

© В.Ю. Коровин, Ю.Ф. Коровин, Ю.Г. Шестак, В.В. Баркова, А.М. Валяев

ФРАКТАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТРИЦ ТВЕРДЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ

Приведены фрактальные характеристики пористых матриц твердых экстрагентов на основе различных фосфорорганических соединений, которые могут быть использованы для селективного извлечения металлов из руд и промышленных отходов.

Наведені фрактальні характеристики поруватих матриць твердих екстрагентів на основі різних фосфорорганічних сполук, що можуть бути використані для селективного вилучення металів з руд і промислових відходів.

The paper presents fractal characteristics for the porous matrices of Levextrel-similar materials containing various organophosphorus compounds, which may be used for selective metal recovery from ores and industrial wastes.

Для города Днепродзержинска и Днепропетровской области остро стоит проблема обращения с радиоактивными отходами уранового производства ПО «Приднепровский химический завод». В тоже время, эти отходы, находящиеся в различных хвостохранилищах, и остатки рудного сырья, находящегося в хранилище «База С», представляют собой потенциальное сырье для получения урана и редкоземельных металлов (РЗМ).

Так в настоящее время в республике Казахстан [1] Казатомпром реализует два РЗМ-проекта совместно с японскими компаниями. В 2010 г. Казатомпром учредил совместное предприятие с японской корпорацией Сумитомо – ТОО «Совместное предприятие «Summit Atom Rare Earth Company»» (SARECO), которое было создано с целью получения РЗМ-соединений и металлов из потенциальных сырьевых источников, включая техногенные минеральные образования и минеральные месторождения РЗМ. В настоящее время SARECO ведет деятельность по первому этапу своего развития - проекту извлечения РЗМ из техногенных образований, в числе которых хвостохранилище бывшего уранового производства – «Прикаспийский горно-металлургический комбинат» в г. Актау. Проектная мощность – 1500 тонн суммы оксидов РЗМ в год.

Сорбционные и экстракционные методы широко используются при создании малоотходных технологий гидрометаллургической переработки обогащенного рудного и техногенного сырья для извлечения редких, рассеянных, цветных и благородных металлов. Все более широкое использование для этих целей получают материалы, сочетающие свойства сорбентов и селективных жидких экстрагентов. Подобное сочетание может быть достигнуто физическим импрегнированием полимерного носителя с получением импрегнатов и сополимеризацией мономера, сшивающего агента, в присутствии экстрагента (твердые экстрагенты – ТВЭКС) [2]. Перспективным для извлечения урана является твердый экстрагент, импрегнированный фосфиноксидом разнорадикальным (5,11,17,23-tetrakis[dipropylphosphinyl-methyl]25,26,27,28-tetrapropoxycalix[4]arene) [3].

Свойства твердых экстрагентов и импрегнатов напрямую зависят как от типа экстрагента, так и пористых характеристик матриц. Для описания и моделирования пористых характеристик матриц в последние годы широкое применение получили методы фрактального анализа [4]. Величина фрактальной размерности, которая является количественной характеристикой самоподобных систем, непосредственно связана с их структурно-зависимыми параметрами, такими как адсорбционная емкость, селективность и т.д., которые являются определяющими физико-химическими характеристиками при создании материалов подобного типа.

Часть экстрагента находится в порах матрицы ТВЭКС в адсорбированном и капельно-жидком состоянии, и влияние матрицы наиболее сильно распространяется на мономолекулярный слой экстрагента вплоть до изменения дипольного момента молекул, что сказывается на экстракционной способности жидких экстрагентов в зависимости от механизма экстракции.

Целью данной работы является определение фрактальных характеристик пористой структуры матрицы твердых экстрагентов на основе данных ртутной порометрии. Были изучены пористые характеристики матриц твердых экстрагентов – ТВЭКС-ТБФ (50 % ТБФ – 45 % ДВБ), ТВЭКС-ДИОМФ (50% ДИОМФ – 25 % ДВБ), ТВЭКС-ФОР (50 % ФОР – 25 % ДВБ). Пористые характеристики: удельную поверхность (S) и суммарный объем пор (V), образцов определяли на ртутном порозиметре фирмы "Carlo Erba" серии 2000 и анализаторе макропор серии 120 с использованием дилатометра с диаметром капилляра 3 мм. Для построения порограмм использовали компьютерную программу, разработанную с помощью программного продукта Delphi.

