

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

На правах рукописи

ГОЛУБИНА Елена Николаевна

**Экстракция при локальных механических
воздействиях на межфазный слой**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и
радиоактивных элементов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора химических наук

Научный консультант

доктор химических наук, профессор Н.Ф. Кизим

Москва - 2015

Оглавление

Введение.....	7
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1. Механизм экстракции редкоземельных элементов.....	12
1.2. Межфазные явления в экстракционных системах.....	17
1.2.1. Факторы, определяющие интенсивность СПК.....	17
1.2.2. Волнообразование на межфазных поверхностях жид- кость/жидкость и жидкость/газ.....	20
1.2.3. Эмульгирование в экстракционных системах.....	24
1.2.4. Влияние адсорбции экстрагента и экстрагируемого соединения на массоперенос	27
1.2.5. Влияние структурообразования на извлечение РЗЭ....	29
1.3. Методы интенсификация процесса экстракции.....	38
1.4. Свойства веществ на основе РЗЭ.....	41
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	48
2.1. Реактивы и материалы.....	49
2.2. Исследование кинетики экстракции и накопления РЗЭ в ДМС при наложении механических колебаний и их отсут- ствии.....	50
2.3. Определение технических возможностей эксперименталь- ной установки и ее отдельных составляющих.....	56
2.4. Определение интенсивности СПК.....	59
2.5. Определения собственных частот колебаний межфазной поверхности.....	60
2.6. Реологические свойства водной и органической фаз.....	62
2.7. Определение молярной массы экстракта криоскопическим методом.....	63
2.8. Исследование оптических свойств дисперсных систем.....	64
2.9. Определение толщины визуально наблюдаемой области ДМС.....	65

2.10. Определение электропроводности самосборных структур на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида.....	65
2.11. Определение коэффициента затухания поверхностных волн..	66
2.12. Определение межфазного натяжения на границе раздела жидкость/жидкость.....	69
2.13. Межфазные образования их свойства и получение.....	69
2.13.1. Методика получения и извлечения межфазных образований.....	69
2.13.2. Определение структуры и состава межфазных образований.....	70
2.13.3. Определение температуры плавления межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов.....	71
2.13.4. Определение смачивающей способности и оптических свойств межфазных образований, извлеченных из переходного слоя экстракционной системы.....	71
2.13.5. Определение магнитной восприимчивости межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов	74
2.13.6. Определение электропроводности межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов.....	75
2.13.7. Определение поверхностно-активных свойств межфазных образований на границе раствор/воздух.....	76
2.13.8. Определение плотности межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов.....	76
3. КИНЕТИКА ЭКСТРАКЦИИ И НАКОПЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ РЗЭ В СИСТЕМАХ С Д2ЭГФК И ТБФ.....	78
3.1. Особенности кинетики экстракции в статичных системах....	78
3.1.1. Оценка величины константы равновесия гетерофазной реакции.....	87

3.1.2. Определение закона роста межфазного слоя в экстракционных системах.....	90
3.1.3. Растворение межфазной взвеси, образующейся при экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК.....	92
3.2. Кинетика накопления некоторых РЗЭ в ДМС в системах с Д2ЭГФК и ТБФ в статичной системе.....	95
3.3. Кинетика экстракции РЗЭ и их накопления при колебательном воздействии на ДМС.....	108
3.3.1. Факторы, влияющие на резонансную частоту.....	108
3.3.2. Влияние внешних факторов на коэффициент ускорения экстракции при колебательном воздействии на ДМС.....	125
3.3.3. Накопление редкоземельных элементов в ДМС экстракционной системы при колебательном воздействии.....	147
3.3.4. Влияние механических колебаний на массоперенос РЗЭ и их накопление в ДМС в проточной системе.....	159
4. МЕЖФАЗНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ И ВЛИЯНИЕ НА НИХ МЕХАНИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ.....	164
4.1. Интенсивность спонтанной поверхностной конвекции.....	164
4.2. Влияние механических колебаний на адсорбцию экстрагента на межфазной поверхности жидкость/жидкость в режиме СПК.....	177
4.3. Оценка возможности частичного диспергирования гетерогенной жидкостной системы при развитии СПК.....	185
4.4. Самопроизвольное эмульгирование при реэкстракции кислот.....	188
4.5. Самосборные образования в органической фазе при экстракции РЗЭ.....	194
4.5.1. Структурообразование в органической фазе при ко-	

лебательном воздействии на ДМС.....	210
4.6. Самопроизвольные образования в водной фазе при извлече- нии РЗЭ.....	219
4.6.1. Особенности межфазных явлений, протекающих в водной фазе при экстракции РЗЭ в поле механиче- ских колебаний.....	227
5. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДИНАМИЧЕСКОГО МЕЖФАЗ- НОГО СЛОЯ ПРИ ЛОКАЛЬНОМ КОЛЕБАТЕЛЬНОМ ВОЗДЕЙ- СТВИИ.....	231
5.1. Особенности межфазных слоев при экстракции РЗЭ рас- творами Д2ЭГФК.....	231
5.2. Динамика роста межфазных образований в экстракцион- ных системах с солью лантаноида и ди-(2-этилгексил)- фосфорной кислотой.....	234
5.3. Электропроводность самосборных структур на основе ди- (2-этилгексил)фосфата лантаноида.....	244
5.4. Состояние ДМС экстракционной системы и коэффициент затухания поверхностных волн.....	252
5.5. Массоперенос растворителя через формирующийся меж- фазный слой.....	257
5.6. Физико-химические свойства межфазных образований, фор- мирующихся при экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК.....	261
5.6.1. Различие в видах материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида.....	261
5.6.2. Смачивающая способность пленок из материала на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида.....	271
5.6.3. Оптические свойства материала межфазных образо- ваний.....	285
5.6.4. Температура плавления материала на основе ди-(2-	

этилгексил)фосфата лантаноида.....	290
5.6.5. Электропроводность материала на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида.....	294
5.6.6. Магнитные свойства материала на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида.....	299
5.6.7. Поверхностная активность материала межфазных образований на основе солей ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты на границе жидкость/воздух.....	301
ВЫВОДЫ.....	308
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	310
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	346

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Жидкостная экстракция является одним из основных методов концентрирования и разделения редких, рассеянных и радиоактивных элементов. Обычно ее проводят в эмульсионном режиме, используя смесители-отстойники, центробежные экстракторы, пульсационную аппаратуру, применяя в качестве экстракционного реагента три-н-бутилфосфат (ТБФ) или ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК). Сложное аппаратное оформление, повышенный расход энергии, так как при использовании перемешивающих устройств энергия затрачивается на диспергирование одной жидкости в другой, снижают эффективность жидкостной экстракции. Перспективной является пленочная аппаратура, в которой одна жидкость стекает по стенкам, а вторая – по ее поверхности. Однако пленочные экстракторы не получили широкого распространения из-за низкой скорости межфазного массообмена. Основное сопротивление массопереносу сосредоточено в переходном слое. Кроме того, при экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ) растворами Д2ЭГФК снижение скорости экстракции связано с самопроизвольным образованием межфазных пленок (структурно-механического барьера), блокирующих межфазную поверхность.

Традиционный подход к снижению накопления в межфазном слое – введение модификатора в органическую фазу – не всегда приводит к положительному результату, а следствием введения, например, октанола, является усложнение экстракционной системы, увеличение потерь органической фазы с рафинатом, увеличение опасности загрязнения окружающей среды.

С целью повышения проницаемости межфазного слоя Тарасовым В.В. с сотр. был предложен принципиально новый подход, заключающийся в воздействии на динамический межфазный слой (ДМС) движущейся ленты, пересекающей поверхность раздела фаз и совершающей возвратно-поступательное движение. Метод оказывается эффективным в начале процесса, поскольку снижает вероятность образования межфазной пленки в это время. Представляется возможным продлить существование эффекта, если

использовать в ДМС локальное постоянное механическое воздействие. Реализация этого подхода потребовала разработки физико-химических основ процесса экстракции при локальном колебательном воздействии в ДМС. При этом оказалось, что дополнительный подвод энергии в ДМС оказывает влияние не только на скорость извлечения РЗЭ, но и на их накопление в ДМС, и даже на структуру и свойства межфазных образований.

Использование локального колебательного воздействия в ДМС позволяет не только интенсифицировать процесс экстракции, но и уменьшить энергозатраты, упростить аппаратное оформление.

Вместе с тем негативное для экстракции явление – накопление РЗЭ в межфазном слое – открывает новый подход для получения в переходной области экстракционной системы материалов, что важно для развития инновационных технологий. Нанохимия материалов на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов практически не изучена. Поэтому разработка метода их получения и изучение их свойств является полезным, как в направлении практического использования межфазных взвесей, так и в направлении получения материалов более совершенной структуры. Отмеченные проблемы, существенные для химической технологии РЗЭ, возможные подходы к их решению, инициированные или развитые автором, обуславливают актуальность данной работы.

Диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов в части «конверсия достижений технологии редких металлов и ядерной технологии, использование опыта эксплуатации типичных для данной отрасли промышленности процессов (сорбция, экстракция, плазменные, пламенные процессы и т.п.) для создания малоотходных, ресурсосберегающих технологических схем других отраслей промышленности».

Тематика работы соответствует перечню приоритетных направлений науки и техники, утвержденному Указом Президента РФ от 7.07.2011 г. № 899 в разделе 8 Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энерге-

тика. Работа поддержана грантами Правительства Тульской области (2005, 2013, 2014 г.).

Цель работы – *установление влияния локальных колебаний в динамическом межфазном слое на скорость экстракции, формирование межфазных образований и их свойства.*

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- выяснить особенности кинетики экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК (или ТБФ) и накопления Ln(III) в ДМС при колебательном воздействии в ДМС, установить основные влияющие факторы;
- определить возможности интенсификации процесса экстракции при локальном подводе дополнительной энергии в ДМС посредством генерирования поверхностных волн;
- установить особенности протекания межфазных процессов в поле механических колебаний резонансной частоты;
- изучить влияние механических колебаний в ДМС на его структуру и свойства;
- определить влияние различных факторов на свойства материала межфазных образований.

Научная новизна. Впервые показано, что колебательное воздействие в ДМС экстракционной системы позволяет повысить скорость экстракции РЗЭ. Впервые установлено наличие резонансной частоты, при которой коэффициент ускорения экстракции принимает максимальное значение. Показано, что генерирование волн резонансной частоты изменяет структуру и свойства ДМС. В поле колебаний разрушаются те временные структуры, которые возникают в отсутствие колебательного воздействия и межфазная граница становится более проницаемой. Показана возможность использования резонансной частоты в качестве критерия состояния ДМС.

Впервые определены свойства межфазных образований, возникающих как при наличии, так и в отсутствии колебательного воздействия в ДМС. Ус-

тановлено, что локальный подвод механической энергии в ДМС приводит к созданию в системе более упорядоченной конденсационной структуры.

Достоверность полученных результатов обеспечивается проведением исследований с использованием широкого спектра современных физико-химических методов анализа (кондуктометрии, потенциометрии, фотоколориметрии и др.), статистической обработкой результатов экспериментов, воспроизводимостью опытных данных, а также согласованностью полученных в работе результатов с данными, представленными другими авторами.

Практическая значимость работы. Разработан метод интенсификации процесса извлечения РЗЭ в статичной и проточной системах при локальных механических воздействиях в ДМС. Метод может быть использован при разработке высокоинтенсивных экстракторов, работающих в доэмульсионном режиме с ламинарными слоями несмешивающихся жидкостей, не требующих устройств для перемешивания фаз, эмульгирования и деэмульгирования. Результаты работы полезны для разработки нового направления прикладных исследований – микрофлюидики.

Впервые получены данные по свойствам материала межфазных образований, самопроизвольно возникающих в переходном слое экстракционной системы. Продемонстрирована способность материала межфазных образований модифицировать твердые поверхности различных изделий, придавая им водоотталкивающую способность, расширяя тем самым области их применения. Материал межфазных образований, полученный в поле механических колебаний резонансной частоты, обладает улучшенными свойствами: более высокой магнитной восприимчивостью, регулируемой способностью к смазыванию.

Показана возможность подавления структурообразования в фазах путем механического воздействия в ДМС, способствующая решению инженерных задач.

Практическая значимость работы подтверждена выдачей 5 патентов РФ.

Полученные результаты и методики определения свойств межфазных образований включены в лекционный курс и лабораторный практикум по курсу «Нанотехнологии и наноматериалы», читаемого автором студентам Новомосковского института (филиала) ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева».

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Одним из основных методов выделения, концентрирования и разделения редких, рассеянных и радиоактивных элементов является жидкостная экстракция. Возможность работы с разбавленными растворами позволяет извлекать экстракционным методом ценные компоненты из обедненного сырья. Кроме того, преимуществами процесса экстракции являются высокая избирательность и производительность, простота технологического и аппаратного оформления, возможность осуществления непрерывного процесса. На основании физико-химических представлений можно подобрать экстрагент для извлечения практически любого соединения [1 – 4].

1.1. Механизм экстракции редкоземельных элементов

Жидкостная экстракция редкоземельных элементов (РЗЭ) с использованием нейтральных и кислых экстракционных реагентов является одним из основных методов их выделения и разделения. Поэтому исследования в этой области по-прежнему актуальны [5 – 14].

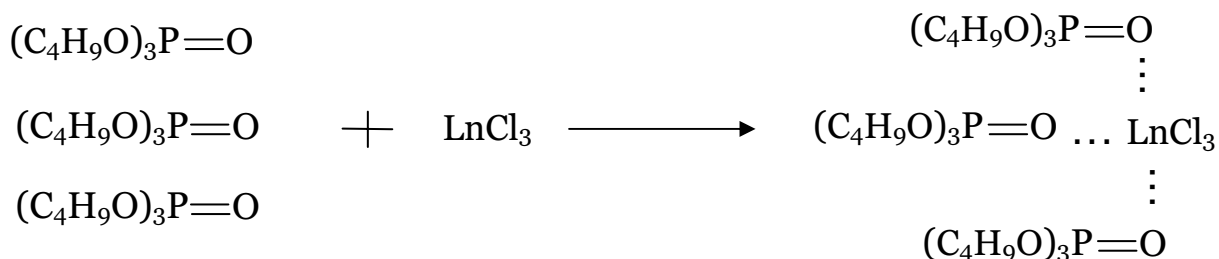
Органические кислоты являются лучшими экстрагентами, чем нейтральные, т.к. константа экстракции РЗЭ в таких системах выше. Процесс извлечения РЗЭ нейтральными экстракционными реагентами при невысокой кислотности раствора характеризуется невысокой скоростью экстракции в статичной диффузионной ячейке [1].

Остановимся подробнее на современных представлениях о химическом реагировании при экстракции РЗЭ нейтральными (на примере трибутилфосфата (ТБФ)) и кислыми (на примере ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК)) экстракционными реагентами.

Экстракция РЗЭ растворами ТБФ протекает по сольватному механизму, вследствие образования координационной связи между атомом кислорода в экстракционном реагенте с ионом металла (образование сольвата вида $\text{LnCl}_3 \cdot 3 \text{ТБФ}$).

Извлечение РЗЭ растворами ТБФ зависит от константы экстракции, на

величину которой влияние оказывают порядковый номер элемента, составы фаз, кислотность водной фазы и т.д. [1, 2].



При экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК (HR) в органических растворителях при невысоких значениях pH будет протекать реакция образования соли ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида



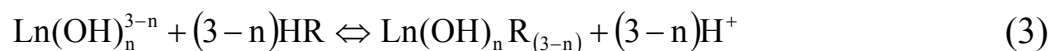
Образующийся по реакции (1) ди-(2-этилгексил)фосфат лантаноида не растворим ни в водной, ни в органической фазе и способен накапливаться в межфазной области [1, 2, 4].

Одновременно с этим протекает и другая реакция



с образованием сольвата, растворимого в органическом разбавителе.

Соли РЗЭ в водных растворах подвергаются гидролизу, что в ряде случаев приводит к полимеризации и образованию полиядерных комплексов и координационных полимеров.



Реакции 1 и 3 локализованы в межфазном слое, если исходные концентрации Ln(III) в водной фазе и HR в органической соизмеримы. Образующиеся соли LnR_3 и $\text{Ln}(\text{OH})_n \text{R}_{(3-n)}$, не растворимые ни в водной, ни в органической фазах, накапливаются в динамическом межфазном слое (ДМС). Их молекулы при участии HR достаточно быстро образуют частицы новой фазы, которые, срастаясь, формируют пространственную сетку. Малорастворимые

в водной и органической фазах основные соли ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов могут формировать органогели и межфазные осадки [1, 2].

