

УДК 543:546.633

В.Ю. Коровин, Ю.Г. Шестак, А.М. Валяев

ПОРИСТЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФРАКТАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МАТРИЦЫ ТВЭКС-ТБФ

Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова НАН Украины, г. Днепропетровск
Национальный горный университет, г. Днепропетровск

С использованием метода ртутной порометрии, установлены закономерности изменения пористых характеристик стирол-дивинилбензольной матрицы твердого экстрагента на основе трибутилфосфата (ТВЭКС-ТБФ) в широком диапазоне концентрации экстрагента и сшивающего агента. Показано, что суммарный объем пор возрастает от 0,30 до 1,75 см³/г, а удельная поверхность пор – от 59,30 до 237,76 м²/г с увеличением содержания экстрагента и степени сшивки. Методом фрактального анализа определены диапазоны пор, в которых сохраняется самоподобие пористой структуры матрицы. Установлено, что поверхность и объем порового пространства матрицы ТВЭКС-ТБФ обладает мультифрактальными свойствами. Количество диапазонов радиусов пор, в которых сохраняется самоподобие, составляет 2–4 для поверхности и 2–5 для объема порового пространства в зависимости от условий получения твердого экстрагента. Фрактальная размерность изменяется от 2,06±0,002 до 3,06±0,01 для поверхности и от 1,97±0,02 до 2,99±0,001 для объема порового пространства. Рассчитана суммарная доля пор, для которых соблюдается самоподобие поверхности и объема порового пространства матрицы в зависимости от содержания экстрагента и сшивающего агента. Установлено, что практически вся поверхность порового пространства (81,1–100,0%) матрицы ТВЭКС обладает фрактальными свойствами. Самоподобие объема порового пространства соблюдается для 24,5–100,0% пор и возрастает с увеличением содержания экстрагента с небольшим минимумом при степени сшивки 30–50% ДВБ.

Ключевые слова: твердый экстрагент, трибутилфосфат, суммарный объем, удельная поверхность пор, фрактальная размерность.

Твердые экстрагенты (ТВЭКС) и импрегнаты находят все более широкое применение в технологии комплексной переработки рудного и техногенного сырья для селективного извле-

чения циркония, гафния, ниобия, галлия, урана [1], скандия [1–4], рения [5], РЗЭ [6], золота [7], а также радиоактивных элементов [8]. ТВЭКС получают методом эмульсионной сопо-

лимеризации мономеров в присутствии жидкого экстрагента, в качестве носителей для импрегнатов используют пористые инертные полимеры, а также полимеры с привитыми ионообменными группировками, в том числе ионообменные смолы [9].

Свойства ТВЭКС и импрегнатов зависят как от характеристик введенного экстрагента, так и свойств носителя, в связи с чем изучение закономерностей формирования пористой структуры матрицы, ее влияния на состояние экстрагента и механизм извлечения металлов имеют как научную, так и практическую значимость.

В последнее время для различных физических и химических процессов [10,11], в том числе для изучения формирования пористой структуры и свойств полимеров [12,13] находит все большее применение теория фракталов. Для определения фрактальных характеристик полимеров используются различные физические и физико-химические методы, в том числе метод ртутной порометрии, который был использован для определения фрактальных характеристик поверхности [14] и объема [15] порового пространства.

В данной работе методом ртутной порометрии определены пористые характеристики стирол-дивинилбензолной матрицы твердого экстрагента на основе трибутилфосфата (ТВЭКС-ТБФ), установлены закономерности их изменения в зависимости от содержания сшивающего агента (10,0–60,0% ДВБ) и экстрагента (20,0–50,0% ТБФ). Методом фрактального анализа определены диапазоны радиусов пор матрицы ТВЭКС-ТБФ, в которых сохраняется самоподобие площади и объема порового пространства.

Определение пористых характеристик матрицы ТВЭКС проводили методом ртутной порометрии после удаления трибутилфосфата из твердого экстрагента ацетоном с последующим вакуумированием. Полноту вымывания экстра-

гента контролировали колориметрически по остаточному содержанию фосфора после сжигания образцов в смеси серной и азотной кислот. Удельную поверхность (S) и суммарный объем пор (V) определяли с помощью ртутного порозиметра «Carlo Erba» серии 2000. Средний эффективный радиус пор матриц рассчитывали по формуле

$$r = \frac{2V}{S} \cdot 10^3,$$

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

Для построения порограмм использовали компьютерную программу, разработанную с помощью программного продукта Delphi.

На рис. 1 представлены интегральные и дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам матрицы ТВЭКС-50%ТБФ с различной степенью сшивки.