Средний эффективный радиус пор матриц рассчитывали по формуле:

$$r = \frac{2V}{S} \cdot 10^3 \quad (1)$$

где V - объем пор по ртути, см³/г; S - удельная поверхность пор по ртути, м²/г.

На рисунке 1 представлены интегральные и дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам матрицы ТВЭКС-ФОР (50 % ФОР – 25 % ДВБ).

Исследованные образцы имеют следующие характеристики:

Матрица ТВЭКС-ФОР (50 % ФОР – 25 % ДВБ): суммарный объем пор 1491,5·10⁻³ см³/г; удельная поверхность пор 154,1 м²/г, средний эффективный радиус пор 19,4 нм.

Матрица ТВЭКС-ТБФ (50 % ТБФ – 45 % ДВБ): суммарный объем пор 1696,5·10⁻³ см³/г; удельная поверхность пор 208,6 м²/г, средний эффективный радиус пор 16,3 нм.

Матрица ТВЭКС-ДИОМФ (50 % ДИОМФ – 25 % ДВБ): суммарный объем пор 731,6·10⁻³ см³/г; удельная поверхность пор 103,3 м²/г, средний эффективный радиус пор 14,2 нм.

Следует отметить, что твердые экстрагенты имеют мезо- и макропористую структуру с преобладанием макропор (пор с радиусом более 25 нм), которые составляют приблизительно 50 % для ТВЭКС-ДИОМФ и 60 % для ТВЭКС-ТБФ и

ТВЭКС-ФОР. Такое соотношение между мезо- и макропорами связано как с размером молекулы экстрагента, так и степенью сшивки полимерной матрицы.