Вместе с тем, кислые соли, взаимодействуя далее с кислотой HR, образуют сольваты вида $\text{LnR}_3 \cdot x\text{HR}$, растворимые в органической фазе и их переход обуславливает экстракцию Ln(III). Следует заметить, что средние и особенно кислые соли Д2ЭГФК и РЗЭ способны образовывать ассоциаты.

При невысокой концентрации Ln(III) (в исходной водной фазе) и концентрации HR (в органической фазе), в 3 - 5 раз превышающей концентрацию Ln(III), реакционная зона расширяется в сторону водной фазы ввиду проникновения в эти слои Д2ЭГФК. В этом случае значительная часть возникающих частиц новой фазы, находящихся вдали от межфазной границы, не удерживается в переходной области и седиментирует. При высоких концентрациях РЗЭ и концентрациях экстракционного реагента в 2-5 раз ниже концентраций извлекаемого элемента фронт реакций находится вблизи границы раздела фаз и в системе наблюдается формирование межфазной пленки.

Для извлечения РЗЭ в качестве экстрагентов используют органические основания (первичные, вторичные, третичные амины, соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО), фосфины и арсины). Экстракция РЗЭ органическими основаниями можно рассматривать как реакцию анионного обмена. Однако обычно прочность ацидокомплексов в водной фазе недостаточно велика, поэтому для описания извлечения чаще используют уравнение реакции присоединения [1]. Беловой В.В. с соавторами в работе [13] изучено межфазное распределение солей РЗЭ при их совместном присутствии в системах с диалкилфосфинатом и диалкилдитиофосфинатом ЧАО. Показана принципиальная возможность использования бинарных экстрагентов на основе производных фосфиновых кислот и ЧАО для разделения РЗЭ и сопутствующих металлов (U, Th). В другой работе [14] предложены механизмы экстракции РЗЭ бинарным экстрагентом на основе ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты с образованием в органической фазе комплексов различного состава. Определены составы экстрагируемых соединений.

Изучение кинетики экстракции является важной задачей, поскольку позволяет установить зависимость скорости процесса от основных факторов, наметить пути управления процессом экстракции, определенным образом влиять на свойства динамического межфазного слоя (ДМС), в частности на его проницаемость.

Большое число работ было посвящено установлению механизма экстракции при различных условиях проведения процесса (при равновесии и в начальные моменты времени массопереноса, при извлечении микро- и макроконцентрации металлов, применяли различные органические разбавители). Известно [10, 15, 16], что процесс извлечения металлов растворами Д2ЭГФК протекает быстро, но в ряде случаев для достижения равновесия требуется длительное время, которое уменьшали путем интенсивного перемешивания фаз. Однако при этом отсутствовал контроль над величиной удельной поверхности фазового контакта, которая может изменяться от опыта к опыту или даже в течение одного эксперимента с изменением состава экстракционной системы [10, 17 – 20]. Обсуждению результатов этих исследований посвящены обзорные работы Coleman C.F. и Roddy J.W. [21, 22], а также Тарасова В.В. и Ягодина Г.А. [23, 24].

Основным этапом в изучении кинетики экстракции является установление лимитирующей стадии процесса. Известно большое число работ [10, 12, 16, 17, 19 - 21, 25-32] в которых приведены данные, что лимитирующей стадией является химическая реакция на поверхности раздела фаз. В пользу поверхностных реакций приводится ряд доказательств, а именно, высокая поверхностная активность Д2ЭГФК, низкая растворимость в водной фазе, повышенная реакционная способность компонентов на поверхности раздела фаз, вследствие существования ориентационных и стерических эффектов, двойного электрического слоя.

Авторами работ [10, 25, 30, 31] изучена кинетика экстракции урана и циркония из сернокислых сред растворами Д2ЭГФК в декане и бензоле. Показано, что при экстракции урана из растворов с концентрацией кислоты

большей 1 М в диффузионной ячейке с перемешиванием скорость извлечения не зависит от интенсивности перемешивания. Установлено, что скорость экстракции урана и циркония не зависит от концентрации экстрагента и концентрации ионов водорода и имеет первый порядок по металлу. При концентрациях серной кислоты меньше 0,05 М или в случае экстракции из азотно-кислых сред скорость экстракции резко возрастает и процесс из кинетического режима переходит в диффузионный. Отмечено, что при экстракции циркония растворами Д2ЭГФК в условиях малообновляющейся поверхности образуются конденсированные межфазные пленки. При добавлении в экстракционную систему трибутилфосфата скорость экстракции урана из сернокислых растворов в кинетическом режиме резко снижается.

Ягодин Г.А. и Тарасов В.В. [33 – 35] доказали, что при экстракции циркония из нитратных сред растворами Д2ЭГФК скоростьопределяющей стадией не является химическая реакция между экстрагентом и извлекаемым веществом. Следовательно, скорость процесса лимитируется подводом Д2ЭГФК в водную фазу, где и происходит химическая реакция. Тарасов В.В., Фомин А.В. и Ягодин Г.А. [30, 31, 36] установили, что и при экстракции урана из азотнокислых или сернокислых растворов все химические реакции очень быстры, и скорость процесса извлечения определяется диффузионной стадией. В работе [11] представлены данные по исследованию кинетики и механизма экстракции Со(III) растворами Д2ЭГФК. Установлено, что скорость экстракции контролируется диффузией.

Danesi P.R. и Vandegrift G.F. [37] изучали кинетику массопереноса европия и америция из солянокислых водных растворов в растворы Д2ЭГФК в додекане методом диффузионной ячейки с перемешиванием. Полученные зависимости коэффициентов массопереноса от концентрации экстрагента и ионов водорода хорошо объясняются как в рамках диффузионной модели, так и с точки зрения разрабатываемого Danesi P.R. с соавторами механизма (поверхностные двухстадийные последовательные реакции) [38].

Наиболее простым и надежным способом, позволяющим установить механизм экстракции, оказался метод кратковременного контактирования

фаз [1]. Кинетика экстракции в данном методе изучается в неперемешиваемой системе, при нестационарной диффузии, начиная с малых времен контактирования фаз.

В работе [39] изучена кинетика экстракции методом единичных всплывающих капель в системе серноокислый водный раствор никеля - раствор натриевой соли Д2ЭГФК в толуоле. Отмечена существенная роль воды в системе, поскольку она входит в состав комплекса никеля с Д2ЭГФК.

Таким представляется механизм экстракции, однако реальный процесс осложняется многочисленными межфазными явлениями, основными из которых является спонтанная поверхностная конвекция (СПК), адсорбция, структурообразование, частичное диспергирование и т.д. [1, 2, 40, 41]. Более подробно рассмотрим их влияние на массоперенос.

1.2. Межфазные явления в экстракционных системах

1.2.1. Факторы, определяющие интенсивность СПК

Процесс экстракции сопровождается возникновением и развитием в системе спонтанной поверхностной конвекции^{*}, которая существенным образом повышает интенсивность массообмена [1 – 3, 42].

Возможны следующие причины возникновения СПК и неустойчивости границы раздела двух несмешивающихся жидкостей [43]:

- температурные градиенты изменяют межфазное натяжение;
- концентрационные градиенты изменяют межфазное натяжение;
- температурные градиенты изменяют плотность;
- концентрационные градиенты изменяют плотность.

Первые два условия являются проявлением в системе неустойчивости Марангони, а вторые два – неустойчивости Релея-Тэйлора [43]. Неустойчивость Марангони обусловлена массопереносом через межфазную поверх-

^{*} Под спонтанной поверхностной (межфазной) конвекцией понимают самопроизвольно возникающее движение жидкости при контакте двух несмешивающихся или частично смешивающихся жидкостей, неравновесных по распределяемому компоненту, или жидкости и газа.

ность жидкость/жидкость и вызывает усиление движений жидкости на поверхности раздела фаз. Конвективные потоки, возникающие из-за неравномерности поверхностного натяжения, повышают скорость массопереноса вследствие возникновения разнообразных пространственно-периодических диссипативных структур [44 – 46]. Неустойчивость Релея-Тэйлора наблюдается в том случае, когда межфазная поверхность испытывает деформацию от более легкой жидкости к более тяжелой [43]. Еще один тип неустойчивости наблюдается при движении двух жидкостей с разными тангенциальными скоростями относительно границы раздела. Она получила название неустойчивости Кельвина-Гельмгольца.

Анализ литературных данных показал, что изучение явления СПК в основном направлено на установление причин ее возникновения, определения условий в которых она может реализоваться. Значительное внимание уделяется описанию массопереноса в режиме СПК [47 – 61]. Нередко основным расчетным параметром в моделях, описывающих энергетику СПК, является поле скоростей течения жидкости.

Работ, направленных на выявление кинетических закономерностей СПК, существенно меньше. Изменение параметров СПК во времени, в частности, поверхностной скорости течения жидкости, рассмотрено в работах по абсорбции [64, 65] и экстракции [66, 67], сопровождаемой реакцией нейтрализации [67]. Известно, что увеличение вязкости принимающей и отдающей фаз приводит к снижению коэффициента диффузии, т.е. циркуляционное движение вблизи границы затормаживается, интенсивность массопереноса падает [59, 60]. Другие аспекты СПК рассматривались в работах [39, 58, 68, 69].

Возникновение СПК в системах с Д2ЭГФК наблюдали при экстракции Ni [39] и РЗЭ [71]. Установлено, что экстракция РЗЭ с применением растворов Д2ЭГФК в органических растворителях (октан, толуол) сопровождается СПК, развитие которой зависит от условий проведения процесса. Как только водная и органическая фазы приведены в контакт, в системе развивается СПК, интенсивность которой зависит от условий эксперимента и времени, прошедшего от начала опыта. Более интенсивной она является в первые 5-10

мин; при этом в не перемешиваемой принудительно системе заметно частичное диспергирование, которое слабо выражено, если исходная концентрация Ln(III) высока по сравнению с исходной концентрацией ДЭГФК.

Публикаций, в которых приведены данные по интенсивности СПК (мерой интенсивности СПК может являться поверхностная скорость движения жидкости) при экстракции в системах с ДЭГФК, обнаружить не удалось. Значение поверхностных скоростей необходимы при расчете кинетической энергии, т.е. для оценки энергетики СПК [62]. Они могут быть полезны при определении характерного размера конвективной ячейки, поскольку поверхностная скорость течения жидкости связана с ее геометрией [63].

Возможность использования явления СПК на практике для сокращения энергозатрат на проведение процесса и повышения экономической эффективности давно привлекает внимание исследователей [70, 72]. Необходимо знать условия ее возникновения, развития и возможные проявления. Авторы первых выполненных работ (подробный их обзор приведен в [70]) отметили, что СПК часто возникает лишь в одном направлении массопереноса, при этом скорость массопередачи значительно увеличивается. Увеличение скорости может произойти в результате увеличения или коэффициента массопередачи, или величины межфазной поверхности, обусловленного изменением гидродинамической обстановки в межфазном слое и в пограничных слоях жидкости. Если глубина фазы существенно больше толщины межфазного слоя, вовлеченного в конвективное движение, то величина межфазной поверхности практически изменяться не будет (в отсутствие спонтанного эмульгирования). Поэтому в большинстве экспериментов, особенно в диффузионных ячейках, изменение скорости переноса свидетельствует об увеличении коэффициента массопередачи.

Влиять на массоперенос в системах, в которых развивается СПК, можно, по мнению авторов работ [74, 75], с помощью вибрации. При вибрационном воздействии высокой частоты особо большое значение имеют осредненные эффекты. Вертикальные вибрации приводят к дополнительной упругости поверхности раздела сред и могут, таким образом, предотвратить разви-

тие неустойчивости Релея-Тэйлора, причем на некоторых частотах наблюдается аномальная диффузия, вызванная, по мнению авторов работ [74, 75], параметрическим резонансом.

В работах [76 – 79] было установлено, что высокочастотные вибрации могут подавить развитие неустойчивостей, возникающих в статических условиях, и быть причиной возникновения необычных равновесных конфигураций. Кроме того, вибрации высокой частоты, как правило, индуцируют не только пульсационные течения собственной частоты, но, вследствие нелинейных и вязких эффектов, приводят к появлению сравнительно медленных средних движений.

Повышение интенсивности СПК при воздействии на систему вибрации акустических частот связано с изменением сжимаемости сред [75, 76, 80].

Анализ рассмотренных работ открывает возможность поиска методов повышения интенсивности СПК на межфазных границах жидкость/жидкость и увеличения скорости массопереноса.

Волнообразование на межфазной поверхности тесно связано с интенсивностью СПК. Гидродинамическая неустойчивость поверхности раздела двух жидких фаз приводит, как известно [2], к возникновению и развитию СПК – сложному движению жидкостей, которое может быть как упорядоченного типа (волны на поверхности, конвективные ячейки), так и неупорядоченного типа (эрупция).

1.2.2. Волнообразование на межфазных поверхностях жидкость/жидкость и жидкость/газ

Поверхность раздела двух несмешивающихся жидкостей испытывает волновое движение, обусловленное разными причинами, приводящими к нарушению локального баланса сил на элементе поверхности. В том случае, когда жидкости частично смешиваются или имеет место массоперенос третьего компонента, могут развиваться значительные градиенты поверхностного натяжения, определяющие высокую интенсивность осцилляций поверхности, т.е. поверхностных волн [81]. Причиной появления поверхностных волн яв-

ляются температурные [82 – 84], концентрационные [85, 86] и плотностные градиенты. Кроме того, индуцировать волнообразования на межфазной границе может протекание химических реакций [86].

Дисперсионное соотношение теории Релея устанавливает связь круговой частоты (ω) с поверхностным натяжением (σ), плотностью жидкости (ρ) и волновым вектором поверхностной волны (K)

$$\omega^2 = (g \cdot K + \alpha \cdot K^3 / \rho)$$

и показывает, что возможность распространения волн обусловлена действием поля тяжести (g – ускорение свободного падения) или сил поверхностного натяжения.

Если длина волны мала и кривизна поверхности жидкости велика, то преобладающими являются силы поверхностного натяжения, а в случае длинных волн основными являются гравитационные силы [87, 88].

Если система является сильнонеравновесной, то поверхностные волны могут потерять устойчивость, что приведет к межфазной конвекции или к образованию диссипативных структур [89 - 94]. В работе [98] рассмотрено волнообразование на межфазной поверхности жидкость/жидкость, в [69] – нелинейные осцилляции, в [99] – волны с нормальной и аномальной дисперсией. При наличии химической реакции наблюдали формирование конвективной структуры [100], смещение фронта реакции [67] и влияние концентрации и поверхностной активности переносимого реагента на интенсивность волнообразования и массопереноса [101]. Условия возникновения волн в системе метилизобутилкетон – уксусная кислота – ацетон рассмотрено в [102], в системе вода – толуол – ацетон в [103, 104]. Влияние сил плавучести и поверхностного натяжения на межфазную неустойчивость в системах с частично смешивающимися жидкостями представлено в [105].

Спектр волн, возникающих на межфазной поверхности, простирается в широком диапазоне частот. Низкочастотные осцилляции изучаются многими исследователями. Например, Н. Linde с авторами [106, 107] изучили волнообразование на границе жидкость/жидкость в диапазоне частот 0,2 – 20 Гц. В

дальнейших публикациях Н. Linde было детально изучено столкновение и образование волн, а также образование структур [108 – 111]. Среднечастотный состав СПК исследован в работе [98].

Поверхностные волны разделяют на: поперечные волны (волны Лапласа) и продольные волны (волны Марангони) [95]. Однако на поверхностях раздела жидкость/жидкость не существует чисто поперечных и чисто продольных волн. Характер их распространения и их интенсивность зависят не только от нормальных сил (давление Лапласа), но также в некоторой степени и от тангенциальных сил (эффект Марангони), которые являются основными силами, управляющими продольными волнами [81, 95, 96].

Е. Lucassen – Reynders в работе [96] теоретически предсказал и экспериментально подтвердил существование на поверхности раздела жидкость/жидкость продольных волн. Следует отметить, что первые представления о наличии продольных волн на межфазных границах были описаны в гидродинамической теории В.Г. Левича [87], однако им не было уделено достаточного внимания.