В табл. 1 приведены значения удельной поверхности, суммарного объема и среднего эффективного радиуса пор матрицы ТВЭКС-ТБФ в зависимости от концентрации сшивающего агента (ДВБ) и экстрагента (ТБФ).

Согласно данным ртутной порометрии, полимерная стирол-дивинилбензолная матрица ТВЭКС-ТБФ имеет мезо- и макропористую структуру, в которой соотношение между пора-ми зависит как от концентрации экстрагента, так и степени сшивки. Средний эффективный радиус пор изменяется от 8,02 до 16,26 нм.

Ранее нами было показано [1], что материалы этого типа имеют глобулярную структуру, в которой каждая индивидуальная гранула состоит из большого числа микроглобул, образующихся в процессе выделения экстрагента в отдельную фазу. Размер микроглобул и пространство между ними зависит от типа и количества экстрагента, а также от степени сшивки.

На рис. 2 приведена зависимость суммарного объема, удельной поверхности и среднего

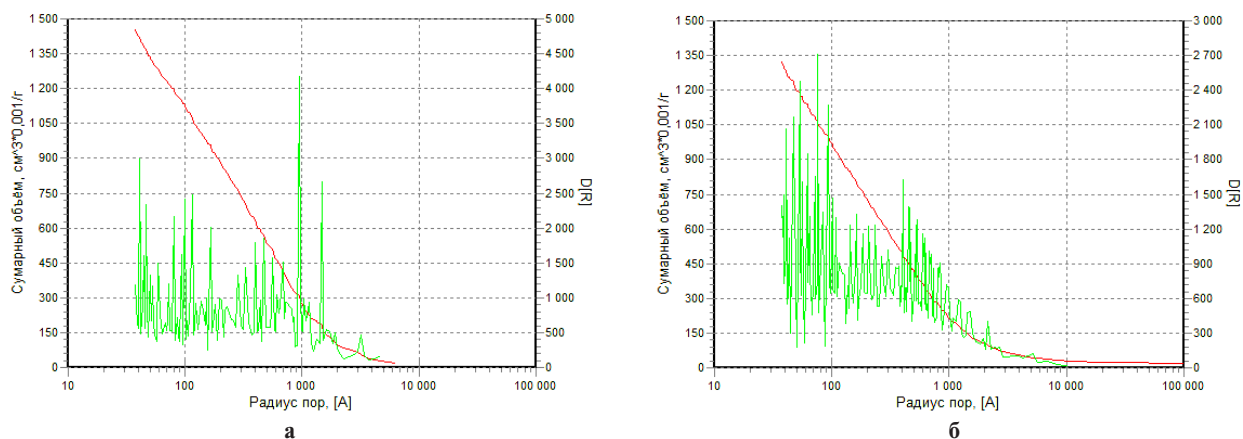


Рис. 1. Интегральные и дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам матрицы ТВЭКС-50%ТБФ при степени сшивки: а – 10% ДВБ; б – 25% ДВБ; в – 35% ДВБ; г – 58% ДВБ

Пористые характеристики матрицы ТВЭКС-ТБФ

№ образца	Матрица ТВЭКС		Суммарный объём пор, см ³ /г	Удельная поверхность пор, м ² /г	Средний эффективный радиус пор, нм
	ДВБ, %	ТБФ, %			
1	15,0	20,0	0,56	76,31	14,67
2	35,0	20,0	0,56	114,10	8,45
3	46,7	20,0	0,59	146,37	8,02
4	10,0	50,0	0,91	139,51	13,48
5	15,0	50,0	1,25	139,29	16,40
6	25,0	50,0	1,39	163,42	16,95
7	35,0	50,0	1,45	184,46	15,75
8	45,0	50,0	1,70	208,60	16,26
9	46,7	50,0	1,75	237,76	14,69
10	58,0	50,0	1,32	186,18	14,19
11	25,0	23,3	0,56	59,30	9,69
12	30,0	30,0	0,30	68,18	8,92
13	30,0	37,4	0,69	156,14	8,87
14	35,0	33,3	0,30	62,50	9,61
15	35,0	45,7	1,34	193,92	13,78
16	40,0	45,0	1,22	180,27	13,57
17	50,0	40,7	0,88	142,97	12,36
18	60,0	38,2	0,90	144,71	12,37