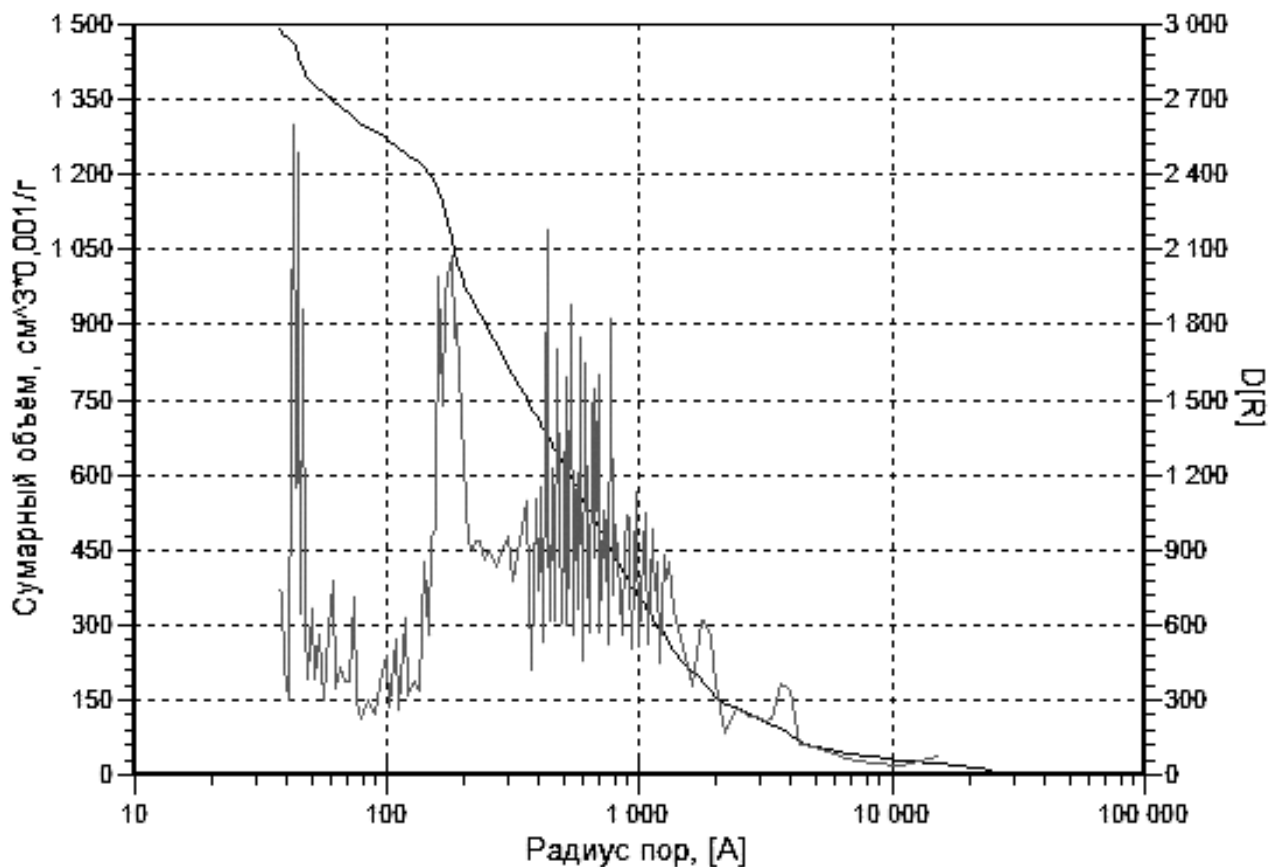


Рис. 1. Порограмма матрицы ТВЭКС-ФОР

Известно, что пористые характеристики материала, полученные методом ртутной порометрии, могут быть использованы для расчета фрактальной характеристики различных пористых сред [5]. Для расчета фрактальной размерности объема пор используют зависимость общего объема вдавненной ртути V от давления p или радиуса r поры.

Нами были выполнены расчеты фрактальной размерности объема пор (D_V) и поверхности пор (D_S) на основе графика зависимости логарифма объема (поверхности) пор от логарифма их радиуса:

$$\ln V(r) = A + B \cdot \ln(r) \tag{2}$$

$$\ln S(r) = A + B \cdot \ln(r) \tag{3}$$

где

$$B = 2 - D \tag{4}$$

Так как твердые экстрагенты имеют мультифрактальную структуру, были выделены соответствующие прямолинейные участки на кривых зависимости $\ln S(r)$ от $\ln(r)$ (рисунок 2) и $\ln V(r)$ от $\ln(r)$ (рисунок 4) путем их аппроксимации уравнением прямой линии с наибольшим значением среднеквадратичного от-

клонения. На рисунках 3 и 5 показаны выделенные участки в различных диапазонах радиусов пор. Полученные результаты приведены в таблицах 1 и 2.