На основании параметров поверхностных волн можно получить информацию о релаксационных свойствах межфазного слоя. Несмотря на то, что эта область исследований изучена еще недостаточно, уже сделаны попытки установления зависимости между характеристиками волны (длина волны, коэффициент затухания) со свойствами прилегающих фаз и со свойствами самой поверхности раздела. Возможность определения кинетических характеристик мицелл и их размера на основании изменения коэффициента затухания поверхностных волн при адсорбции поверхностно-активных веществ на границе водный раствор / воздух была продемонстрирована Б.А. Носковым с соавторами [89]. В обзорах R. Hansen e. a. [95] и E. Lucassen – Reynders e.a. [96] отражены исследования волн в диапазоне частот 150 – 500 Гц. Zhang e.a. [97] в области частот от $3 \cdot 10^3$ до $20 \cdot 10^3$ Гц была изучена динамика и расположение молекул ПАВ на межфазной поверхности вода/нитробензол. Замеченное в работе изменение частоты, после введения в систему ПАВ, указывало, по мне-

нию авторов, на разрушение монослоя на границе раздела и мицелл. Правомерность сделанного предположения подтверждается дисперсионным соотношением теории Релея, устанавливающим зависимость между частотой поверхностных волн и межфазным натяжением.

Авторы [112] утверждают, что, поверхностное натяжение является единственным фактором, влияющим на распространение волн. Данный вывод является правомерным, скорее всего, только при рассмотрении межфазных границ жидкость/газ, когда вклад вязкостей и плотностей прилегающих фаз можно исключить. Для технологических процессов, например, экстракции, дистилляции, флотации, необходимо знать какие параметры кроме поверхностного натяжения определяют способность поверхности сопротивляться волнообразованию и, как следствие, деформации границы раздела фаз.

В работах [113 – 115] показано, что с изменением поверхностного давления коэффициент затухания может меняться очень сложным образом. Оказалось, что величина коэффициента затухания лучше коррелирует не с вязкостью пленки, а с ее упругостью. Различная степень образования водородных связей с находящейся на подложке водой и упорядоченность молекул ПАВ приводит к последовательному изменению структуры пленки.

Применительно к системам из двух несмешивающихся жидкостей аналогичные работы не известны, хотя авторы работ [91 – 93] показали, что коэффициент затухания зависит от частоты, поверхностного натяжения и свойств жидкостей: вязкости и плотности. Такая зависимость позволяет предположить возможность использования этого параметра для идентификации структурных изменений в динамическом межфазном слое, который возникает в случае перераспределения компонентов, способных вступать в химическое взаимодействие между фазами гетерогенной жидкостной системы.

Интенсивность волнообразования оказывает влияние на массообменные процессы. А именно, повышение амплитуды волн приводит к увеличению площади межфазной поверхности и к её дополнительному возмущению,

что вызывает увеличение энергетической неоднородности поверхности раздела фаз и повышает интенсивность межфазного массообмена. Однако следует учитывать интерференцию волн, наблюдаемую при наложении двух встречных плоских волн с одинаковой частотой и фазой. Возникающие в результате колебаний стоячие волны, как известно [87, 116 – 118], не переносят энергию и не могут интенсифицировать массоперенос вещества. Появление стоячих волн отмечается в работе [97], и, по мнению авторов, поверхность раздела двух жидкостей является аккумулялирующим слоем, преобразующим и перераспределяющим энергию колеблющейся системы.

Если интенсивность СПК или волнообразования на межфазной поверхности высока, то может наблюдаться проброс капель одной жидкости в другую, т.е. имеет место полное или частичное диспергирование жидкостей.

1.2.3. Эмульгирование в экстракционных системах

В экстракционных системах важнейшим межфазным явлением является образование микроэмульсий, которые формируются самопроизвольно при смешении двух жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью. В результате капли более тяжелой жидкости оказываются распыленными в более легкой [119]. Свойства микроэмульсии определяются размерами и формой микрокапель диспергированной фазы, а также реологическими свойствами межфазных границ – адсорбционных слоев. Размер капель микроэмульсии может достигать 100 нм. Микроэмульсия является термодинамически неравновесной системой; капли имеют тенденцию к слипанию и коалесценции со временем. Она образуется самопроизвольно в ряде систем, содержащих воду, органический растворитель и одно или несколько ПАВ. Следует отметить, что различие между каплями микроэмульсии и крупными мицеллами мало.

Возникновение межфазной турбулентности и эрупции приводит к образованию эмульсии вблизи межфазной области [120]. Кроме видимой эмульсии в работах [121 – 123] было показано, что могут образовываться микроэмульсии, авторы назвали их нанодисперсиями.

Наличие структурно-механического барьера капель микроэмульсий, обуславливающего устойчивость эмульсий отмечена в работах [81, 121 – 125]. Устойчивость эмульсий в системах ТБФ (раствор ТБФ в гептане) / раствор азотной или кремниевой кислоты, а также раствор азотнокислого циркония изучена в работах [126, 127]. Установлено, что формирование структурно-механического барьера обусловлено образованием полимерных форм кремниевой кислоты. Показано, что при наличии структурно-механического барьера время расслаивания эмульсий увеличивается. Введение в систему дибутилфосфорной кислоты приводит к медленному расслаиванию, что обусловлено образованием межфазной пленки, состоящей из плохо растворимых дибутилфосфатов циркония.

В работах [128, 129] наблюдали как дробление капель при взаимодействии вещества капли со средой, так и рост эмульсионного слоя на границе раздела двух жидких фаз при переносе компонента через межфазную границу. При этом показано, что толщина слоя эмульсии на границе раздела зависит от времени процесса в степени 0,5, т.е. процесс роста лимитируется диффузией [129]. Было установлено, что при интенсивном переходе компонента через межфазную границу на границе раздела «капля-среда» наблюдается турбулентное перемешивания, а сами капли подвергаются самопроизвольному дроблению. Очевидно, что это явление имеет место при очень низком межфазном натяжении.

При исследованиях массопереноса в двойной эмульсии вода/масло/вода спонтанное эмульгирование протекает во внутренней водной фазе при концентрации додецилсульфата натрия менее 0,5 от критической концентрации мицеллообразования или 25 от критической концентрации мицеллообразования при использовании поверхностно-активного вещества Tween 80 [130]. Доля дисперсной фазы в системе транс-анетол-вода-спирт сильно влияет на скорость роста капель, которая контролируется диффузионным переносом [131].

В двухфазных системах вода/масло и трёхфазных системах вода/масло/вода диффузия вещества приводит к спонтанному эмульгированию,

обуславливающему появлению нанодисперсии. В этих эмульсионных системах, стабилизированных моноолеатом сорбитана, массоперенос обеспечивается каплями нанодисперсии [132].

Известно образование гелей в водной фазе в результате гидролитической полимеризации соединений циркония и гафния. При экстракции микроколичеств циркония растворами Д2ЭГФК в экстракционных системах образуется продукт полимеризации [133, 134]. Возможность образования эмульсии типа «вода-масло» в процессе экстракции РЗЭ была предположена в работе [135]. Потенциометрическим титрованием раствором гидроксида натрия, выполненным в работе [136], было установлено наличие мицелл и определена критическая концентрация мицеллообразования ди-(2-этилгексил)фосфата меди, которая составила величину порядка 10^{-4} моль/л.

Особый интерес с технологической точки зрения представляют прямые микроэмульсии, в которых объем органической фазы меньше или примерно равен объему водной фазы. Несмотря на большое число работ, направленных на изучение процесса самопроизвольного эмульгирования [125 – 125, 137 – 140], механизм явления остается не вполне ясным.

Роль эмульгирования в межфазном массообмене неоднозначна. С одной стороны, при частичном диспергировании одной жидкости в другой происходит увеличение площади межфазной поверхности, что приводит к резкому повышению скорости массообменных процессов [141, 142]. С другой стороны, капли способны к коалесценции, т.е. при соединении двух капель имеет место уменьшение межфазной поверхности и снижение скорости межфазного массопереноса. Следовательно, для интенсификации процесса необходимо контролировать коалесценцию капель. Это достигается изменением температуры, скорости перемешивания и центрифугирования, введением ПАВ, электролитов и др. Следует заметить, что при слабом перемешивании процесс коалесценции ускоряется, так как скорость движения капель разного размера различна и частицы чаще сталкиваются. При высокой интенсивности перемешивания капли большего размера дробятся [142]. Таким образом, при умеренной интенсивности перемешивания можно добиться

равновесного распределения капель по размеру. Похожий эффект наблюдается и при облучении эмульсий ультразвуком [143, 144]. При высокой интенсивности ультразвукового облучения волны сжатия приводят капли к столкновению и разрушению [142].

Развитие СПК в экстракционных системах оказывает влияние не только степень диспергирования одной жидкости в другой, но тесно связано и с процессами поверхностной ассоциации, адсорбцией, структурообразованием, образованием двойных электрических слоев и т.д.

1.2.4. Влияние адсорбции экстрагента и экстрагируемого соединения на массоперенос

На границах раздела двух несмешивающихся жидкостей можно наблюдать адсорбцию, обусловленную силами межмолекулярного взаимодействия; и хемосорбцию, обусловленную протеканием поверхностных реакций, которые бывают двух типов:

- между молекулой исходного вещества, диффундирующей из объема фазы, и молекулой другого вещества, адсорбированной на границе раздела фаз;
- между двумя адсорбированными молекулами.

Известно [1, 10, 145 – 155], что адсорбция некоторых веществ на границе раздела фаз может приводить к образованию поверхностных слоев, которые резко изменяют свойства границы раздела фаз и ее окрестностей.

Для исследования адсорбции вещества на границе раздела жидкость/жидкость используют разные методы, а именно, метод молекулярной динамики [156, 157], метод генерации второй оптической гармоники [158], ЯМР [159, 160] и метод лазерной ловушки [161]. В большинстве случаев исследования в данной области сводятся к определению кинетических параметров процесса адсорбции, определению механизма адсорбции и ориентации молекул ПАВ на межфазной поверхности жидкость/жидкость.

Промышленные экстракционные реагенты для извлечения редкоземельных элементов – Д2ЭГФК и ТБФ на границе раздела вода-масло проявляют поверхностно-активные свойства, причем поверхностная активность Д2ЭГФК

выражена в большей степени, чем ТБФ. Ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота имеет строение, аналогичное строению молекул поверхностно-активных веществ: неполярный гидрофобный радикал и полярную гидрофильную группу, поэтому должны проявлять ярко выраженные поверхностно-активные свойства, а их поверхностная концентрация должна быть существенно выше объемной. Поверхностно-активные свойства Д2ЭГФК рассматриваются в работах [38, 163]. Тарасов В.В., Фомин А.В., Ягодин Г.А. [163] высказали предположение, что при низких концентрациях экстрагента адсорбируются мономерные молекулы Д2ЭГФК, а при более высоких концентрациях адсорбируются димерные молекулы Д2ЭГФК, у которых одна водородная связь разорвана. Авторы работ [163, 164] детально исследовали адсорбционные характеристики Д2ЭГФК (а также и других фосфорорганических кислот) на границе азотно-кислый раствор - алифатический или ароматический разбавитель (додекан или о-ксилол). В работах представлена величина минимальной концентрации экстрагента в объеме фазы, необходимая для насыщения поверхности и рассчитана площадь молекулы. Авторы справедливо указали, что, хотя в условиях эксперимента Д2ЭГФК существует преимущественно в виде димера, это не означает, что димер обязательно является поверхностно-активной частицей. Различная степень насыщения при использовании в качестве разбавителей Д2ЭГФК додекана и о-ксилола, по мнению авторов [163, 164], обусловлена различной степенью сольватации экстрагента, а также взаимодействием π - электронного облака о-ксилола и воды на межфазной поверхности. Д2ЭГФК менее поверхностно-активна в более сольватирующем растворителе. В работе [68] приведены данные о скорости миграции мономолекулярного слоя Д2ЭГФК по поверхности воды.

Когда извлекаемый элемент находится в водной фазе в виде иона, экстракция может включать и гомогенные реакции. Особый интерес представляет реакция образования экстрагируемого соединения, которая может быть гетерофазной или поверхностной. Экстрагируемое соединение (средние и основные соли ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида), вследствие уникально-

сти свойств, может накапливаться в межфазной области, приводя к формированию частиц, агрегатов, структур [41].

В литературе практически отсутствуют сведения об адсорбции комплексов металлов с диалкилфосфорными кислотами. Известно [120], что натриевая соль более поверхностно-активна, чем Д2ЭГФК, и высказано предположение о преимущественной адсорбции ди-(2-этилгексил)фосфата никеля по сравнению с Д2ЭГФК. Было установлено [164], что ди-(2-этилгексил)фосфат уранила адсорбируется значительно хуже, чем Д2ЭГФК.

Таким образом, адсорбция экстрагента и экстрагируемых соединений является неотъемлемой частью процесса экстракции. Протекающие в системе химические реакции могут привести к возникновению новых явлений, например, образованию конденсированных межфазных плёнок, межфазных взвесей (медуз, «сгуд» в англоязычной литературе), образование которых нежелательно, поскольку создает дополнительное сопротивление процессу извлечения вещества, снижает скорость экстракции. Кроме того, имеют место потери экстрагента и извлекаемого элемента.

1.2.5. Влияние структурообразования на извлечение РЗЭ

При контактировании водной фазы, содержащей РЗЭ, с органической, содержащей Д2ЭГФК; происходит перераспределение компонентов между фазами, формируется динамический межфазный слой (ДМС). ДМС – переходная область между водной и органической фазами, не находящимися в состоянии равновесия. Эта неравновесная переходная область проявляется по-разному. В зависимости от состава системы, концентрации извлекаемого элемента, экстракционного реагента, разбавителя ДМС может быть более или менее проницаемым. Этот слой неоднороден как в нормальном, так и в тангенциальном направлениях. ДМС включает «водную», переходную и «органическую» части. От первоначальной поверхности, разделяющей фазы в момент их контакта, части простираются в противоположные стороны на разную глубину, образуя неплоскую поверхность раздела, положение которой может изменяться во времени и в пространстве. Границы этих частей с

фазами достаточно «размыты». Эту гетерогенную часть экстракционной системы с нечётко выраженными границами нельзя считать фазой, так как на её протяжении (даже в тангенциальном направлении) физико-химические свойства непостоянны. Свойства ДМС, как единого целого, могут существенно отличаться от свойств находящихся с ним в контакте фаз. Поскольку молекулы экстрагируемого соединения (или ионы извлекаемого металла) при экстракции пересекают ДМС, то они могут накапливаться в нём, обуславливая образование самосборных структур [71, 135, 173].

Концентрация структурообразующих веществ (экстрагентов и экстрагируемых соединений) в области границы раздела фаз, как правило, выше, чем в объеме фаз. Поэтому в гетерогенных жидкостных системах возникновение структур часто начинается в области границы раздела фаз, распространяясь далее в объем [2]. Экстрагируемые и промежуточные соединения, а также гидролизованные формы некоторых металлов могут ассоциировать в межфазной области, что приводит к значительному изменению свойств границы раздела и её окрестностей.

Структура переходной области неравновесной гетерогенной системы жидкость–жидкость уже многие годы находится в центре внимания исследователей [168] и интерес к ней не ослабевает [169]. Это связано с ее значимостью для понимания механизма переноса вещества (элемента) из одной жидкой фазы в другую, сопровождающегося межфазными явлениями. К настоящему времени механизм остается не совсем ясным, как правильно замечено в работе [170], ввиду сложности получения данных о физико-химических свойствах переходной области.

В настоящее время обсуждаются два механизма образования самосборных структур в экстракционных системах. Согласно первому, они возникают в результате ассоциации промежуточных или побочных продуктов, возникающих в процессе образования экстрагируемого соединения. Эти продукты обладают поверхностно–активными свойствами и являются часто координационно-ненасыщенными. В силу этого они не только концентрируются на

межфазных границах, но образуют здесь (за счет сил когезии) конденсированные пленки. Вторым механизмом является адсорбция на границе раздела фаз гидролизованных форм, ассоциатов, коллоидных частиц и взвесей, заранее присутствующих в растворе. Этот процесс завершается образованием гелеподобных поверхностных структур [1, 185 – 187].

Экстракция РЗЭ сопровождается формированием различных дисперсных структур, а именно, мицелл, микроэмульсий, жидких кристаллов, гелей, аморфных и кристаллических осадков, стабилизированных эмульсий. Возникновение этих структур вызвано анизотропией межфазного слоя, связанной с упорядоченностью и ориентацией молекул, а также переносом вещества из одной фазы в другую через межфазную поверхность, которая при экстракции неорганических веществ сопровождается гетерофазными химическими реакциями.

Структурообразование в переходной области обусловлено двумя причинами. Первая – это анизотропия межфазной области, связанная с упорядоченностью и ориентацией молекул. Вторая причина – это перенос вещества из одной фазы в другую через межфазную поверхность, которая при экстракции неорганических веществ сопровождается гетерофазными химическими реакциями [41, 171, 172, 185, 188].