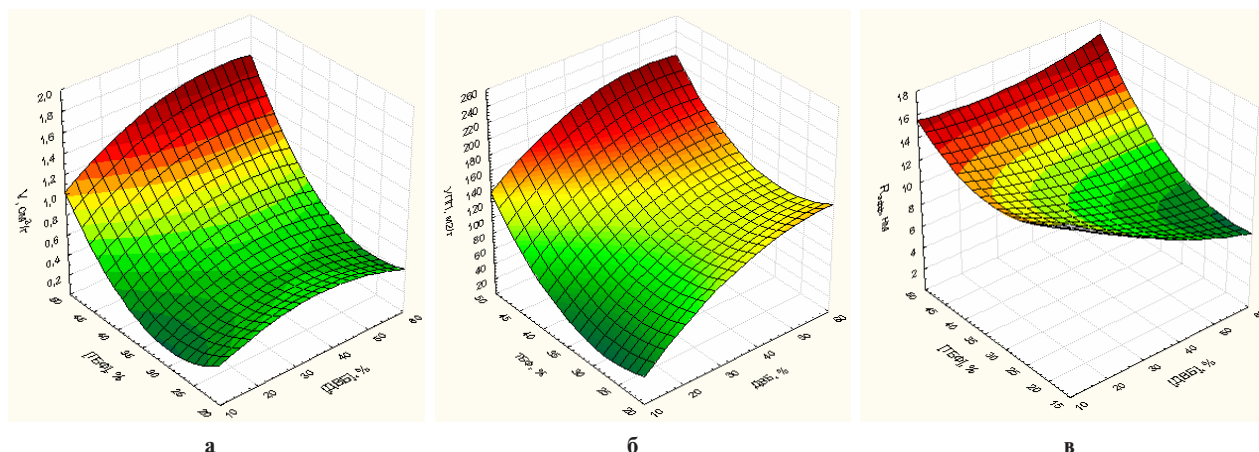


Рис. 2. Зависимость суммарного объёма (а), удельной поверхности (б) и среднего эффективного радиуса пор (в) матрицы ТВЭКС-ТБФ от содержания ДВБ и ТБФ

эффективного радиуса пор матрицы ТВЭКС-ТБФ от содержания экстрагента и сшивающего агента.

Из представленных данных видно, что суммарный объём пор матрицы ТВЭКС-ТБФ практически монотонно возрастает от 0,30 до 1,75 см³/г с увеличением содержания экстрагента и степени сшивки; в то же время наблюдается его локальное снижение в диапазоне концентрации ТБФ 23,0–34,0%. Удельная поверхность пор во всем диапазоне концентраций ДВБ и ТБФ увеличивается от 59,30 до 237,76 м²/г с незначительным снижением в диапазоне концентрации экстрагента 23,0–34,0%. Средний эффективный радиус пор в основном уменьшается с увеличением степени сшивки и снижением концентрации экстрагента.

Расчет фрактальной размерности поверх-

ности и объема порового пространства образцов матрицы ТВЭКС-ТБФ осуществляли с использованием степенной зависимости $V(r) \sim r^{E-d_f}$, где d_f – фрактальная размерность поверхности (d_f) или объема (d_v) порового пространства матрицы ТВЭКС, E – топологическая размерность (2 – для поверхности, 3 – для объема). Такой подход был реализован для определения d_f в работах [14], а для d_v – в работе [15] и был использован нами для определения фрактальных свойств матрицы ТВЭКС-ТБФ. В качестве примера приведены результаты расчета фрактальной размерности поверхности (рис. 3) и объема порового пространства (рис. 4) для ТВЭКС-50%ТБФ×25%ДВБ.

Определение фрактальной размерности поверхности (d_f) и объема (d_v) порового пространства проводили на основании данных ртут-

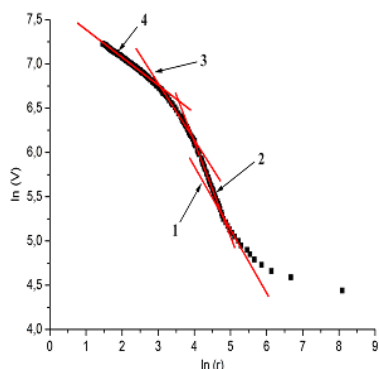


Рис. 3. Расчет фрактальной размерности поверхности порового пространства (d_f) для ТВЭКС-50%ТБФ×25%ДВБ:
 1 – $d_f=2,75\pm0,04$; 2 – $d_f=3,06\pm0,04$; 3 – $d_f=2,64\pm0,01$;
 4 – $d_f=2,31\pm0,002$