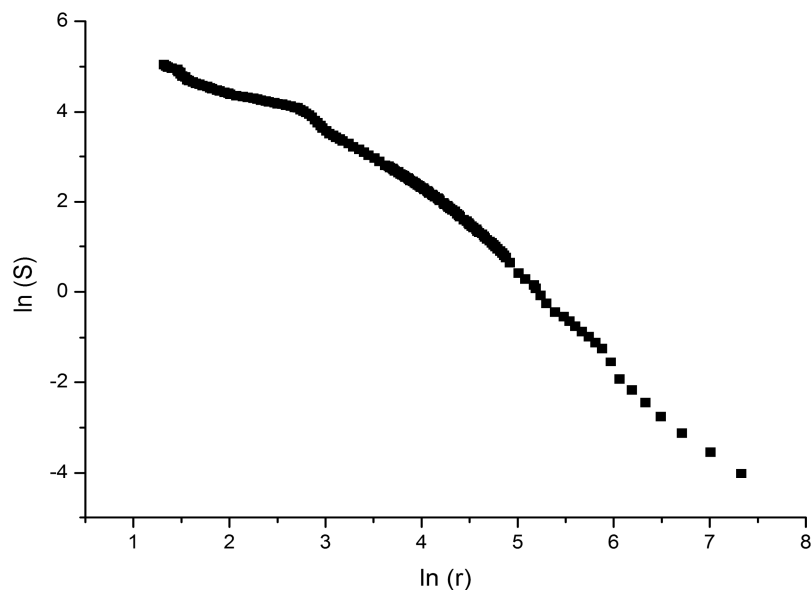


Рис. 2. Зависимость логарифма площади пор $\ln(S)$ от логарифма радиуса пор $\ln(r)$ для матрицы ТВЭКС-ФОР