Процессы структурообразования при извлечении РЗЭ растворами Д2ЭГФК или ТБФ были отмечены многими авторами [127, 189 – 194]. Образование структурированного слоя толщиной до нескольких десятков микрометров при контакте водного раствора $Tb(NO_3)_3$ с раствором Д2ЭГФК в декане показано авторами работы [187]. Юртовым Е.В. с соавторами [187, 195] было установлено, что увеличение начальной концентрации нитрата тербия от 0,1 до 1 М (при извлечении 1 М раствором Д2ЭГФК в декане) приводит к увеличению толщины структурированного слоя с 20 до 65 мкм через 10 мин от момента контакта фаз.

Толщина межфазного слоя в экстракционных системах с ТБФ значительно меньше, чем с Д2ЭГФК. Расчет толщины межфазного слоя при реэкс-

тракции азотной кислоты в системе с ТБФ через расклинивающее давление, представленный в работе [201], показал, что толщина межфазного слоя может достигать 20 нм. Положительная величина расклинивающего давления указывает на образование устойчивого межфазного слоя с диссипативной коагуляционной структурой. Повышение концентрации ТБФ приводит к более быстрому формированию межфазного слоя. Вместе с тем, толщина структурированного межфазного слоя при экстракции циркония (IV) растворами ТБФ может достигать 40 мкм [202].

Формирование межфазной пленки повышенной прочности при экстракции некоторых лантаноидов (La(III), Eu(III), Gd(III), Yb(III)) растворами Д2ЭГФК в толуоле (или декане) представлено в работе [71]. На основании кинетических исследований экстракции лантаноида (Ce(III), Eu(III), Gd(III)) растворами Д2ЭГФК в толуоле, выполненных методом диффузионной ячейки с перемешиванием в рН-статическом режиме, определено накопление лантаноида в ДМС и показано наличие в его составе основных солей, образующихся при взаимодействии гидролизованных форм лантаноида с Д2ЭГФК [173, 183].

В системе $\text{La}(\text{OH})_3$ -Д2ЭГФК-декан-вода замечено образование органо-геля, пространственная структура которого построена из палочкообразных частиц диаметром $\approx 0,2$ и длиной 2-3 мкм [152]. Натриевая соль Д2ЭГФК в отсутствие воды образует обратные цилиндрические мицеллы с радиусом 53 нм [153]. В поперечном сечении мицеллы располагаются три молекулы NaД2ЭГФ , ориентированные полярными группами к центру и углеводородными цепями в сторону органического растворителя. Состояние такой решетки зависит от природы элемента [186]. В случае $\text{Co}(\text{Д2ЭГФ})_2$ образуются макромолекулярные структуры со значением числа агрегации больше 225. В случае $\text{Ni}(\text{Д2ЭГФ})_2$ (возможно и $\text{Ni}(\text{Д2ЭГФ})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) возникают агрегаты с числом агрегации $\approx 5,2$. При определенных условиях возможно образование полимерных молекулярных структур с гидродинамическим радиусом ≈ 15 нм. При экстракции лантана растворами Д2ЭГФК происходит образование объемного и

структурно-жесткого алкилфосфата лантана, что обуславливает снижение эластичности монослоя алкилфосфата лантана на границе раздела фаз [154].

В работах [187, 196] представлены результаты исследования гелеобразования в системах с Д2ЭГФК. Авторами установлены области существования различных структур в системе с Nd(III), условия образования геля в системе с Tb(OH)₃, формирование структурированного слоя вблизи межфазной поверхности в системе с Tb(NO₃)₃. Установлено [197], что при извлечении металлов в растворы Д2ЭГФК в толуоле при определенном отношении октанол-1/Д2ЭГФК в органической фазе экстракция протекает по мицеллярному механизму. В работе [188] показано, что достаточно малого изменения концентрации воды или Д2ЭГФНа, чтобы произошли переходы: мицеллы – микроэмульсия, микроэмульсия – жидкие кристаллы, мицеллы – жидкие кристаллы. В зависимости от соотношения концентраций меди и Д2ЭГФК возможно образование в межфазной области кристаллических органогелей, осадков и обратных мицелл. При экстракции лантаноидов раствором Д2ЭГФК в алканах возможно образование и разрушение полимерных органогелей, осадков, предмицеллярных ассоциатов и обратных мицелл [186, 195].

Полученные данные показывают, что при наличии градиентов концентраций компонентов возможно образование нескольких типов дисперсных структур на разных участках межфазной поверхности, кроме того, при экстракции флуктуации концентраций создают условия для перехода одних дисперсных систем в другие.

Следует заметить, что образование самосборных структур при экстракции РЗЭ аналогично образованию структур белковых молекул, изученных П.А. Ребиндером и В.Н. Измайловой [198 - 200].

В ходе извлечения РЗЭ растворами ТБФ в системе имеет место расслаивание органической фазы на две составляющие. При экстракции циркония из азотнокислых сред растворами трибутилфосфата Синегрибовой О.А. с соавторами [197, 202, 219, 220] были определены граничные условия образования третьей фазы по концентрациям кислоты, экстрагента, металла в

алифатических разбавителях. Показано, что необходимым условием возникновения третьей фазы при экстракции циркония из азотнокислых сред в ТБФ является наличие в органической фазе, наряду с моносольватом $\text{HNO}_3 \cdot \text{ТБФ}$, полусольвата $2\text{HNO}_3 \cdot \text{ТБФ}$, что приводит к появлению в органической фазе при экстракции циркония дисольвата комплексной кислоты, ответственного за образование третьей фазы. Появлению третьей фазы способствует удлинение углеродной цепочки в алифатическом разбавителе. В работе [221] изучен процесс формирования третьей фазы при высоких концентрациях ТБФ и извлекаемого металла.

Розен А.М. [222] высказал предположение, что причиной расслаивания является большая положительная неидеальность раствора разбавитель-сольват, обусловленная ориентационным взаимодействием между молекулами сольвата или ограниченной растворимостью сольвата в разбавителе. По мнению авторов работы [223], при использовании тяжелой органической фазы разбавитель и полярная жидкость образуют обратные мицеллы, в которых растворитель окружен полярным соединением; в легкой органической фазе существуют прямые мицеллы, в которых полярное ядро мицеллы окружено неполярным разбавителем. Тогда межфазный слой образуется в том случае, если емкость обратных мицелл для разбавителя превышает критическое значение. Сделанные в данной работе выводы не совсем понятны, ведь для того, чтобы образовалась мицелла, в системе должно быть коллоидное ПАВ, характерной особенностью которого является длина углеводородной цепи больше 8. В случае ТБФ углеводородный радикал мал.

При интенсивном массообмене возле границы раздела фаз могут образоваться зоны пересыщения и микрогетерогенности компонентами смежной фазы. При экстракции неорганических кислот аминами и ТБФ с помощью кондуктометрического зонда было зарегистрировано пересыщение приповерхностных слоев органической фазы, причиной которого явилось выделение воды в результате дегидратации промежуточных комплексов [204, 205]. Межфазный слой в таких случаях имеет, по-видимому, достаточно сложное строение. Со стороны органической фазы образуются высоковязкие плёнки

(широкая диффузная часть слоя), а со стороны водной фазы - менее вязкие и тонкие пленки (плотная часть слоя) [205].

В последние годы сделаны попытки описать процесс формирования третьей фазы с точки зрения структурообразования в растворе [224]. Методом малоуглового нейтронного рассеяния в третьей фазе, образовавшейся при экстракции тория из нитратных сред в ТБФ, были обнаружены коллоидные ассоциаты, определены их размеры и форма [225].

Сергиевский В.В. с соавторами [216, 217] разработали метод учета вклада гидратации в неидеальность органической фазы экстракционных систем. Это позволило обосновать методы определения состава экстрагируемых комплексов и описания экстракционных равновесий, объяснить ряд «аномальных» закономерностей в системах с нейтральными экстрагентами и аминами.

Исследования межфазных слоев в последнее время приобретают комплексный характер – рассматривают не только причины появления структур, но и их устойчивость, эволюцию, возможность устранения [135, 181, 182, 205-206]. Детально изучены *in situ* реологические характеристики межфазных пленок. Например, было установлено, что межфазные пленки, обладают повышенной вязкостью или даже механической прочностью по сравнению с контактирующими фазами и проявляют себя как высоковязкие жидкости и твердообразные тела [173, 210]. Высокая эластичность межфазной пленки в состояниях, близких к равновесию, указывает на наличие в них металлоорганических полимеров и отмечена в работах [210, 211]. Известно, что в случае водных растворов циркония, в которых металл подвержен гидролизу и гидrolитической полимеризации, на границе с органическим растворителем формируются твердообразные межфазные пленки [212, 213]. Для сернокислых растворов образующиеся межфазные пленки не обладают упругостью, а проявляют свойства высоковязкой жидкости [214]. При этом вязкость (прочность) межфазной пленки увеличивается во времени и часто проходит через максимум. В некоторых случаях межфазные пленки не обнаруживают по-

вышенной вязкости или механической прочности, тем не менее и они могут значительно уменьшить скорость массопереноса [205] не только в диффузионной ячейке с перемешиванием, но и в эмульсионном режиме.

Явление возникновения «памяти» у межфазных слоев описано в работе Тарасова В.В. с соавторами [207, 208].

Установлено, что межфазные пленки способны прилипнуть к твердой поверхности. Сила адгезии больше для гидрофильных поверхностей стекла и стали, чем для гидрофобного полиэтилена [215].

Возникновение взвесей в межфазной области наблюдали многие авторы [133, 173-180], однако относились к этому явлению негативно, так как структурообразование в межфазном слое снижает скорость экстракции, скорость коалесценции, ухудшает расслоение эмульсий, влияет на коэффициенты распределения и разделения вещества [41, 174]. Эффект особенно ярко проявляется при экстракции через малообновляющиеся поверхности (ячейки Льюиса). В эмульсионном режиме, при большой доле дисперсной фазы, когда процессы коалесценции и редиспергирования обеспечивают значительное обновление поверхности, эффект ослабляется, но не исчезает [1]. Гелеобразование при экстракции редкоземельных элементов растворами Д2ЭГФК ограничивает концентрацию извлекаемого элемента и вызывает значительное затруднение при разделении эмульсий [175]. Образование стабильных эмульсий и гелеобразных осадков вблизи межфазной границы (так называемых «медуз») приводит к снижению эффективности работы экстракционной аппаратуры [174]. Более того, с устойчивыми эмульсиями и частицами теряются ценные компоненты экстракционных систем, а также происходит загрязнение сточных вод предприятий. При переработке отработанного ядерного топлива в процессе экстракции трибутилфосфатом в межфазном слое концентрируются взвеси, образующие в зоне расслаивания объемный осадок, который нарушает работу экстракторов, снижает их производительность, длительность бесперебойной работы [178 - 180]. Наиболее опасное явление – образование в радиохимических производствах «медуз», которые, накапли-

ваясь в сборниках высокоактивных жидких отходов, могут привести к локальным перегревам и выбросам [181 - 183].

Обычно возникающие трудности преодолевают эмпирическим путем, подбирая подходящие растворители и модификаторы [4, 174, 175], повышая температуру или кислотность [184], что оказывает влияние и на другие параметры экстракции. В частности, это приводит к усложнению системы, дополнительным потерям экстрагента и извлекаемого элемента, загрязнению окружающей среды, затрудняет расслоение эмульсий, нарушает динамику потоков в экстракторах, а в некоторых случаях может привести к полной остановке процесса извлечения РЗЭ.

Вероятно, впервые предположение о возникновении в экстракционной системе межфазной пленки для объяснения кинетических данных сделали Ягодин Г.А., Тарасов В.В. и Фомин А.В. [25, 203]. Формирующиеся межфазные пленки играют роль структурно – механических барьеров и приводят к ряду особенностей в кинетике извлечения вещества:

- скорость извлечения металла резко снижается задолго до достижения равновесия и при этом практически не зависит от интенсивности перемешивания;
- абсолютная скорость процесса уменьшается в определенном концентрационном диапазоне с увеличением концентрации металла в водном растворе;
- резкое уменьшение скорости экстракции лантаноидов при введении в систему циркония, при этом коэффициенты массопередачи сравнительного компонента практически не изменяются;
- коэффициенты массопередачи резко возрастают при переходе от плоской, слабообновляемой поверхности к эмульсии;

К настоящему времени уже достаточно многое известно о причинах структурообразования, вызывающих его силах и о самоорганизующихся образованиях в межфазном слое экстракционной системы [174, 175]. Однако их свойства систематически не изучались, поскольку появляются они в небольших количествах, создавая, однако определенные технологические трудности.

Значительное внимание исследователей посвящено изучению образующегося межфазного слоя и путей воздействия на него [40, 41, 207 - 209, 226 - 232], однако знание свойств формирующегося ДМС является не менее актуальной задачей, поскольку позволяет понять механизм структурообразования в дисперсных системах и более эффективно организовать процесс экстракции.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что межфазные явления тесно связаны между собой и с процессами переноса вещества, поэтому изучение их в отдельности – задача весьма сложная [1 - 4, 40, 42 - 44].

1.3. Методы интенсификация процесса экстракции

Обычно жидкостную экстракцию проводят в эмульсионном режиме, используя мешалки или пульсаторы. Недостаток этих методов состоит в усложнении аппаратного оформления, повышенных расходах энергии, так как при использовании перемешивающих устройств энергия затрачивается на диспергирование одной жидкости в другой, т.е. создания развитой поверхности контакта фаз. Кроме того, после экстракции необходимо разделение фаз, которое может протекать очень медленно, если присутствующие в системе вещества (или возникающие продукты) обладают поверхностно активными свойствами, образуя межфазные взвеси. Тогда снижается производительность отстойников, и для ускорения процесса коалесценции капель вновь дополнительно затрачивают энергию. Кроме того, образующиеся межфазные пленки способны прилипнуть к лопастным мешалкам, что при высокой скорости их вращения оказывается неэффективным, приводит к скольжению жидкости и уменьшению гидродинамических потоков вблизи твердой поверхности.

В устройствах без перемешивания скорость массопереноса невысока. В этом случае необходим поиск способов, позволяющих снизить сопротивление переносу через межфазный слой.

Для экстракции, как гетерофазного процесса, имеются три главных возможности интенсификации процессов и сокращения объемов аппаратуры [81, 207, 208]:

- увеличение интенсивности перемешивания, сопровождающееся возрастанием величины межфазной поверхности и коэффициента массопередачи;
- увеличение скорости элементарных стадий сложного диффузионно-химического процесса;
- одновременное увеличение и интенсивности перемешивания, и скорости элементарных стадий.

Для повышения скорости процесса массопереноса предлагается использование силовых полей: электрического, ультразвукового, электромагнитного. При воздействии электрического поля скорость массопереноса извлекаемого вещества может, как увеличиваться, так и уменьшаться [209, 233 - 236]. В частности, в работе [233] показано, что действие электрического поля в тангенциальном направлении приводит к стабилизации межфазной поверхности, а в нормальном направлении к ее дестабилизации. Другие авторы [236] утверждают, что увеличение скорости массопереноса компонента из одной жидкой фазы в другую при наложении электрического поля связано с турбулизацией межфазной поверхности. Кроме того, электрическое поле может привести к диспергированию фаз и, как следствие, к увеличению межфазной поверхности [209].

Наложение на систему ультразвукового поля позволяет активизировать или инициировать протекание химических превращений с образованием экстрагируемых соединений, ускорить процесс диффузии вследствие теплового воздействия, вызванного поглощением ультразвуковой энергии [237]. При наложении на систему ультразвукового поля процесс извлечения вещества осуществляется с более высокой скоростью [237 - 239], более эффективно [143, 144, 240]. Кроме того, при воздействии ультразвука может возникать акустическая или ультразвуковая кавитация, «звуковой ветер» и другие явления. Например [238], в системе ТБФ – растворитель / HNO_3 при облучении ультразвуком с частотой 20 кГц происходит образование азотистой кислоты, которая распределяется между фазами. Кинетика образования HNO_2 при звуковом воздействии в двухфазной системе характеризуется наличием индук-

ционного периода, величина которого зависит от концентрации HNO_3 и интенсивности ультразвука. Применение ультразвука позволяет повысить скорость процессов диспергирования, эмульгирования, кристаллизации, химических превращений и др.

Вибрация давно используется в промышленной экстракционной аппаратуре [1, 242, 244] и при исследовании массопереноса в системах жидкость/жидкость [2]. Вибрационное воздействие на систему приводит к диспергированию жидкости, при этом резко увеличивается площадь межфазной поверхности [2]. При вибрации может быть достигнута высокая интенсивность турбулентности в объемах фаз даже при сохранении сплошностей межфазной поверхности [241].