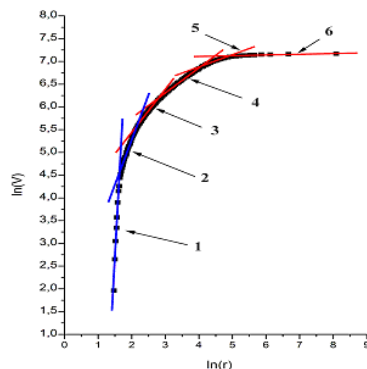


Рис. 4. Расчет фрактальной размерности объема порового пространства (d_v) для ТВЭКС-50%ТБФ×25%ДВБ:
 1 – $d_v=-11,19\pm1,09$; 2 – $d_v=0,92\pm0,05$; 3 – $d_v=2,04\pm0,02$;
 4 – $d_v=2,45\pm0,006$; 5 – $d_v=2,73\pm0,007$; 6 – $d_v=2,96\pm0,004$

ной порометрии путем выделения линейных участков на графиках зависимости $\ln V(r)$ от $\ln(r)$, для которых величина $d_{f,v}$ находилась в интервале $2 < d_{f,v} < 3$, при этом значение среднеквадратичного отклонения (R^2) было максимальным.

В табл. 2 и 3 приведены диапазоны радиусов пор, в которых соблюдаются фрактальные свойства матрицы ТВЭКС-ТБФ, значения фрактальной размерности поверхности (d_f) и объема (d_v) порового пространства, а также доля и суммарная доля поверхности (n_f) и объема (n_v) пор, для которых сохраняется самоподобие.

Как видно из полученных данных, для всех образцов ТВЭКС-ТБФ наблюдается мультифрактальность поверхности порового пространства. Количество диапазонов радиусов пор, в которых сохраняется самоподобие структуры матрицы, составляет 2–4 в зависимости от условий получения твердого экстрагента. Величина d_f изменяется от $2,06\pm0,002$ до $3,06\pm0,01$ с ростом радиуса пор, что свидетельствует о тенденции к «заполнению» всего порового пространства.

Согласно полученным данным, объем порового пространства матрицы ТВЭКС-ТБФ, как и поверхность порового пространства, обладает мультифрактальными свойствами. Количество диапазонов радиусов пор, в которых сохраняется самоподобие объема порового пространства, составляет 2–5 в зависимости от условий получения твердого экстрагента. Фрактальная размерность объема порового пространства изменяется от $1,97\pm0,02$ до $2,99\pm0,001$.

На рис. 5 представлена зависимость изменения суммарной доли пор, для которых соблюдается самоподобие поверхности и объема порового пространства, от содержания экстрагента и степени сшивки.

Из приведенных данных видно, что суммарная доля пор, для которых наблюдается самоподобие поверхности порового пространства (табл. 3, рис. 5,а), находится в диапазоне 81,1–100%, т.е. практически вся поверхность порового пространства стирол-дивинилбензольной матрицы ТВЭКС обладает фрактальными свойствами. Незначительное падение суммарной

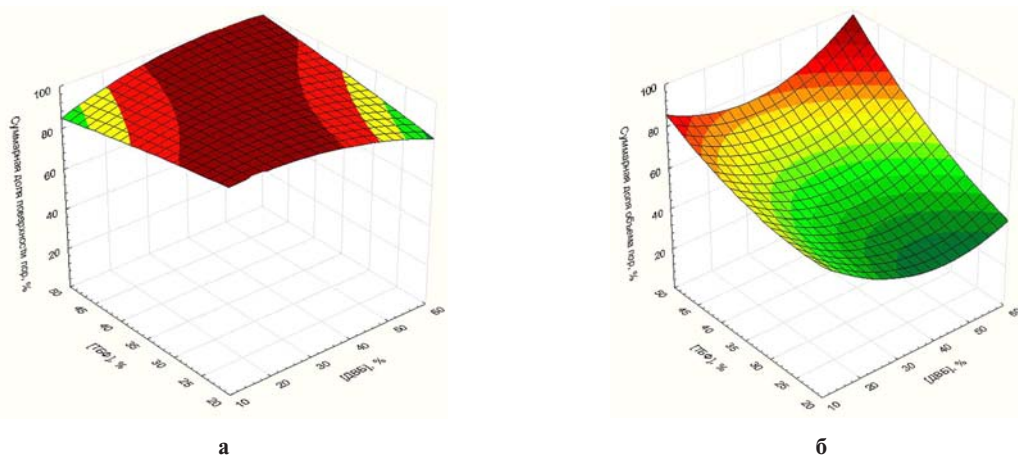


Рис. 5. Зависимость суммарной доли поверхности (а) и объема (б) порового пространства, для которых соблюдается самоподобие, от содержания ТБФ и ДВБ