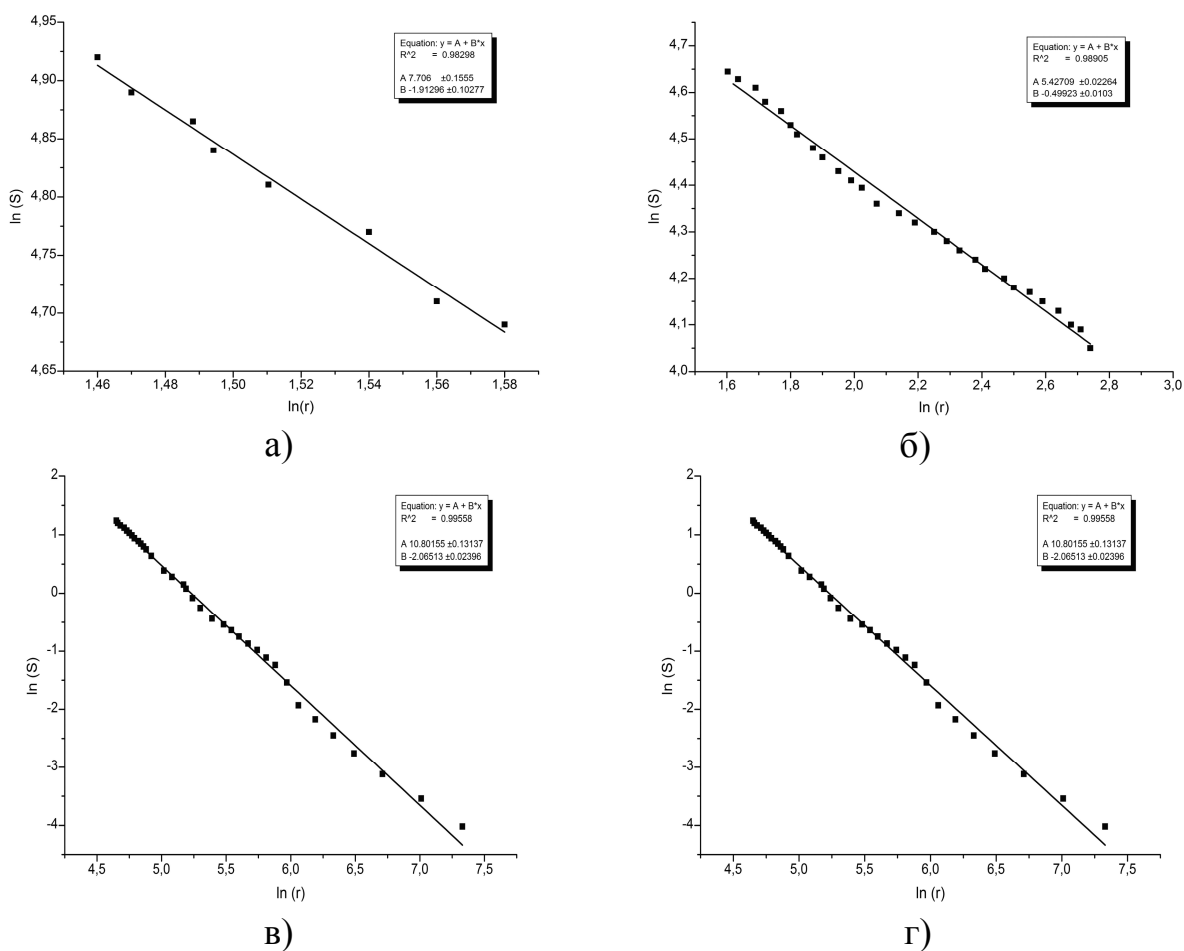


Рис. 3. Зависимость логарифма площади пор $\ln(S)$ от логарифма радиуса пор $\ln(r)$ для матрицы ТВЭКС-ФОР в отдельных диапазонах радиусов пор: а) 4,28 – 4,78 нм; б) 5,08 – 15,5 нм; в) 16,00 – 102,55 нм; г) 104,40 – 1529,90 нм

Фрактальная размерность площади пор от их радиуса

Диапазон радиусов пор, нм	Фрактальная размерность, D_s	Среднеквадратичное отклонение
Матрица ТВЭКС-ТБФ		
3,76 – 48,80	3,0	0,99
49,58 – 290,63	4,06	0,99
340,86 – 1471,91	3,61	0,99
Матрица ТВЭКС-ДИОМФ		
3,80 – 21,27	2,94	0,99
23,72 – 50,01	4,08	0,99
55,69 – 94,90	4,5	0,99
Матрица ТВЭКС-ФОР		
4,28 – 4,87	3,91	0,98
5,08 – 15,50	2,5	0,99
16,00 – 102,55	3,4	0,99
104,40 – 1529,90	4,06	0,99

Из полученных данных видно, что фрактальные свойства поверхности пор исследованных матриц проявляются в узком диапазоне радиусов мезопор – для матриц ТВЭКС-ДИОМФ и ТВЭКС-ФОР, и в более широком диапазоне мезо- и макропор – для матрицы ТВЭКС-ТБФ. Наблюдаемый результат может быть объяснен повышенным содержанием сшивающего агента (45 % ДВБ) в матрице ТВЭКС-ТБФ по сравнению с матрицами ТВЭКС-ДИОМФ и ТВЭКС-ФОР с содержанием дивинилбензола 25 %. Повышенное содержание ДВБ приводит к структурированию полимерной матрицы и, как следствие этого, соблюдению самоподобия в более широком диапазоне радиуса пор. Следует отметить, что диапазон самоподобия полимерной матрицы ТВЭКС-ДИОМФ (3,80 – 21,3 нм) более широкий, чем матрицы ТВЭКС-ФОР (5,1 – 15,5 нм), что связано, по-видимому, как с геометрическими размерами молекул, так и свойствами экстрагента.

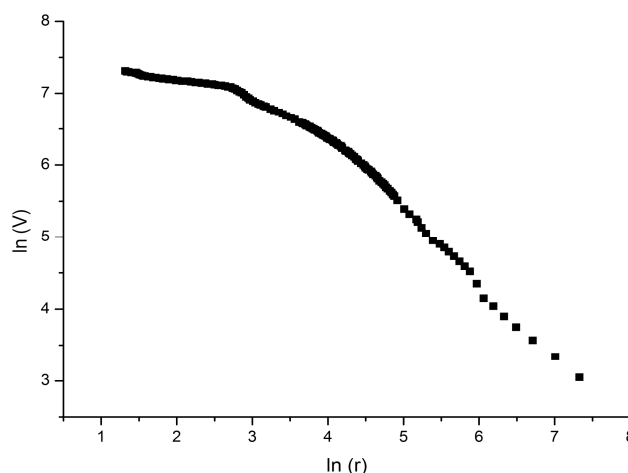


Рис. 4. Зависимость логарифма объема пор $\ln(V)$ от логарифма радиуса пор $\ln(r)$ для ТВЭКС-ФОР