Другой подход воздействия на экстракционный процесс предложен В.В. Тарасовым с сотр. [207, 208]. Так как при экстракции образуются дисперсные пограничные слои, чувствительные к введению механической энергии, то даже незначительного механического возмущения пограничного слоя достаточно, чтобы увеличить межфазный поток на два порядка. Такое воздействие оказывается эффективным в том случае, если возмущающая сила подводится локально к межфазному слою и действует в тангенциальном направлении (вдоль межфазной границы) длительное время. Этого можно достичь путем перемещения твердых предметов через границу раздела фаз. Кроме того, перемещение твердых тел по границе раздела способствует ее очистке от межфазной пленки, препятствующей массопереносу [81, 207, 208].

В цилиндрических сосудах, медленно вращающихся вокруг их горизонтально расположенной оси симметрии, удастся в несколько раз повысить скорость экстракции ионов циркония через плоскую границу раздела двух несмешивающихся жидкостей [243]. Эффект интенсификации обусловлен налипанием пленки на стенку сосуда, и, как следствие, обновлением межфазной поверхности. Недостатком метода является неопределенность истинной площади межфазной поверхности вследствие увлечения жидкости стенками вращающегося сосуда. Этот недостаток в существенной степени авто-

рам удалось устранить в последующих работах. Массоперенос изучали при переменных воздействиях гибкой ленты, совершающей возвратно-поступательные движения в своей плоскости нормально к межфазной поверхности с частотой в интервале $0-2 \text{ с}^{-1}$ с размахом движения $0 - 20 \text{ мм}$ [207, 208, 226]. Несмотря на то, что коэффициент массопередачи при 400 с примерно в 4 раза выше, чем в случае отсутствия возвратно-поступательного движения ленты, со временем он уменьшается. Наблюдаемый эффект объясняется авторами изменением механизма массопереноса через межфазную границу, однако детали механизма остаются не вполне ясными.

Повышение скорости массопереноса и создание условий для возникновения гидродинамической неустойчивости в поле механических возмущений обусловлено утоньшением и разрыхлением межфазных пленок [141].

В разделе 1.2.2 было отмечено существование волн на межфазной поверхности жидкость/жидкость, потеря устойчивости которых может привести к межфазной конвекции или к образованию диссипативных структур [89]. Образование ДМС оказывает влияние на интенсивность волнообразования на межфазной поверхности. В работе [46] отмечается, что при возбуждении небольших размеров системы (порядка ширины диффузионного фронта) межфазный слой может играть определяющую роль в распространении волн.

Таким образом, локальный подвод энергии в межфазный слой экстракционной системы может обусловить возникновение или усиление поверхностной конвекции, изменение свойств формирующегося межфазного слоя, изменить свойства контактирующих фаз. Колебательное воздействие на ДМС может привести к явлению резонанса, т.е. увеличению амплитуды колебаний, и, как следствие, к заметному повышению скорости экстракции.

1.4. Свойства веществ на основе РЗЭ

Особенностью экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК является самопроизвольный синтез и накопление средних и основных солей ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, способных образовывать наночастицы, ко-

торые могут быть «первокирпичиками» для создания веществ с заданными свойствами. Синтез вещества в межфазном слое экстракционной системы осуществляется по принципу «снизу-вверх». Необходимо подбирать условия для удерживания его на межфазной границе.

Равновесных и кинетических закономерностей распределения лантаноида между фазами становится недостаточно, и необходимо знать физико-химические характеристики межфазных образований, наиболее важным из которых являются сведения о химическом составе и свойствах ди-(2-этил-гексил)фосфатов лантаноидов. Структура и свойства смешанных слоев зависят от соотношения количеств веществ, размера и строения составляющих их молекул. Поэтому межфазные образования, самопроизвольно возникающие в ДМС, являются анизотропными, т.е. их структура и свойства различаются не только в зависимости от направления, но и во времени. Поскольку вещество межфазных образований синтезируется самопроизвольно в межфазной области и содержит в своем составе РЗЭ, то оно может обладать уникальными свойствами. Межфазные образования на основе ди-(2-этил-гексил)фосфата лантаноида являются примером наноматериалов, области применения которых пока не изучены.

Известно [245 - 255], что наноматериалы нередко превосходят по свойствам «обычные» материалы. У них более высокая прочность (в 1,5 - 2 раза), твердость (в 50 - 70 раз), износостойкость (в 10 - 12 раз), при этом они имеют меньшую плотность. Возможность практического применения функциональных материалов обусловлена их уникальными свойствами, которые определяются, прежде всего, размерными эффектами.

Нанохимия веществ на основе РЗЭ изучена ещё недостаточно [245-250, 255]. Известно, что атомы, кластеры РЗЭ и вещества с их участием обладают уникальными оптическими, магнитными и каталитическими свойствами. В частности, атомы иттербия, самария, европия, соконденсированные с алкенами, приводят к внедрению атома металла в С–Н - связь, расщеплению С–С – связи, олигомеризации и дегидрированию этилена, пропилена и циклопропе-

на. Однако индивидуальные металлоорганические соединения пока не выделены [256].

Необходимость исследования магнитных свойств соединений на основе РЗЭ обусловлена рядом причин. С одной стороны, расширение диапазона веществ, представляющих интерес для технических приложений. Традиционные магнитные материалы на основе железа, кобальта, никеля не удовлетворяют в ряде случаев запросам развивающейся техники (радиотехники, акустики, приборостроения, электротехники) по таким магнитным параметрам, как индукция насыщения, коэрцитивная сила, магнитострикция [257]. Большие возможности открываются при создании композиций между РЗЭ и другими элементами Периодической системы Д.И. Менделеева. Например, в настоящее время из самария-кобальта и неодима-железа-бора изготавливают постоянные магниты, значительно превосходящие бариевые и стронциевые магнитотвёрдые ферриты. Кроме того, пленки на основе РЗЭ, по сравнению с монокристаллическими материалами, более пригодны для магнитооптической записи, так как в них нет кристаллических зерен и лучше соотношение сигнал шум. Практическое использование магнитных свойств РЗЭ подробно рассмотрено в работах [258, 259].

С другой стороны, известно [245], что магнитные свойства материалов определяются многими факторами, среди которых следует выделить химический состав, тип кристаллической решетки и степень ее дефектности, размер и форму частиц, морфологию, взаимодействие частиц с соседними молекулами. Знание этих свойств открывает путь управления к синтезу материалов с заданными свойствами, что является одной из областей развития нанохимии РЗЭ.

В работах [260 - 262] изучены магнитные свойства чистых РЗЭ и соединений на их основе, для многих из которых обнаружены ферромагнетизм и антиферромагнетизм. Обнаружено магнитное упорядочение у соединений на основе РЗЭ.

Известно, что металлы хорошо проводят электричество, а органические вещества являются изоляторами, но органические полимеры сочетают свой-

ства обоих, т.е. они могут быть проводниками, полупроводниками или диэлектриками [263 - 272]. Полимерные диэлектрики широко применяются в электротехнике и радиотехнике, как материалы различных электротехнических изделий, защитных покрытий кабелей, проводов, изоляционных эмалей и лаков [264 - 267].

Размерный эффект наиболее явно проявляется в изменении оптических свойств. Широко известным типом материалов, оптические свойства которых определяются размерным эффектом, являются стекла, допированные наночастицами полупроводников. Такие стекла применяют на практике в качестве оптических фильтров [245, 275 - 277], поэтому представляло интерес знание оптических свойств материалов на РЗЭ [273, 274].

При квантово-химическом рассмотрении лантаноидов и соединений на их основе возникает много сложностей, затрудняющих сопоставление расчетных и экспериментальных данных.

В последнее время значительно возрос интерес исследователей к алкилфосфатам лантаноидов благодаря тому, что некоторые представители нашли применение на практике. Например, ди-(2-этилгексил)фосфат неодима является основным компонентом каталитической системы для процесса полимеризации сопряженных диенов [278, 279]. Кроме ди-(2-этилгексил)-фосфата неодима и другие алкилфосфаты редкоземельных элементов широко используются в производстве 1,4-цис-полибутадиена и других 1,4-гомо- и 1,4-сополимеров, т.е. при производстве синтетических каучуков [278-282].

Алкилфосфаты РЗЭ получают несколькими способами. В методе получения ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида [281, 282] в инертной атмосфере аргона растворяют оксид РЗЭ (например, неодима) в смеси воды с раствором ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в метилциклогексане при перемешивании и нагревании до 95 °С до полного исчезновения твердой фазы. Затем смесь охлаждают и декантируют, удаляя часть воды. К недостаткам указанного способа следует отнести необходимость создания инертной атмосферы аргона, нагревание, отгонку азеотропной смеси, использование специальных устройств для перемешивания и отгонки.

В другом методе [278 - 280] к ди-(2-этилгексил)фосфату натрия при интенсивном перемешивании добавляют в раствор NdCl_3 . Ди-(2-этилгексил)-фосфат неодима выделяют с помощью центрифуги и промывают несколько раз смесью деминерализированной воды и ацетона для удаления хлоридов. К недостаткам указанного способа следует отнести трудоемкость, многостадийность, большой расход ацетона, щелочи, деминерализированной воды, использование специальной техники для центрифугирования и гомогенизации: якорные мешалки при смешении растворов.

Развитие индустрии наносистем невозможно без совершенствования методологии и методики их получения. Известно [245 - 253, 283 - 285], что методы синтеза ультрадисперсных материалов по принципу «сверху - вниз», позволяют получать неоднородные материалы (размер наночастиц в материале колеблется от 1 до 500 нм), а методы синтеза по принципу «снизу-вверх» несмотря на то, что позволяют получить однородные материалы, сложны в практической реализации.

Синтез материалов с заданными свойствами требует разработки новых методов, отличающихся от известных большей управляемостью и высокой воспроизводимостью результатов. Этого можно достичь, если использовать физические воздействия на систему, применяя, в частности, микроволновое излучение, наложение электрических и магнитных полей, оказывающих влияние на процессы самосборки [287 - 291]. Можно предположить, что эффект самоорганизации, упорядоченности структуры, в этом случае может быть много выше, чем при используемых сегодня методах.

Одним из способов формирования молекулярных слоев с использованием самосборки является метод Ленгмюра-Блоджетт. Несмотря на ограниченность выбора систем, метод широко применяется для нанесения моно- и полислоев органических молекул, молекулярных комплексов пространственно-организованных массивов наночастиц, а также фотонных кристаллов и дает возможность получения смешанных монослоев [245, 247, 249].

Тонкие пленки из наночастиц были получены *in situ* на межфазной поверхности двух несмешивающихся жидкостей [292, 293]. В работе [294] про-

ведены эксперименты по самосборке наночастиц CdSe и CdTe на границе раздела вода/толуол, авторам удалось синтезировать наночастицы CdTe заданного размера. Введение этанола может увеличить гидрофильность системы Au-NPs, стабилизированной солью лимонной кислоты на межфазной границе вода/гептан, и создавать плотно упакованный монослой [295] Эти два сообщения открывают способ создания двухмерных или трехмерных упорядоченных структур, состоящих из гидрофобных и гидрофильных наночастиц, синтезируемых на межфазной поверхности вода/масло. Wang D. с соавт. [296, 297] показали, что наночастицы могут накапливаться на границе вода/масло. Перенесенные пленки наночастиц имели краевой угол смачивания близкий к 90^0 , что указывает на их положение в межфазном слое.

Так как практически все наноструктурированные материалы являются твердотельными [283], то в них могут возникать поверхностные и объемные волны, локализованные на поверхности зерен. В этом режиме могут создаваться наносистемы с очень широким спектральным составом и устойчивостью. Свойство поверхностных волн локализовать энергию возмущений, созданных на поверхности, приводит к резонансным явлениям.

Следовательно, можно предположить, что локальный подвод механической энергии в ДМС экстракционной системы может являться не только методом повышения скорости процесса извлечения РЗЭ, но и принципиально новым способом синтеза наноматериалов с определенным набором свойств.

На основании выполненного литературного обзора можно сделать следующие выводы.

1. Механизм экстракции редкоземельных элементов кислыми и нейтральными экстрагентами изучен достаточно полно. Поэтому при экспериментальном исследовании кинетики извлечения РЗЭ целесообразно использовать изученные ранее системы.
2. Межфазные явления, имеющие место при экстракции РЗЭ, изучены достаточно широко. Однако число экспериментальных работ, направленных на выявление кинетических закономерностей СПК и оценки ее интенсивности невелико. Знание, например, скорости течения элемента жидкости

оказалось бы полезным для оценки энергетики СПК. Кроме того, влияние физических полей на межфазные процессы изучено недостаточно.

3. Поверхностные волны находят широкое применение при исследовании свойств межфазных слоев на границе жидкость/газ. Показана зависимость между частотой колебаний поверхностных волн с поверхностным натяжением и плотностью фазы. Волнообразование на межфазной поверхности в экстракционных системах практически не исследовано. Не обнаружены также работы, в которых изучалось бы влияние колебаний поверхности системы жидкость/жидкость на накопление РЗЭ в ДМС.
4. Знание методов проведения процесса экстракции весьма полезно, поскольку на их основе возможно совершенствование экстракционной техники и технологии. Показана возможность увеличения скорости экстракции с помощью механического, вибрационного, ультразвукового и электрического воздействия на ДМС. Отмечены возможные причины интенсификации процесса извлечения вещества.
5. Можно предположить, что локальный подвод механической энергии в динамический межфазный слой позволит изменить скорость извлечения редкоземельных элементов, их накопление в ДМС.
6. Структура и свойства динамического межфазного слоя, формирующегося при экстракции редкоземельных элементов растворами ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислоты, изучены недостаточно. Хотя известно, что спектр явлений и процессов, протекающих в межфазном слое и оказывающих влияние на его свойства, весьма широк. Отмечена возможность изменения структуры и свойства межфазного слоя с помощью физических воздействий на систему.
7. Нанохимия материалов на основе РЗЭ и особенно на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов практически не изучена, хотя отмечается их практическая значимость.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данная работа посвящена исследованию кинетики экстракции РЗЭ и их накопления в ДМС экстракционной системе при наложении на систему механических колебаний резонансной частоты и их отсутствии, изменению свойств ДМС и контактирующих фаз при локальных воздействиях на межфазный слой. Подвод дополнительной энергии в переходную область экстракционной системы может приводить к изменению транспортных свойств динамического межфазного слоя, т.е. изменению скорости экстракции.

Объектами исследования являлись следующие типы систем:

1-ый тип: экстракт HNO_3 в органическом разбавителе (толуол, бензол, тетра-хлорметан, хлороформ, гептан, гексан)/вода;

2-ой тип: раствор Ln(III) (Pr(III), Nd(III), Ho(III), Er(III), Yb(III)) – Д2ЭГФК в разбавителе (толуол, гептан, тетра-хлорметан);

3-ий тип: раствор Ln(III) (Pr(III), Nd(III), Ho(III), Er(III), Yb(III)) – ТБФ в разбавителе (толуол, гептан, тетра-хлорметан).

Выбор данных систем обусловлен:

- достаточной изученностью механизма экстракции;
- возможностью использования при регистрации кинетических кривых простых и надежных методов: кондуктометрического (для HNO_3) или фотоколориметрического (для РЗЭ);
- использованием систем в химической технологии и аналитической химии;
- выбранная область концентраций позволяет проводить эксперименты в период невысокой скорости накопления РЗЭ в переходной области, что позволяет оценить влияние механических колебаний на скорость извлечения РЗЭ.

Методики экспериментов тщательно отработывались. Статистическая обработка экспериментальных данных, выполненная по методике, описанной в [305], показала их воспроизводимость. Величина погрешности не превышала 10 %. Высокая чувствительность экспериментальных установок требовала использования реактивов достаточно высокой степени чистоты.

2.1. Реактивы и материалы

Использованные при выполнении настоящей работе реактивы и материалы, их квалификация, дополнительная очистка указаны в табл. 2.1.

Таблица 2.1.