Фрактальные характеристики поверхности порового пространства матрицы ТВЭКС-ТБФ

№ образца	Диапазон радиусов пор, нм	Фрактальная размерность d_f	Среднеквадратичное отклонение R^2	Доля от общей площади, n_f %	Суммарная доля, %
1	2	3	4	5	6
1	3,6–4,7	2,57±0,02	0,99	37,51	99,9
	4,7–18,5	2,310±0,005	0,99	58,41	
	22,1–1564,0	2,060±0,002	0,98	3,98	
2	3,65–29,4	2,800±0,009	0,99	97,92	99,8
	35,6–87,1	2,38±0,02	0,99	1,84	
3	3,8–21,6	2,93±0,01	0,99	89,19	89,2
4	3,8–13,3	2,30±0,00	0,99	69,23	81,1
	13,7–20,1	2,62±0,00	0,99	11,87	
5	3,8–14,8	2,260±0,004	0,99	70,22	90,3
	15,2–19,8	2,40±0,01	0,99	7,61	
	20,5–37,1	2,62±0,02	0,99	12,49	
6	4,3–20,6	2,310±0,002	0,99	80,79	99,8
	21,5–54,7	2,64±0,01	0,99	14,54	
	55,9–98,4	3,06±0,01	0,99	3,52	
	103,8–198,4	2,75±0,04	0,97	0,95	
7	3,9–25,8	2,300±0,004	0,99	86,45	97,8
	26,9–91,2	2,76±0,02	0,98	11,37	
8	3,8–24,8	2,270±0,002	0,99	85,82	100,0
	25,9–89,4	2,63±0,01	0,98	11,85	
	92,9–340,9	3,00±0,01	0,99	2,23	
	392,6–5797,7	2,40±0,02	0,98	0,10	
9	3,7–28,4	2,340±0,002	0,99	89,53	98,3
	29,8–99,6	2,680±0,009	0,99	8,78	
10	3,8–20,1	2,340±0,003	0,99	84,73	100,0
	20,7–68,7	2,680±0,009	0,99	12,76	
	69,4–382,5	3,040±0,007	0,99	2,45	
	421,2–1086,4	2,72±0,04	0,99	0,05	
11	3,8–9,5	2,540±0,009	0,99	79,28	99,8
	9,9–144,7	2,87±0,007	0,99	20,55	
12	3,7–6,2	2,52±0,02	0,98	44,38	99,4
	6,3–57,5	2,92±0,02	0,99	55,04	
13	3,9–4,32	2,68±0,03	0,989	15,50	97,51
	4,55–124,3	2,960±0,007	0,996	82,01	
14	3,7–20,0	2,780±0,009	0,99	90,38	97,1
	21,7–136,6	2,74±0,03	0,99	6,67	
15	3,7–17,7	2,350±0,004	0,99	81,17	96,1
	18,1–50,2	2,73±0,01	0,98	14,88	
16	3,8–20,8	2,360±0,006	0,99	84,30	98,82
	23,5–89,4	2,96±0,03	0,98	14,52	
17	3,8–14,9	2,410±0,006	0,99	77,62	93,33
	16,8–32,9	2,80±0,02	0,99	15,71	
18	3,8–13,6	2,390±0,004	0,99	76,53	97,5
	14,0–51,5	2,88±0,01	0,99	21,01	

доли пор, для которой наблюдается самоподобие поверхности порового пространства, имеет место при уменьшении степени сшивки и увеличении содержания экстрагента, а также при снижении концентрации ТБФ и увеличении содержания ДВБ.

Следует отметить, что суммарная доля пор, для которых соблюдается самоподобие объема порового пространства матрицы ТВЭКС (табл. 4, рис. 5,б), находится в диапазоне 24,5–100% с преобладанием диапазона 50–80%. Суммарная доля пор, для которых соблюдается самоподо