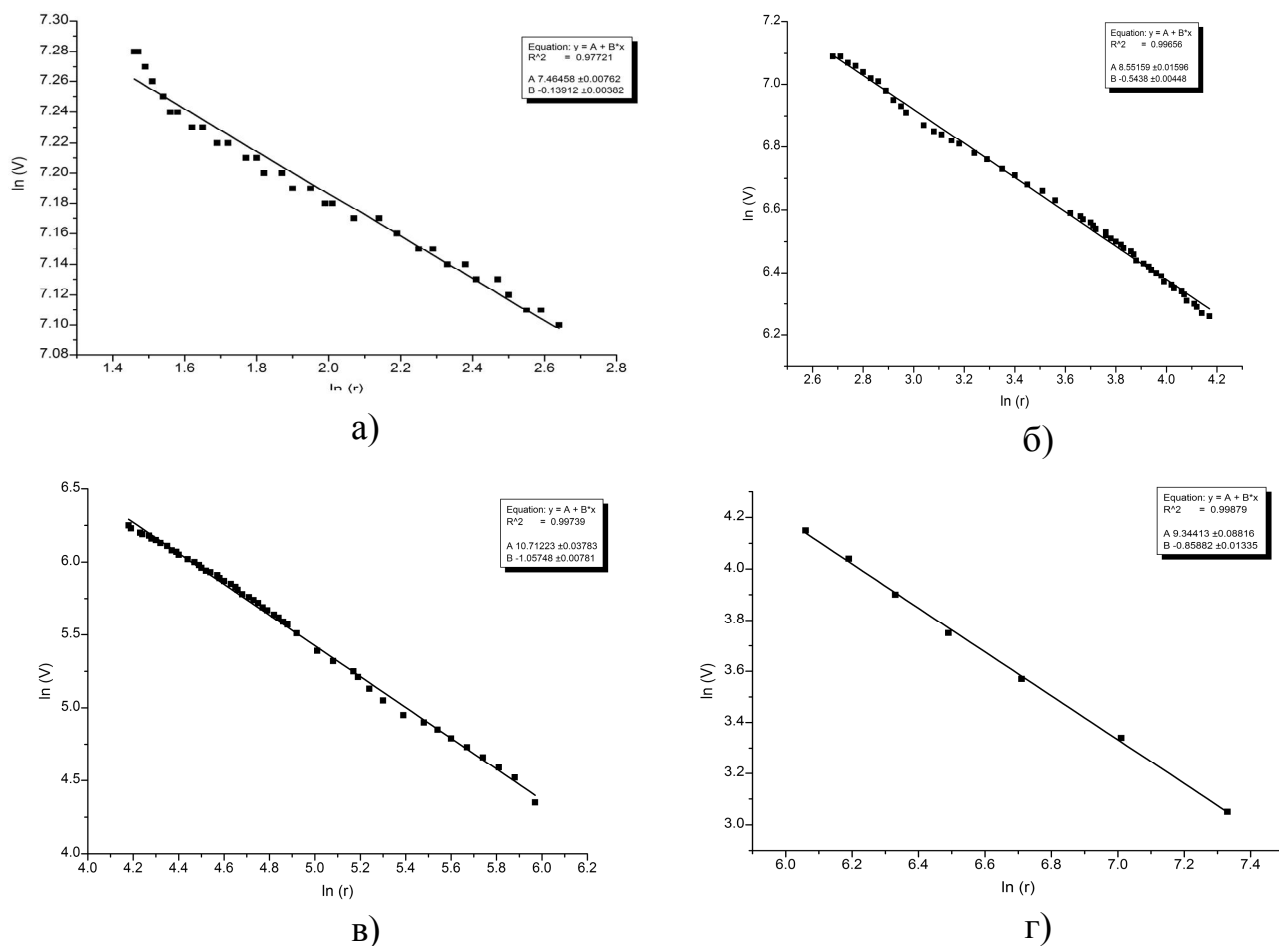


Рис. 5. Зависимость логарифма объема пор $\ln(V)$ от логарифма радиуса пор $\ln(r)$ для ТВЭКС-ФОР в отдельных диапазонах радиусов пор: а) 4,29 – 14,02 нм; б) 14,55 – 64,74 нм; в) 65,47 – 390,44 нм; г) 428,36 – 1529,89 нм