Реактивы и материалы

Наименование	Квалификация	ГОСТ или ТУ	Дополнительная очистка
1	2	3	4
Хлорид эрбия (III)	хч	ТУ 6-09-3416-67	не проводилась
Хлорид празеодима (III)	хч	ТУ 6-09-3412-67	не проводилась
Хлорид неодима (III)	хч	ТУ 6-09-4773-84	не проводилась
Хлорид иттербия (III)	хч	МРТУ 6-09-2465-65	не проводилась
Хлорид гольмия (III)	хч	МРТУ 6-09-3404-67	не проводилась
Нитрат неодима (III)	хч	ТУ 6-09-4676-78	не проводилась
Нитрат гольмия (III)	хч	ТУ 6-09-4676-83	не проводилась
Нитрат иттербия (III)	хч	ТУ 6-09-4676-78	не проводилась
Арсенazo I	чда	ТУ 6-09-05-191-74	не проводилась
Борная кислота	хч	ГОСТ 9656-61	не проводилась
Натрий тетраборнокислый	ч	ГОСТ 4199 - 76	не проводилась
Тетрахлорметан	хч	ГОСТ 20288-74	не проводилась
Трихлорметан	хч	ТУ 2631-066-44493179-01	не проводилась
Гептан	хч	ТУ 6-09 - 4520 - 77	не проводилась
Гексан	ч	ТУ 2631-003-05807999-98	не проводилась
Толуол	осч	ТУ 2631-065-44493179-01	не проводилась
Бензол	хч	ГОСТ 5955 - 75	не проводилась

1	2	3	4
Бихромат калия	хч	ГОСТ 4220 -75	не проводилась
Водный раствор аммиака	осч	ГОСТ 24147-80	не проводилась
Серная кислота	хч	ГОСТ 4204-07	не проводилась
Соляная кислота	хч	ГОСТ 3118-67	не проводилась
Азотная кислота	хч	ГОСТ 4461–77	не проводилась
Азотная кислота (стандарт-титр)		ТУ 2642-001-56278322-2008	не проводилась
Гидроксид калия (стандарт-титр)		ТУ 3642-001-07500602-97	не проводилась
Калия хлорид	чда	ГОСТ 4234-69	не проводилась
Ацетон	осч	ТУ 2633-004-11291058-94	не проводилась
Три-н-бутилфосфат	хч	МРТУ 6-09-4783-67	не проводилась
Триизобутилфосфат	ч	6 - 09 - 14 - 1443-76	не проводилась
Ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота	ч	ТУ 14П-930-69	проводилась по методу, описанному в [306]
Медная соль ди-(2-этилгексилфосфорной кислоты)	хч	ТУ 14П-930-69	не проводилась

2.2. Исследование кинетики экстракции и накопления РЗЭ в ДМС при наложении механических колебаний и их отсутствии

При изучении процесса реэкстракции азотной кислоты предварительно готовили экстракт путем встряхивания в делительной воронке равных объемов раствора ТБФ и азотной кислоты в течение 5 минут, последующего 30 минутного расслаивания и отделения органической фазы.

Концентрацию Д2ЭГФК в органическом растворе определяли потенциометрическим титрованием раствором КОН в ацетоновой среде.

Приготовление раствора соли РЗЭ(III) проводили по точной навеске, а его концентрацию определяли комплексонометрическим титрованием трилоном Б с индикатором ксиленовым оранжевым по обычной методике [307].

Исследование кинетики экстракции РЗЭ или реэкстракции азотной кислоты проводили на установке, которая, включает в себя: генератор низкочастотных сигналов ГЗ-102, фотоэлектроколориметр КФК-2мп, кондуктометр “Эксперт - 002”, стеклянную ячейку и вибратор (рис. 2.1а).

Эксперимент проводили следующим образом. В ячейку помещали определенное количество воды, насыщенной разбавителем, или Д2ЭГФК (ТБФ) в тетрахлорметане (жидкость, плотность которой выше, чем у воды). Затем на поверхность водного раствора аккуратно по стенке ячейки приливали Д2ЭГФК или ТБФ в разбавителе или воды, насыщенной разбавителем (жидкость, плотность которой ниже, чем у воды). Время опыта фиксировали с момента контакта стекающей по стенке жидкости с налитой в ячейку другой несмешивающейся жидкостью. Процесс реэкстракции кислоты контролировали по изменению электропроводности водной фазы. Затем по предварительно полученной калибровочной зависимости находили концентрацию кислоты и рассчитывали коэффициент массоотдачи аналогично авторам работ [141, 145, 226]:

$$k_{\tau} = \frac{\left(\frac{dC}{d\tau}\right)_{\tau}}{(C^* - C_{\tau}) \cdot (S/V)} \quad (2.1),$$

где C^* , C_{τ} - равновесная и текущая концентрации кислоты в органической фазе, S – площадь межфазной поверхности, V – объем органической фазы [81].

Для определения концентрации азотной кислоты в экстракте использовали потенциометрическое титрование, проводимое с применением рН-метра «Эксперт-001»*.

Эксперимент проводили следующим образом: в химический стакан на-

* Настройка рН-метра осуществлялась по стандартной методике, описанной в руководстве по эксплуатации.

ливали 5 мл экстракта и 15 мл дистиллированной воды. При перемешивании титровали 0,01 М раствором гидроксида калия, приготовленным из фиксана-ла. По максимальному перепаду в изменениях значений ЭДС на единицу объема определяли точку эквивалентности. Затем по закону эквивалентов рассчитывали равновесное содержание кислоты в экстракте.

Методика исследования кинетики экстракции РЗЭ аналогична. Водной фазой в данном случае являлись растворы РЗЭ. При изучении экстракции РЗЭ через заданный промежуток времени опыт прекращали, фазы разделяли и определяли концентрацию Ln(III) в органической и водной фазах.

Концентрацию Ln(III) в водной фазе определяли по известной методике [308]. К аликвоте водного раствора, помещенного в мерную колбу на 25 мл, добавляли водный раствор аммиака до pH = 6, приливали 2 мл раствора индикатора «арсеназо I», 5 мл боратного буфера и доводили объем раствора до метки водой. Оптическую плотность раствора измеряли с помощью фотоэлектроколориметра, используя светофильтр 590 нм. Концентрацию Ln(III) находили по калибровочной зависимости, которую получали предварительно, используя растворы с известной концентрацией Ln(III). Измерения проводили в линейной области калибровки, что достигали изменением толщины поглощающей среды, выбором кюветы соответствующего размера.

Концентрацию Ln(III) в органической фазе определяли через стадию реэкстракции, используя для ее проведения 0.5 М водный раствор азотной или соляной кислоты (предварительными опытами было показано, что реэкстракция лантаноида протекает количественно). Для этого экстракт помещали в делительную воронку, приливали 8 мл 0.5 М азотной или соляной кислоты, встряхивали в течение 5 мин и выдерживали систему до полного разделения эмульсии. Затем отделяли водную фазу и определяли концентрацию Ln(III) в водном растворе так, как описано ранее.

Эксперименты проводились в трех типах ячеек.

Ячейка 1 представляет собой стеклянный сосуд конусообразной формы. Расчетная площадь межфазной поверхности 6,07 см², высота водного и

органического слоя 10,7 см и 0,53 см, что соответствует объемам 8 мл и 2 мл, соответственно. В ячейке диаметрально противоположно друг другу установлены два электрода, выполненных из платины \varnothing 0,2 мм.

Ячейка 2 представляет собой стеклянный сосуд цилиндрической формы площадью 72,34 см², диаметром 96 мм и высотой 23 мм. Высота водного и органического слоя 4 и 2 мм, что соответствует объему 20 и 10 мл, соответственно.

Ячейкой 3 является стеклянный сосуд прямоугольной формы. Площадь межфазной поверхности 9 см². Высота водного и органического слоя 4 и 2 мм, что соответствует объему 3,6 и 1,8 мл соответственно [81].

Эксперименты по влиянию перемешивания были проведены в ячейке 1, частота вращения четырехлопастных мешалок, помещенных в водную и органическую фазы, не превышала 90 об/мин. Воронкообразование и разрыв межфазной поверхности не наблюдали.

Кинетику экстракции РЗЭ при более высоких температурах (25 ÷ 35 °С) проводили в ячейке, снабженной рубашкой для обогрева, в которую подавалась вода из ультратермостата. Для достижения однородности жидкости по температуре система выдерживалась в течение 15 мин при заданной температуре. Методика проведения эксперимента аналогична описанной ранее. Энергию активации процесса экстракции определяли методом трансформации [319 - 321].

Эксперименты по влиянию механических колебаний ставили в тех же условиях. Вибратор представлял собой высокочастотную электродинамическую головку (типа 2 ГД–36 или ей подобную) с жестко закрепленным в центре диффузора стержнем из нержавеющей стали \varnothing 0,05 см и длиной 4,3 см, завершающийся вибрирующим элементом различной формы: прямоугольной фторопластовой пластинкой размерами 0,5 × 1,1 × 0,3 см (вибрирующий элемент № 1); фторопластовой треугольной призмой высотой 0,5 см и основанием 1,1 × 0,3 см, имеющей в сечении вид равнобедренного треугольника обращенной к поверхности раздела фаз основанием (вибрирующий элемент

№ 2) или вершиной треугольника (вибрирующий элемент № 3); стеклянным шариком $\varnothing 0,3$ см (вибрирующий элемент № 4) (рис. 2.1 б) [227].

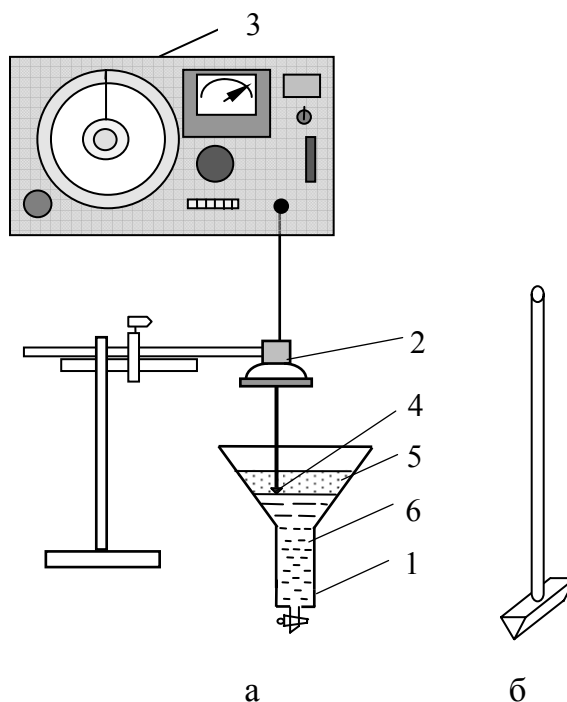


Рис. 2.1. Схема установки (а) и вид вибрирующего элемента (б).

1 – конусообразная стеклянная ячейка, 2 – вибратор, 3 – генератор низкочастотных сигналов, 4 – вибрирующий элемент, 5 – менее плотная фаза, 6 – более плотная фаза.

Перед началом эксперимента ребро призматического виброэлемента устанавливали на поверхность раздела раствор / воздух, т.е. до касания ребра с раствором, и на клеммы электродинамической головки подавали напряжение синусоидальной формы определенной частоты. Затем на поверхность водного раствора аккуратно по стенке ячейки приливали 2 мл раствора экстрагента в органическом разбавителе. Все опыты выполнены при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Исследование кинетики экстракции РЗЭ и их накопления в межфазном слое в проточной системе проводили на установке, представленной на рис. 2.2. Экспериментальная ячейка представляла собой сосуд цилиндрической формы с внутренним диаметром 1 см. Высота более плотной жидкости по сравнению с водой 4 см, а менее плотной – 2,7 см. В ячейку с помощью насоса (перекачивающего со скоростью 1,5 мл/мин) помещали 8 мл более плот-

ной жидкости 6. Затем, при включенном втором насосе (перекачивающем жидкость со скоростью 1,5 мл/мин), приливали 14 мл менее плотной жидкости 5. Начало опыта фиксировали с момента приведения фаз в контакт. Через 2 часа опыт прекращали и фазы разделяли. Определение содержания РЗЭ проводили по ранее описанной методике.

Эксперименты по влиянию механических колебаний проводили в тех же условиях с вибратором (2), питаемым от генератора низкочастотных сигналов 3, который предварительно устанавливали на границу раствор / воздух. Вибратор представлял собой высокочастотную электродинамическую головку (типа 2 ГД–36) с жестко закрепленным в центре диффузора стержнем из нержавеющей стали $\varnothing 0,05$ см и длиной 4,3 см, завершающийся вибрирующим элементом высотой 0,3 см и основанием $0,5 \times 0,4$ см, имеющим в сечении вид равнобедренного треугольника, обращенной к поверхности раздела фаз вершиной треугольника.

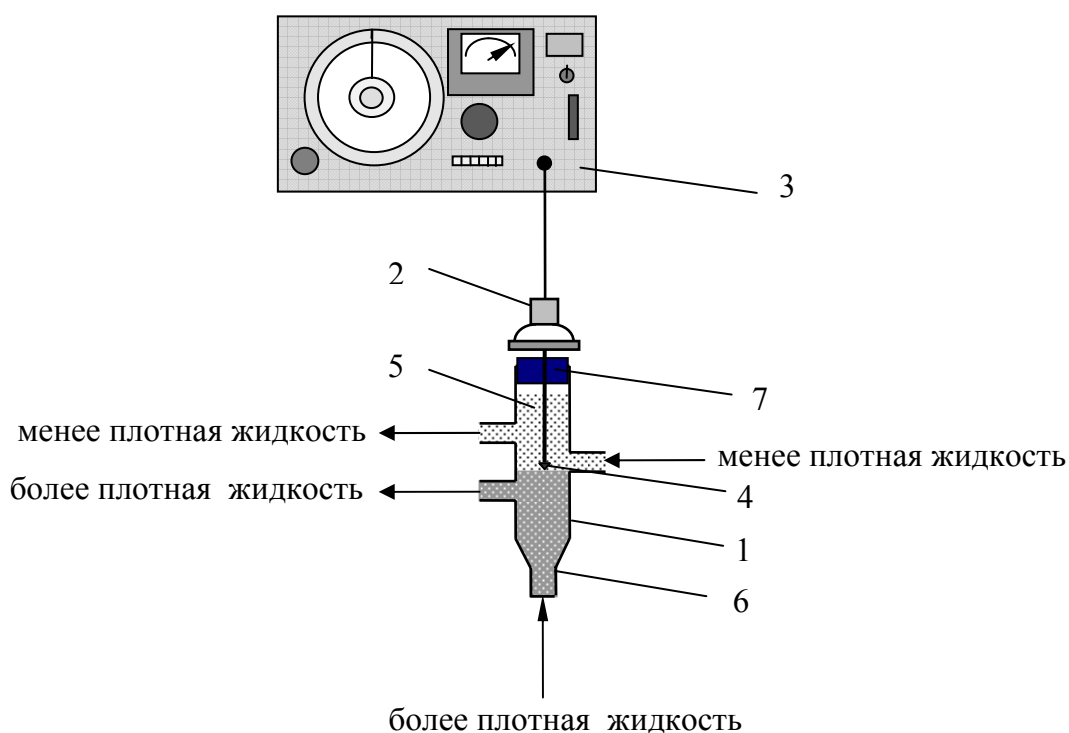


Рис. 2.2. Схема установки проведения процесса экстракции РЗЭ в проточной системе.

- 1 – стеклянная ячейка, 2 – вибратор, 3 – генератор низкочастотных сигналов,
4 – вибрирующий элемент, 5 – менее плотная жидкость, 6 – более плотная жидкость,
7 – крышка.

Для оценки влияния различных факторов на процесс экстракции и накопления Ln(III) в ДМС при наложении механических колебаний использовали коэффициент ускорения экстракции (E^*) и фактор накопления (N), определяемые по выражениям:

$$E = C_f / C,$$

где C_f – концентрация Ln(III) в органической фазе за определенное время при колебательном воздействии на динамический межфазный слой, C – концентрация Ln(III) в органической фазе, извлекаемого за то же время, но в отсутствие колебательного воздействия виброэлементом:

$$N = n_f / n,$$

где n_f – количество Ln(III) , накопившееся в ДМС за определенное время при колебательном воздействии на динамический межфазный слой, n – количество РЗЭ, накопившегося в ДМС за то же время, но в отсутствие колебательного воздействия виброэлементом.

Количество РЗЭ, накопившегося в ДМС определяли, по уравнению материального баланса:

$$n(\text{ДМС}) = C_{\text{в.ф.}}^{\text{исх}} \cdot V_{\text{в.ф.}}^{\text{исх}} - C_{\text{в.ф.}}^{\text{экстр}} \cdot V_{\text{в.ф.}}^{\text{экстр}} - C_{\text{о.ф.}}^{\text{экстр}} \cdot V_{\text{о.ф.}}^{\text{экстр}}.$$

Для каждой серии опытов проводили статистическую обработку экспериментальных данных.

2.3. Определение технических возможностей

экспериментальной установки и ее отдельных составляющих

Для установления области рабочих частот вибратора регистрировали амплитудно-частотную характеристику (АХЧ) методом замещения (рис. 2.3). Питание вибратора (1) осуществляли напряжением синусоидальной формы от генератора низкочастотных сигналов ГЗ-102 (2). По цифровому вольтметру В7-27 А /1 (3) регистрировали напряжение на клеммах вибратора. Затем переключателем (S1) вольтметр соединяли с магазином сопротивлений РЗЗ (4) и с помощью декадных переключателей магазина подбирали такое сопро-

* Аналогичный параметр используется при оценке влияния реакции на абсорбцию газа [309].