Фрактальные характеристики объема порового пространства матрицы ТВЭКС-ТБФ

№ образца	Диапазон радиусов пор, нм	Фрактальная размерность d_V	Среднеквадратичное отклонение R^2	Доля от общего объема, n_V , %	Суммарная доля, %
1	2	3	4	5	6
1	9,4–13,8	2,45±0,02	0,99	8,42	55,78
	15,6–33,5	2,77±0,02	0,95	8,42	
	40,8–893,2	2,960±0,002	0,99	9,47	
	1056,9–10817,4	2,810±0,009	0,99	29,47	
2	5,5–9,1	2,16±0,03	0,98	20,67	50,52
	9,6–29,4	2,78±0,01	0,99	24,11	
	35,6–87,1	2,94±0,01	0,98	5,74	
3	10,5–21,6	2,55±0,01	0,99	24,52	24,52
4	7,2–26,1	2,05±0,01	0,99	43,28	84,05
	27,1–49,1	2,42±0,01	0,99	28,01	
	50,3–78,2	2,85±0,01	0,93	7,64	
	90,9–2696,6	2,990±0,001	0,95	6,11	
5	4,3–10,8	2,03±0,01	0,99	18,06	86,67
	11,1–50,3	2,420±0,003	0,998	42,61	
	51,6–86,5	2,64±0,01	0,99	15,17	
	88,6–183,3	2,91±0,01	0,94	6,86	
	278,8–2423,7	2,990±0,001	0,96	3,97	
6	8,6–16,2	2,04±0,02	0,99	15,82	73,98
	16,6–62,1	2,450±0,006	0,99	37,24	
	67,2–118,1	2,730±0,007	0,98	14,29	
	121,9–3268,3	2,960±0,004	0,96	6,63	
7	12,4–81,8	2,480±0,001	0,99	48,67	70,35
	83,2–181,9	2,770±0,007	0,98	15,49	
	189,8–471,4	2,940±0,003	0,97	6,19	
8	6,7–12,1	1,99±0,02	0,99	12,92	100,0
	12,6–45,9	2,450±0,006	0,99	30,0	
	46,9–120,2	2,640±0,006	0,99	40,42	
	138,1–340,9	2,890±0,006	0,96	12,08	
	474,7–5797,7	2,990±0,001	0,96	4,58	
9	6,3–11,9	2,04±0,02	0,99	17,81	85,42
	12,2–58,1	2,520±0,005	0,99	36,84	
	60,6–178,9	2,740±0,004	0,99	22,67	
	187,0–303,6	2,920±0,006	0,96	4,05	
	353,7–2146,1	2,96±0,01	0,9	4,05	
10	7,7–17,6	2,13±0,01	0,99	22,07	77,92
	18,4–63,9	2,560±0,005	0,992	33,11	
	655,2–152,1	2,780±0,005	0,986	15,05	
	158,5–687,8	2,950±0,003	0,93	7,69	
11	3,8–5,1	2,38±0,02	0,98	9,68	47,99
	5,2–21,9	2,760±0,003	0,99	25,26	
	23,2–32,5	2,84±0,01	0,99	4,63	
	35,2–144,7	2,950±0,004	0,97	8,42	
12	9,9–14,6	2,19±0,04	0,98	17,44	39,53
	17,2–28,6	2,71±0,03	0,97	13,95	
	43,2–98,8	2,95±0,01	0,91	8,14	
13	8,6–16,6	2,36±0,02	0,98	26,35	51,86
	17,4–37,7	2,73±0,01	0,98	17,35	
	42,0–63,9	2,880±0,007	0,99	5,10	
	84,3–124,3	2,950±0,004	0,99	3,06	
14	10,2–29,0	2,46±0,01	0,99	31,76	44,7
	29,4–136,6	2,930±0,006	0,98	12,94	

1	2	3	4	5	6
15	10,1–18,6	2,23±0,03	0,98	16,93	70,37
	19,2–71,1	2,54±0,01	0,99	38,10	
	74,5–110,9	2,810±0,009	0,99	7,94	
	128,6–181,1	2,88±0,02	0,96	3,17	
	210,0–949,8	2,980±0,003	0,94	4,23	
16	13,5–37,7	2,4±0,01	0,99	31,21	57,21
	45,4–89,4	2,67±0,01	0,98	18,49	
	91,3–224,5	2,94±0,01	0,92	7,51	
17	7,5–14,3	2,5±0,02	0,99	19,60	76,0
	14,6–50,1	2,760±0,008	0,99	40,00	
	51,7–81,4	2,910±0,008	0,98	10,00	
	84,4–159,2	2,910±0,006	0,95	6,40	
18	7,0–14,7	1,97±0,02	0,99	24,06	78,95
	15,3–37,0	2,46±0,01	0,99	28,95	
	37,7–71,3	2,720±0,006	0,99	15,04	
	72,6–156,9	2,900±0,006	0,95	7,52	
	174,0–735,5	2,980±0,002	0,92	3,38	

бие объема порового пространства, возрастает с увеличением содержания экстрагента с небольшим минимумом при степени сшивки 30–50% ДВБ.