Таблица 2 Фрактальная размерность объема пор от их радиуса

Диапазон радиусов пор, нм	Фрактальная размерность, D_V	Среднеквадратичное отклонение
Матрица ТВЭКС-ТБФ		
3,76 – 20,12	2,27	0,99
20,93 – 56,75	2,49	0,99
58,25 – 273,66	2,99	0,99
290,63 – 2783,68	3,45	0,99
Матрица ТВЭКС-ДИОМФ		
4,29 – 15,59	2,33	0,99
16,34 – 24,57	2,57	0,98
25,49 – 38,27	3,0	0,99
57,76 – 229,30	2,96	0,99
Матрица ТВЭКС-ФОР		
4,29 – 14,02	2,14	0,98
14,55 – 64,74	2,55	0,99
65,47 – 390,44	3,0	0,99
428,36 – 1529,89	2,85	0,99

Как видно из полученных данных, фрактальные свойства объема пор исследованных матриц проявляются, в отличие от поверхности пор, в широком диапазоне радиусов мезо- и макропор. Все образцы имеют мультифрактальную структуру, причем фрактальная размерность возрастает с увеличением размера пор. Для матриц ТВЭКС-ТБФ и ТВЭКС-ДИОМФ самоподобие сохраняется до пор с радиусом 274 нм и 230 нм соответственно, в то время как для матрицы ТВЭКС-ФОР самоподобие наблюдается до более крупных макропор вплоть до 1530 нм. Наблюдаемый факт связан, скорее всего, как с геометрическими размерами молекул, так и свойствами экстрагента. Следует отметить, что величина D_V в мезопорах для всех твердых экстрагентов составляет $\sim 2,2-2,3$, в то время как для макропор она увеличивается с $\sim 2,5$ до $3,0$ с ростом радиуса макропор, что свидетельствует о большем самоподобии макропор по сравнению с мезопорами.

Полученные результаты могут быть использованы для моделирования и расчета кинетических и массообменных характеристик процессов извлечения металлов, а также оптимизации получения твердых экстрагентов и импрегнатов с заданными свойствами.

Список литературы

1. Стратегии и подходы АО «НАК «Казатомпром» к развитию производств редкоземельных элементов / В.С. Школьник, Н.Б. Рыспанов, Б.О. Дуйсебаев, Г.С. Батыршаева // Редкоземельные элементы: геология, химия, производство и применение – 2012: Материалы междунар. конф., 29-31 октября 2012 г. – Москва. ОАО «ВНИИХТ», 2012. – С. 162-163.
2. Korovin, V. Solid polymeric extractants (TVEX): synthesis, extraction characterization and applications for metal extraction process / V. Korovin, Yu. Shestak, Yu. Pogorelov, J.-L. Cortina // Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials. London – New York: CRC Press, 2008. – P. 261–301.
3. Экстракция урана (VI) фосфорсодержащими макроциклами импрегнированными в пористую полимерную матрицу / А.П. Красноперова, Г.Д. Юхно, В.И. Кальченко, С.И. Мирошниченко, Д.С. Терновая, В.Ю. Коровин, Ю.Ф. Коровин // Радиохимия-2012 – 2012: Тезисы докл. VII Рос. конф., 15-19 октября 2012 г. – Димитровград: ООО «ВДВ «ПАК», 2012. – С. 53.
4. Долбин, И.В. Структурная стабилизация полимеров: фрактальные модели / И.В. Долбин, Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков. – М.: Академия Естествознания, 2007. – 328 с.
5. Pfeifer. P. Chemistry in noninteger dimensions between two and three. I. Fractal theory of heterogeneous surfaces / P. Pfeifer, D. Avnir // J. Chem. Phys. – 1983. - V.79, №7. - P.3558-3566.

*Рекомендовано до публікації д.т.н. Зберовським О.В.
Надійшла до редакції 31.10.2012*