тивление (Z), при котором измеренное вольтметром напряжение становилось равным зарегистрированному при подключенном вибраторе [81].

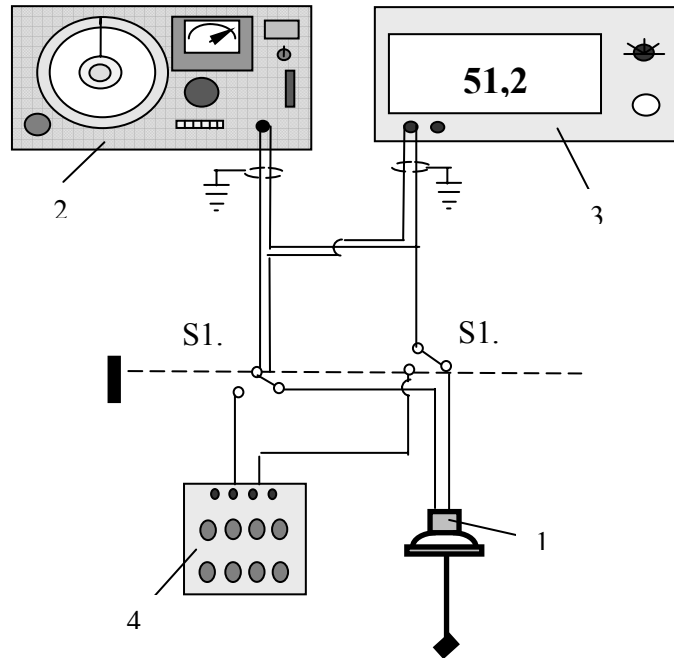


Рис. 2.3. Установка для проверки частотной характеристики электродинамической головки.

1 – вибратор, 2 – генератор низкочастотных сигналов ГЗ-102,
3 – цифровой вольтметр В7-27 А/1, 4 – магазин сопротивлений РЗЗ.

Отсутствие на АХЧ вибратора (рис. 2.4) всплесков в области от 3 до 11 кГц позволило определить область рабочих частот вибратора.

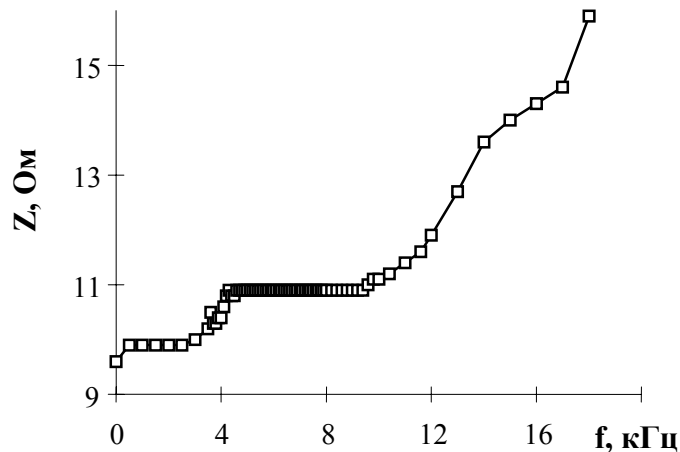


Рис. 2.4. АХЧ головки 2ГДШ-3 при напряжении на клеммах головки равном 0.027В.

Измерение амплитуды колебаний проводилось на установке, включающей в себя катетометр В-630 (1), цифровой вольтметр В7-27 А/1 (2), источник питания и магазин сопротивлений РЗЗ (3) (рис. 2.5). В отсутствие напряже-

ния на клеммах вибратора по катетометру измеряли положение низа вибрирующего элемента. Затем на электродинамическую головку подавали напряжение и с помощью магазина сопротивлений устанавливали напряжение 1,5 В. Катетометром вновь измеряли положение низа вибрирующего элемента. Удвоенная разность между этими двумя измерениями катетометра приблизительно равна амплитуде колебаний при подаче на клеммы вибратора синусоидального напряжения $1,5/\sqrt{2}$ В. Далее напряжение на клеммах вибратора понижали на 0,1 В и вновь измеряли катетометром положение низа вибрирующего элемента. Так продолжали до тех пор, пока напряжение не снизили до 0,1 В [81].

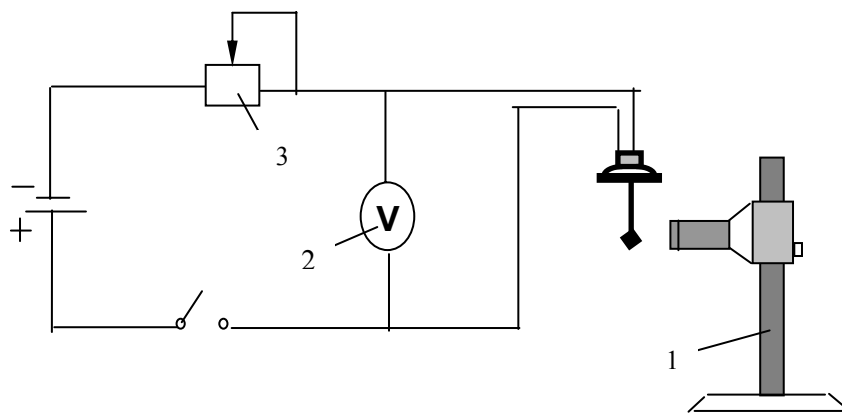


Рис. 2.5. Установка для измерения амплитуды колебаний вибрирующего элемента.

На рис. 2.6 представлена зависимость амплитуды колебаний вибрирующего элемента на основе головки 2ГДШ–3 от приложенного напряжения.

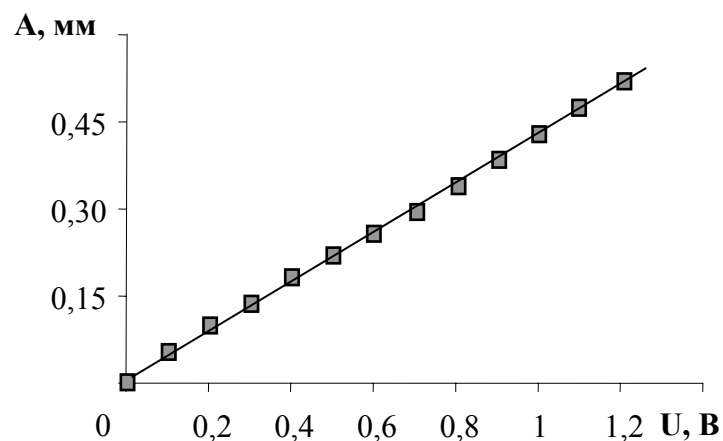


Рис. 2.6. Зависимость амплитуды колебаний вибрирующего элемента от приложенного напряжения.

Полученная зависимость является практически линейной.

2.4. Определение интенсивности СПК

Эксперименты проводили в трех стеклянных ячейках цилиндрической формы диаметром 56, 37 и 25 мм. Водную и органическую фазу помещали в ячейку в таком объеме, чтобы высота нижнего и верхнего слоев составляли 8 и 4 мм соответственно.

В ходе опыта с помощью цифровой фото-видеокамеры регистрировали динамические изображения (30 кадров/с) межфазной поверхности, наблюдаемой через окуляр микроскопа (увеличение 8.75), как в нормальном, так и тангенциальном направлениях. Кроме того, были сфотографированы отдельные фрагменты динамического межфазного слоя экстракционной системы (с оптическим увеличением цифровой фото-видеокамеры 1÷4). Трассерами, позволяющими проследить за перемещениями частиц жидкости, являлись “невесомые” пылинки, размер которых меньше 0.1 мм – частицы фильтровальной бумаги, всегда присутствующие в отфильтрованной жидкости, или твердые частицы образующейся соли при взаимодействии Д2ЭГФК с РЗЭ.

При измерении перемещения трассера, а, следовательно, и частиц жидкости в динамическом межфазном слое микроскоп был сфокусирован на межфазную поверхность. При покадровой развертке видеоизображения, с помощью специальной компьютерной программы, входящей в программное обеспечение, поставляемое с цифровой фото-видеокамерой, следили за перемещением 5 трассеров (меньшее их число привело бы к повышению ошибки усредненного значения перемещения, большее – к неоправданному увеличению объема работы), расположенных в разных точках поверхности, усредняли величину перемещения, а затем, зная частоту смены кадров, рассчитывали скорости движения каждого трассера. При повторении опытов в одних и тех же условиях (для проверки воспроизводимости результатов экспериментов) наблюдения (поскольку трассеры перемещаются движущейся жидкостью) проводили за трассерами, находящимися в начале наблюдений в тех же точках в динамическом межфазном слое, что и в предыдущих опытах. При наблюдении за системой сбоку (тангенциально) хорошо видно, что в ус-

ловиях наших экспериментов движение водной фазы организовано в виде большой ячейки: вправо вдоль межфазной поверхности к стенке кюветы, далее в глубину водной фазы, затем влево к противоположной стенке и вверх к межфазной поверхности.

2.5. Определение собственных частот колебаний межфазной поверхности

Метод определения спектрального состава нами ранее был опробован для систем жидкость/жидкость, свободных от межфазных образований на межфазной поверхности, и описан в [81, 98]. Установка включает в себя звукоизолированную камеру (1), стеклянную ячейку (2) с исследуемой системой и датчик (3), который представлял собой высокочувствительную пьезокерамическую головку с жестко прикрепленной стеклянной нитью (\varnothing 0,05 см, длиной 7 см) с загнутым концом длиной 0,5 см. Датчик подключали коаксиальным кабелем к селективному микровольтметру (В6–9) (4), на выходе которого сигнал разделяли: одну часть подавали на запоминающий осциллограф (С8–13) (5), другую – на частотомер (6). Эксперименты проводили в стеклянной ячейке первого типа, так как в ней нами ранее [98] была замечена максимальная интенсивность волнообразования.

Предварительными исследованиями были определены собственные частоты датчика и их интенсивность в воздухе и на границе раздела вода/воздух. Несовпадение интенсивностей собственных частот датчика (рис. 2.8) было использовано для контроля четкости установки датчика на межфазную поверхность.

Так как в диапазоне от 2,1 до 11 кГц собственных частот колебаний не наблюдалось, то в данной области частот были проведены исследования.

Эксперимент проводили следующим образом. В ячейку помещали 8 мл жидкость, плотность которой выше, чем у воды. Горизонтальную часть стеклянной нити в начале опыта устанавливали в 0,5 см от стенки ячейки так, чтобы ее нижняя часть прикоснулась к межфазной поверхности.

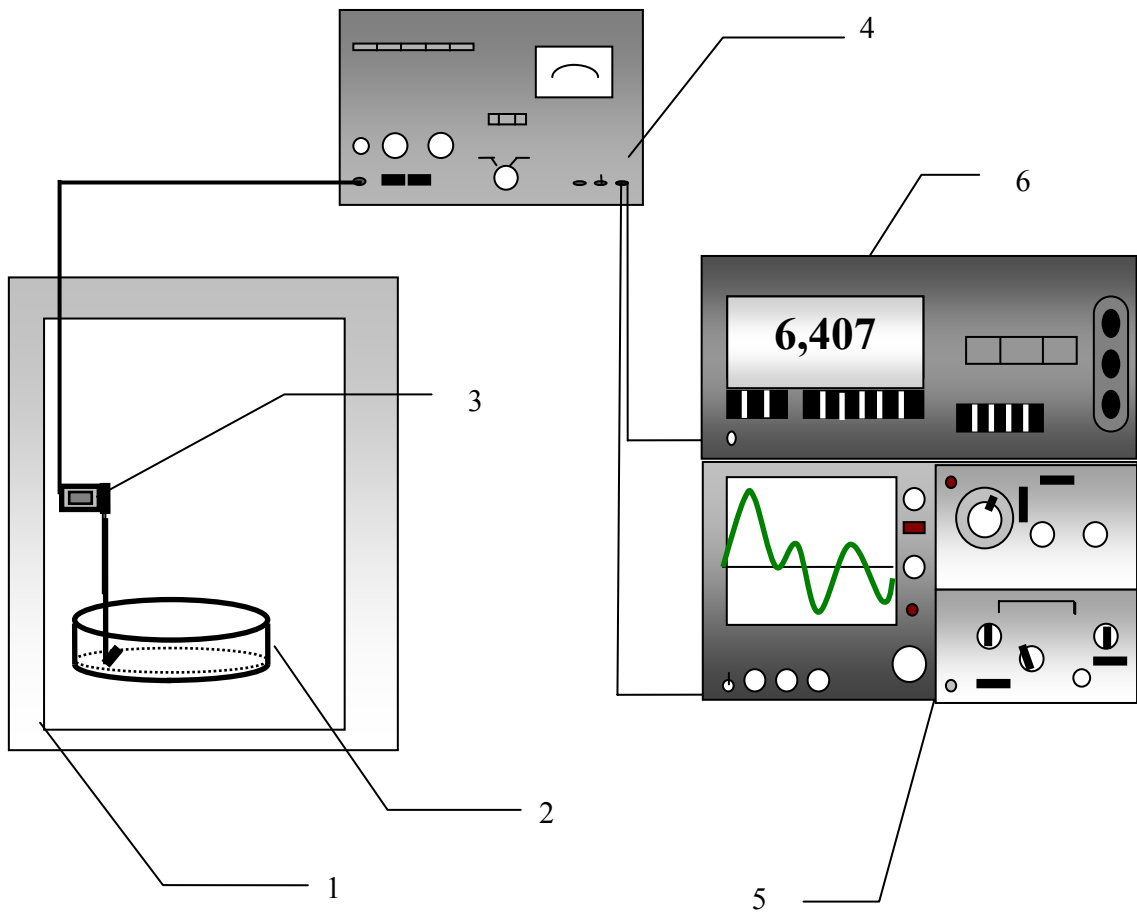


Рис. 2.7. Установка для определения частот собственных колебаний межфазной поверхности жидкость/жидкость.

1 – звукоизолированная камера, 2 – ячейка цилиндрической формы, 3 – датчик, 4 – селективный микрольтметр, 5 – запоминающий осциллограф, 6 – частотомер.

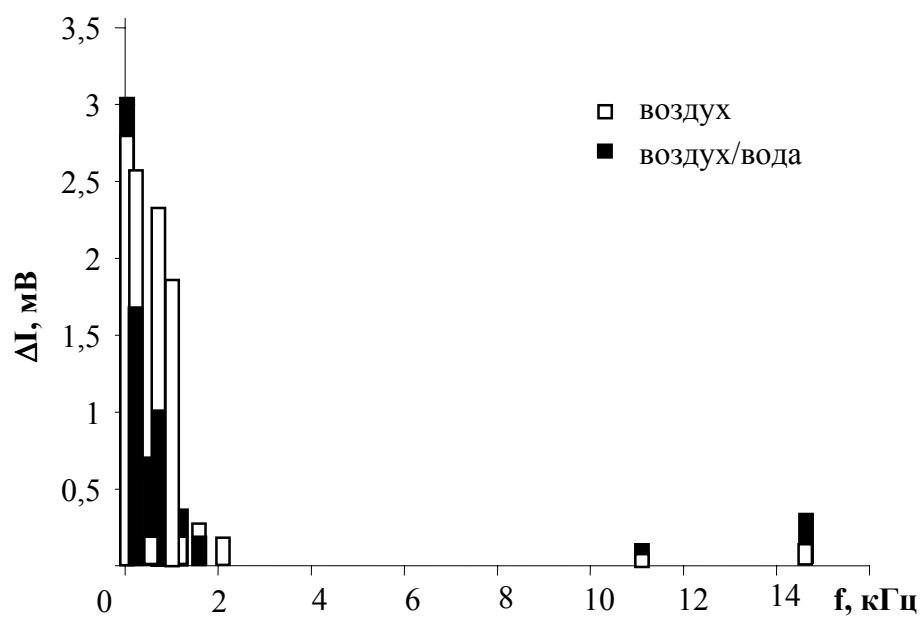


Рис. 2.8. Диаграмма интенсивностей собственных частот датчика.

Этого достигали с помощью микрометрического винта и контролировали, с одной стороны, визуально, с другой – по резкому снижению интенсивности собственных колебаний датчика, характерных для его свободного состояния в воздухе. Затем на поверхность водного раствора аккуратно по стенке ячейки приливали 2 мл жидкости, плотность которой ниже, чем у воды. Плавно изменяя частоту селективного микровольтметра в рабочей области частот и наблюдая за амплитудой сигнала на экране осциллографа, определяли частоты полезного сигнала, которые регистрировали с помощью записывающего осциллографа. Об интенсивности колебаний поверхности судили косвенно: по величине амплитуды полученного сигнала.

