sun X. Effects of emulsion properties on recovering butyl acetate from waste water of penicillin plant by solvent sublation / X. Sun, Z. Chang, S. Shen, X. Hu, H. Liu // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2006. — № 286. — P. 8 — 16.
69. Lu Y. Studies on the removal of bromocresol green from water by solvent sublation / Y. Lu, B. Wei, Y. Wang, J. Li // *Separation Science and Technology*. — 2007. — №42. — P. 1901 — 1911.
70. Chen X. Enantioseparation of α -cyclohexylmandelic acid by solvent sublation Tetrahedron / X. Chen, W. Yang, X. Jiang, F. Jiao, Tian L // *Asymmetry*. — 2012. — №23. — P. 1227 — 1233.
71. Ma Y. Separation of butyl acetate from model emulsions by solvent sublation / Y. Ma, Z. Chang, X. Hu, P. Yu, S. Wang, Ch. Lei, H. Liu // *Separation and Purification Technology*. — 2010. — № 72. — P. 77 — 84.
72. Sun X. Recovery of Butyl Acetate in Wastewater of Penicillin Plant by Solvent Sublation I. / X. Sun, Z. Chang, H. Liu // *Experimental Study Separation Science and Technology*. — 2005, — №40, — P. 927 — 940.
73. Sun X. Effects of emulsion properties on recovering butyl acetate from wastewater of penicillin plant by solvent sublation *Colloids and Surfaces A: Physicochem / X. Sun, Z. Chang, S. Shen, X. Hu, H. Liu // Eng. Aspects*. — 2006. — № 286. — P. 8 — 16.
74. Shen S. Process integration for production of 6-aminopenicillanic acid from penicillin G fermentation broth / S. Shen, Z. Chang, X. Sun, H. Liu // *Process Biochemistry*. — 2006. — № 41. — P.571 — 574.
75. Dong Hui-Ru. Separation and Enrichment of Baicalin in SBG by Solvent Sublation and Its Determination by HPLC and Spectroscopy/ Hui-Ru Dong, Bi Peng-Yu, Wang Shi-Hui // *Analytical Letters*. — 2005. — № 38. — P.257 — 270.
76. Li S.R. Separation and enrichment of total phytosterone in *Achyranthes bidentata* by solvent sublation / S.R. Li, H.R. Dong // *Chemistry of Natural Compounds*. — 2007. — № 43. — P. 635 — 636.
77. Dong H.R. HPLC analysis of magnolol and honokiol in *magnoliae cortex* after solvent sublation / H.R. Dong, X.Q. Liu // *Acta Chromatographica*. - 2008. - № 20. - P.147 - 156.
78. Guo L. Trace determination of phthalate esters in river water by solvent sublation followed by high-performance liquid chromatography-ultraviolet detection / L. Guo, H.R. Dong // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. — 2009. — № 89. — P.357 — 365.
79. Li M. The investigation on the aqueous two-phase flotation of lincomycin / M. Li, H.R. Dong // *Separation and Purification Technology*. — 2010. — №73. — P.208 — 212.
80. Bi Peng-yu. A novel technique for the separation and concentration of penicillin G from fermentation broth: Aqueous two-phase flotation / Bi Peng-yu, Li Dian-qing, Dong Hui-ru // *Separation and Purification Technology*. — 2009. — № 69. — P.205 — 209.
81. Bi P.Y. Separation and Purification of Penicillin G from fermentation broth by solvent sublation / P.Y. Bi, H.R. Dong, Q.Z. Guo // *Separation and Purification Technology*. — 2009. — № 65. — P. 228 — 231.
82. Пат. 2333077 Российская Федерация МПК51. Способ получения наночастиц платиновых металлов/ Миргород Ю.А. № 2006139574/02; заявл. 07.11.2006; опубл. 10.09.2008, Бюл. № 25.
83. Миргород Ю.А. Структура и магнитные свойства наночастиц феррита кобальта, синтезированные в системе прямых мицелл амфифилов с использованием ионной флотоекстракции / Ю.А. Миргород, Н.А. Борщ, В.М. Федосюк, Т.Ю. Юрков // *Журнал физической химии*. — 2012. — №3. — с. 489 — 494.