Полученные результаты отражают механизм формирования пористой структуры ТВЭКС и могут быть использованы при синтезе новых материалов этого типа с заданными свойствами, а также при моделировании процессов экстракции металлов твердыми экстрагентами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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.261-299.
2. *Korovin V., Shestak Yu.* Scandium extraction from hydrochloric acid media by Levextrel-type resins containing diisooctyl methyl phosphonate // *Hydrometallurgy*. – 2009. – Vol. 95. – P.346-349.
3. *Ободовский А.С., Якишин В.В., Балановский Н.В.* Исследование комплексообразующей способности ТВЭКСов на основе окисей третичных фосфинов различного строения // *Редкоземельные элементы: геология, химия, производство и применение* – 2012: Материалы междунар. конф. – Москва: ВНИИХТ. – 2012. – С.156-158.
4. *Korovin V., Shestak Yu., Pogorelov Yu.* Comparison of Scandium Recovery Mechanisms by Phosphorus-Containing Sorbents, Solvent Extractants and Extractants Supported on Porous Carrier // *Scandium: Compounds, Productions and Applications*. New-York: Nova Science Publishers Inc., 2011. – P.77-100.
5. *Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарёв А.М.* Металлургия рения. – М.: Наука, 2007. – 298 с.

6. *Adsorption-extraction mechanism of heavy rare earth by Cyanex 272-P507 impregnated resin* / Liao Chun-fa, Jiao Yun-fen, Liang Yong et al. // *Transactions of non-ferrous metals society of China*. – 2010. – Vol.20. – P.1511-1516.

7. *Evaluation of alkylguanidine based solvent impregnated resins for gold cyanide extraction* / Kautzmann Rubens M., Sampaio Carlos H. Vadim Korovin et.al. // *International Solvent Extraction Conference (ISEC'2002): Proceedings*. – Cape Town, South Africa. – 2002. – P.506-511.

8. *Мясоедова Г.В.* Сорбционное концентрирование и разделение радионуклидов с использованием комплексообразующих сорбентов // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2005. – Т. LXIX. – № 2. – С.72-75.

9. *Abraham Warshawsky, Jose-Luis Cortina, Karel Jerabek.* Solvent impregnated resin applications on metal separation processes // *Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials*. – London – New York: CRC Press, 2008. – P.301-334.

10. *Mandelbrot B.B.* The Fractal Geometry of Nature. – San-Francisco: W.H. Freeman and Comp, 1982. – 459 p.

11. *Фракталы в геомеханике* / Булат А.Ф., Дырда В.И., Звягильский Е.Л. и др. – К.: Наукова думка, 2007. – 390 с.

12. *Долбин И.В., Козло Г.В., Заицов Г.Е.* Структурная стабилизация полимеров: фрактальные модели. – М.: Академия естествознания, 2007. – 328 с.

13. *Козлов Г.В., Новиков В.У.* Синергетика и фрактальный анализ сетчатых полимеров. – М.: Классика, 1998. – 112 с.

14. *Мосолов А.Б., Динариев О.Ю.* Фракталы, скейлы и геометрия пористых материалов // *Журн. теоретической физики*. – 1988. – Т.58. – № 2. – С.233-238.

15. *Xu Yongfu.* Calculation of unsaturated hydraulic conductivity using a fractal model for the pore-size distribution // *Computers and Geotechnics*. – 2004. – № 31. – P.549-557.

Поступила в редакцию 4.11.2014

POROUS CHARACTERISTICS AND FRACTAL PROPERTIES OF TVEX-TBP MATRIX

V. Korovin ^a, Yu. Shestak ^a, A. Valyaev ^b

^a N. Polyakov Institute of Geotechnical Mechanics, National Academy of Sciences, of Ukraine, Dnepropetrovsk, Ukraine

^b National Mining University of Ukraine, Dnepropetrovsk, Ukraine

The features of changing the porous characteristics of styrene-divinyl benzene matrix of the Levextrel-type resin containing tri-butylphosphate (TVEX-TBP) in the wide range of the concentrations of extractant and cross-linking agent are defined using mercury poroscopy. With increasing the extractant content and cross-linking degree, a total pore volume increases from 0.30 up to 1.75 cm³/g while a specific pore surface increases from 59.30 up to 237.76 m²/g, respectively. Using fractal analysis, the pore ranges were defined in which the self-similarity of the matrix porous structure remains. The porous space surface and volume in TVEX-TBP matrix were shown to have fractal properties. The number of pore radius ranges, where the self-similarity is maintained, is 2–4 for the surface and 2–5 for the volume of porous space depending upon TVEX synthesis conditions. Fractal dimension changes from 2.06±0.002 up to 3.06±0.01 for the porous space surface and from 1.97±0.02 up to 2.99±0.001 for the porous space volume. The total pore ratio is calculated for which the self-similarity remains for the surface and volume of the matrix porous space depending on the concentrations of extractant and cross-linking agent. Almost the whole surface of TVEX matrix porous space (i.e. 81.1–100.0%) has fractal properties. The self-similarity of the porous space volume is maintained at the level of 24.5–100.0% of pores and increases with an increase in the extractant content, showing a minimum at a cross-linking degree of 30–50% DVB.

Keywords: tri-butylphosphate; total pore volume; specific pore area; fractal dimension.

REFERENCES

1. Korovin V., Shestak Yu., Pogorelov Yu., Cortina J.-L., Solid polymeric extractants (TVEX): synthesis, extraction characterization and applications for metal extraction process. In: *Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials*. CRC Press, London–New York, 2008. pp. 261–299. ISBN 978-0-8247-4015-3.
2. Korovin V., Shestak Yu. Scandium extraction from hydrochloric acid media by Levextrel-type resins containing diisooctyl methyl phosphonate. *Hydrometallurgy*, 2009, vol. 95, no. 3–4, pp. 346–349.
3. Obodovskiy A.S., Yakshin V.V., Balanovskiy N.V., Issledovanie kompleksobrazuyishey sposobnosti TVEXov na osnove okisey tretichnykh fosfinov razlichnogo stroeniya [Study of TVEX chelating ability based on tertiary phosphine oxides with different structure]. *Materialy Mezhdunar. Konferencii «Redkozemelnye elementy: geologiya, khimiya, proizvodstvo i primeneniye* [Proc. Int. Conf. «Rare-Earth elements: Geology, Chemistry, Manufacturing and Application]. Russia, Moscow, 2012, pp. 156–158. (in Russian).
4. Korovin V., Shestak Yu., Pogorelov Yu., Comparison of Scandium Recovery Mechanisms by Phosphorus-Containing Sorbents, Solvent Extractants and Extractants Supported on Porous Carrier. In: *Scandium: Compounds, Productions and Applications*. Nova Science Publishers Inc., New-York, 2011. pp. 77–100. ISBN 978-1-61761-622-8.
5. Palant A., Troshkina I.D., Chekmarev A.M., *Metallurgiya reniya* [Rhenium metallurgy]. Nauka, Moscow, 2007. 298 p. (in Russian).
6. Liao Chun-fa, Jiao Yun-fen, Liang Yong et al. Adsorption-extraction mechanism of heavy rare earth by Cyanex 272-P507 impregnated resin. *Transactions of non-ferrous metals society of China*, 2010, vol. 20, pp. 1511–1516.
7. Kautzmann Rubens M., Sampaio Carlos H., Korovin V., Evaluation of alkylguanidine based solvent impregnated resins for gold cyanide extraction. *Proc. International Solvent Extraction Conference (ISEC'2002)*. South Africa, Cape Town, 2002, pp. 506–511. ISBN 1-919783-25-3.
8. Myasoedova G.V. Sorbcionnoye koncentrirovaniye I razdeleniye radionuklidov s ispolzovaniem kompleksobrazuyischiikh sorbentov [Sorption concentration and division of radio nuclides using chelating sorbents]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2005, vol. 69, no. 2, pp. 72–75. (in Russian).
9. Warshawsky A., Cortina J.-L., Jerabek K., Solvent impregnated resin applications on metal separation processes. In: *Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials*. CRC Press, London–New York, 2008. pp. 301–334.
10. Mandelbrot B.B., *The Fractal Geometry of Nature*. W.H. Freeman and Comp., San-Francisco, 1982. 459 p.
11. Bulat A.F., Dyrda V.I., Zvyagilskiy E.L., *Fraktaly v geomekhanike* [Fractals in geomechanics]. Naukova dumka, Kiev, 2007. 390 p. (in Russian).
12. Dolbin I.V., Kozlov G.V., Zaikov G.E., *Strukturnaya stabilizatsiya polimerov: fraktalnye modeli* [Structural stabilization of polymers: fractal models]. Akademiya estestvoznaniya, Moscow, 2007. 328 p. (in Russian).
13. Kozlov G. V., Novikov V.U., *Sinergetika I fraktalnyi analiz setchatykh polimerov* [Synergetics and fractal analysis of cross-linked polymers]. Klassika, Moscow, 1998. 112 p. (in Russian).
14. Mosolov A.B., Dinariev O.Yu. Fraktaly, skeily I geometriya poristykh materialov [Fractals, scales and porous material geometry]. *Zhurnal teoreticheskoi fiziki*, 1988, vol. 58, no. 2, pp. 233–238. (in Russian).
15. Yongfu Xu. Calculation of unsaturated hydraulic conductivity using a fractal model for the pore-size distribution. *Computers and Geotechnics*, 2004, no. 31, pp. 549–557.