Оценивали такие свойства процесса, как стационарность, присутствие периодических составляющих. Для уточнения частот волн на межфазной поверхности использовали преобразование Фурье.

2.6. Реологические свойства водной и органической фаз

Эксперименты по определению вязкости и предельного напряжения сдвига проводили в цилиндрической стеклянной ячейке с притертой пробкой с геометрической площадью межфазной поверхности $6,07 \text{ см}^2$, снабженной нижним сливом, в которую помещали 15 мл водного раствора Ln(III) с известной концентрацией. Затем осторожно (чтобы не нарушить сплошность формируемой межфазной поверхности) по стенке ячейки приливали 15 мл раствора Д2ЭГФК (или ТБФ) в разбавителе и ячейку закрывали. Через заданный промежуток времени опыт прекращали и фазы разделяли.

С помощью капиллярного вискозиметра [310] определяли время истечения водной или органической фазы при заданном давлении. Затем строили реологические кривые в координатах $1/t = f(P)$ и по отрезку, отсекаемому на оси абсцисс, находили предельное напряжение сдвига, а по котангенсу угла наклона (зная постоянную вискозиметра) вязкость. Возможность использования метода была установлена на стандартных системах, а именно, для органических разбавителей, воды и водных растворов РЗЭ показано, что с увели-

чением нагрузки величина времени истечения жидкости из капилляра пропорционально уменьшается и стремится к нулю, т.е. структурообразование для данных систем отсутствует, что согласуется с известными данными [310].

Для полученного аналогичным образом экстракта определение его сдвиговой вязкости проводили с использованием ротационного вискозиметра «Rheotest – 2», измерительным устройством которого является коаксиальная цилиндрическая система Н, присоединенная к измерительному валу. Экстракт помещали в измерительный цилиндр и после 30-ти минутного термостатирования при 20⁰С проводили измерения при скоростях сдвига в диапазоне от 0,138 до 70 с⁻¹. Сдвиговое напряжение (τ), скорость сдвига ($\dot{\epsilon}$) и динамическая вязкость (η) были рассчитана по выражениям:

$$\tau = a \cdot \alpha, \quad \dot{\epsilon} = \frac{2 \cdot \omega \cdot R^2}{R^2 - r^2} \cdot \frac{\nu}{50}, \quad \eta = \tau \cdot \dot{\epsilon},$$

где $a = 1$ Па/дел. шкалы – постоянная цилиндра конуса, α – угол закручивания, ν – частота напряжения электрической сети, R – наружный радиус неподвижного цилиндра (13 мм), r – внутренний радиус цилиндра (12,5 мм).

Методика проведения эксперимента в поле механических колебаний аналогична, за исключением того, что на стадии экстракции РЗЭ предварительно на границу раствор/воздух устанавливали вибратор № 3 в 5 мм от стенки ячейки.

2.7. Определение молярной массы экстракта криоскопическим методом

Экстракт получали методом, описанным в разделе 2.6. На аналитических весах определяли его массу. Затем экстракт переносили в криостат, в котором находилось 30 мл бензола. По стандартной методике [311] определяли температуры затвердевания растворителя и экстракта. По разности между ними определяли понижение температуры замерзания раствора $\Delta T_{\text{зат}}$. Так как предварительными исследованиями было установлено, что концентрация Ln(III) в органической фазе мала, то молярную массу экстракта можно определить по уравнению

$$M = \frac{1000 \cdot K \cdot m_2}{m_1 \cdot \Delta T_{\text{зат}}}$$

где $K = 5,1$ – криоскопическая константа растворителя; m_2 – масса пробы; m_1 – масса растворителя.

2.8. Исследование оптических свойств дисперсных систем

Для изучения процесса эмульгирования органической фазы в процессе рекстракции азотной кислоты предварительно готовили экстракт*. Эксперимент проводили следующим образом: в кювету (длиной 50,105 мм), установленную в кюветодержатель фотоэлектроколориметра КФК-2мп, помещали 12 мл той жидкости, плотность которой выше. Осторожно по стенке приливали 5 мл менее плотной жидкости и измеряли изменение оптической плотности в течение 4 - 10 ч при 7 длинах волн в диапазоне от 400 до 870 нм. По уравнению Геллера

$$D = k \cdot \lambda^{-n}$$

определяли показатель дисперсности (n) и по калибровочной кривой находили размер частиц [310]. Условием применимости метода Геллера считали изменение показателя дисперсности в пределах от 2 до 4 и линейность зависимости $\ln D = f(\ln \lambda)$.

Для определения оптической плотности экстракта использовали стеклянные кюветы с оптическим путем 50,105 мм. В кювету сравнения наливали раствор Д2ЭГФК в разбавителе. Рабочая кювета была обклеена плотной черной бумагой с горизонтальной прорезью шириной 2 мм для прохождения светового луча. В рабочую кювету вначале наливали жидкость, плотность которой больше, в таком объеме, чтобы ее верх находился на расстоянии 1 мм от верхней границы прорези (если измеряется оптическая плотность нижней фазы) или на 1 мм ниже нижней границы прорези (если измеряется оптическая плотность верхней фазы), затем наливали ту жидкость, плотность которой меньше. Фиксировали время и через каждые 10 мин измеряли оптическую плотность при тех же длинах волн.

* Методика приготовления экстракта описана в разделе 2.1.

Для измерения оптической плотности водной фазы использовали аналогичную методику. В кювету сравнения наливали водный раствор соли РЗЭ. Аналогичным образом определяли размер частиц.

Для оценки влияния механических колебаний на оптическую плотность и размер частиц предварительно на границу раствор/воздух в 5 мм от стенки кюветы устанавливали вибратор № 3. Вибратор устанавливали таким образом, чтобы путь оптического луча был свободен.

2.9. Определение толщины визуально наблюдаемой области ДМС

Толщину визуально наблюдаемой переходной области определяли следующим образом. В стеклянную трубку (\varnothing 25 мм) помещали водный раствор соли лантаноида (0,005 ÷ 0,1 М), и в контакт с ним раствор Д2ЭГФК (0,01 ÷ 0,05 М), после чего трубку герметично закрывали. Через заданные промежутки времени катетометром В-630 с погрешностью не выше $5 \cdot 10^{-4}$ мм измеряли положение нижней и верхней границы наблюдаемой области динамического межфазного слоя, а также границы жидкость-воздух. Опыты проводили при комнатной температуре.

Измерения при колебательном воздействии на ДМС проводили аналогичным образом. Предварительно на границу раствор/воздух устанавливали вибратор № 3 в 5 мм от стенки ячейки.

2.10. Определение электропроводности самосборных структур на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида

Измерение электропроводности межфазных образований во времени проводилось по следующей методике. В ячейку с площадью поперечного сечения $6,07 \text{ см}^2$ в месте положения межфазной границы помещали 8 мл той жидкости, плотность которой больше. Затем на поверхность раздела раствор/воздух устанавливали вертикально два проволочных платиновых электрода диаметром 1 мм, помещенные во фторопластовые трубки, так что контактируют они с водным раствором соли РЗЭ только торцами. Момент касания электродов поверхности водного раствора соли РЗЭ фиксировали по по-

казаниям кондуктометра. Затем осторожно по стенке ячейки приливали 2 мл жидкости с меньшей плотностью и в течение 60 мин измеряли электропроводность. Данные с кондуктометра непосредственно регистрировали персональным компьютером.

При исследовании влияния механических колебаний на электропроводность межфазных образований расстояние между вибрирующим элементом (№ 3) и электродами составляло 7 мм.

2.11. Определение коэффициента затухания поверхностных волн

Эксперимент проводили на установке (рис. 2.9, рис. 2.10), включающей звукоизолированную камеру (1), в которую помещали стеклянную ячейку (6) с исследуемой системой, датчик (7) и вибратор № 3 (8), подключенный к генератору низкочастотных сигналов (5).

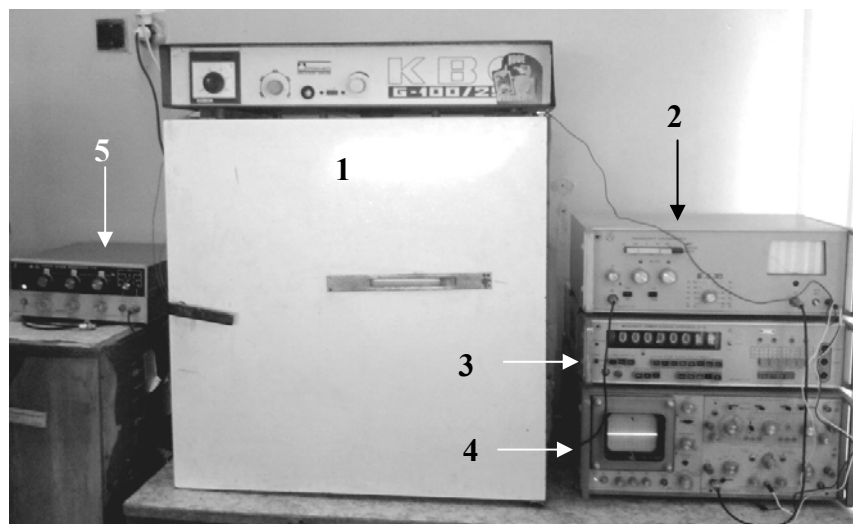


Рис. 2.9. Установка для измерения коэффициента затухания поверхностных волн.

1 – звукоизолированная камера, 2 – селективный микровольтметр, 3 – частотомер, 4 – запоминающий осциллограф, 5 – генератор низкочастотных сигналов.

В качестве датчика (7) (рис. 2.10) использовали высокочувствительную пьезокерамическую головку, параметры которой описаны в разделе 2.5. Датчик подключали коаксиальным кабелем к селективному микровольтметру (2), выходной сигнал с которого поступал на запоминающий осциллограф (4) и частотомер (3).

Измерения были проведены в области частот 2 - 11 кГц. В данном диапазоне не наблюдаются собственные частоты датчика и вибратора.

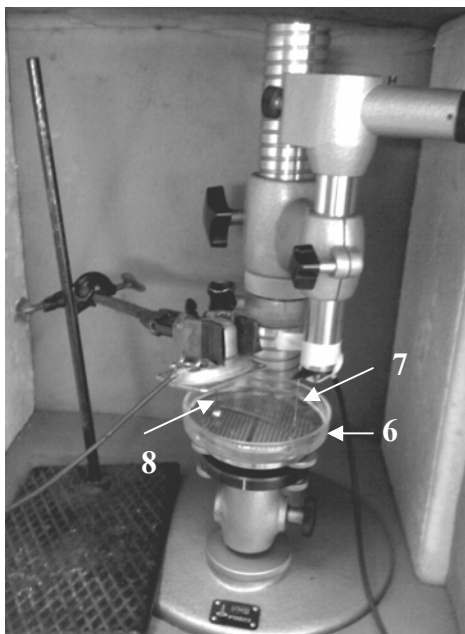


Рис. 2.10. Фрагмент установки, находящейся в звукоизолированной камере.

6 – экспериментальная ячейка, 7 – датчик, 8 – вибратор.

Эксперимент проводили следующим образом. Сначала исследовали гетерогенную систему вода/растворитель. В стеклянную цилиндрическую ячейку (\varnothing 9,7 см, высота стенки 1,5 см) помещали 20 мл дистиллированной воды. Горизонтальную часть стеклянной нити в начале опыта устанавливали на расстоянии 0,5 см от стенки ячейки так, чтобы ее нижняя часть прикоснулась к поверхности жидкости. Это достигали с помощью микрометрического винта и контролировали, с одной стороны, визуалью, с другой – по резкому снижению интенсивности собственных колебаний датчика, характерных для его свободного состояния в воздухе.

Затем вершину призматического виброэлемента устанавливали на поверхность раздела вода / воздух, т.е. до касания ребра с раствором. Измеряли расстояние между вибратором и датчиком, и на клеммы электродинамической головки подавали напряжение синусоидальной формы определенной частоты от генератора низкочастотных сигналов. Осторожно по стенке ячейки приливали 20 мл органического растворителя, т.е. формировали двухфаз-

ную систему. Затем камеру закрывали. Первоначально сигнал на выходе с селективного микровольтметра подавали на частотомер и, плавно изменяя частоту селективного микровольтметра, находили полезный сигнал, т.е. сигнал, частота которого равна частоте сигнала, задаваемого генератором. После этого на экране осциллографа определяли амплитуду сигнала. Затем изменяли расстояние между вибратором и датчиком (примерно на 10 мм) и вновь определяли амплитуду полезного сигнала. Эту процедуру повторяли 7-10 раз. Завершив измерение амплитуд сигнала при разной удаленности датчика от генератора, генератор низкочастотных сигналов переключали на другую частоту, и опыт повторяли заново.

При определении коэффициента затухания в процессе экстракции РЗЭ эксперимент проводили следующим образом. В ту же самую экспериментальную ячейку помещали водный раствор хлорида эрбия или хлорида празеодима. Затем на поверхность раздела водный раствор/воздух, как было описано ранее, устанавливали вибратор и датчик. Измеряли расстояние между ними и на клеммы электродинамической головки подавали напряжение синусоидальной формы определенной частоты от генератора низкочастотных сигналов. Осторожно приливали 20 мл раствора Д2ЭГФК в разбавителе и регистрировали момент контакта фаз. Через каждые 10 мин, по ранее описанной методике, определяли амплитуду сигнала на экране осциллографа. Эксперимент проводили в течение 60 мин. Затем опыт прекращали, систему из ячейки удаляли. Эксперимент на другой частоте и расстоянии ставили с новыми растворами.

Известно [88, 116 - 118], что коэффициент затухания связан с амплитудой колебаний уравнением

$$A = A_0 \cdot e^{-k \cdot h}.$$

Коэффициент затухания был найден по тангенсу угла наклона зависимости $\ln A = f(h)$, где A – амплитуда сигнала на экране осциллографа при расстоянии h от вибратора.

2.12. Определение межфазного натяжения на границе раздела жидкость/жидкость

Межфазное натяжение на границе раздела жидкость/жидкость оценивалось по правилу Антонова, т.е. как разность поверхностных натяжений на границах раздела жидкость/воздух. Для нахождения поверхностного натяжения использовали метод взвешивания капель [312].

Методика измерения поверхностного натяжения следующая: на конце трубки медленно формировали капли и собирали 10 падающих капель в колбу. Затем взвешивали колбу с раствором и определяли вес одной капли. Зная плотность жидкости, которую определяли пикнометрически [312], определяли объем капли V . Для определения поправочного коэффициента f рассчитывали $g/V^{1/3}$ и из таблицы [312] находили соответствующее значение величины f . С помощью выражения:

$$\sigma = \frac{m \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot f}$$

находили значение поверхностного натяжения.

Радиус капилляра (внутренний и внешний) измеряли с помощью катетометра В-630. Эксперименты повторялись не менее 5 раз. Расхождение между результатами параллельных опытов не превышало 5 %.

2.13. Межфазные образования их свойства и получение

2.13.1. Методика получения и извлечение межфазных образований

Образцы вещества межфазных образований получены следующим образом. Водный раствор соли РЗЭ с определенной концентрацией объемом 8 мл (или раствор Д2ЭГФК в тетрахлорметане) помещали в ячейку с площадью межфазной поверхности $6,07 \text{ см}^2$, и на границу раздела раствор / воздух устанавливали кольцо диаметром 0.3 см из платиновой проволоки ($\varnothing 0.1 \text{ см}$). Затем аккуратно по стенке ячейки приливали 2 мл раствора Д2ЭГФК в разбавителе (или водный раствор соли РЗЭ). Через заданные промежутки времени от нача-

ла опыта с межфазной поверхностью брали фрагмент межфазного образования путем извлечения платинового кольца из системы со скоростью ~ 0.5 см/с. Материал межфазных образований промывали водой и разбавителем. Отмытый и высушенный фрагмент переносили в бюкс.

Эксперименты по синтезу вещества межфазных образований в поле механических колебаний осуществляли по аналогичной методике, предварительно помещая на межфазную границу раствор/воздух вибратор № 3 в 5 мм от стенки ячейки. Колебания осуществляли на резонансной частоте.

2.13.2. Определение структуры и состава межфазных образований

Для определения структуры межфазных образований регистрировали их рентгенограммы на дифрактометре ДРОН-3 с CuK_α - излучением и графитовым монохроматором на отраженном пучке*. Средний размер кристаллитов (областей когерентного рассеивания) оценивали по уравнению Селякова-Шеррера

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta ,$$

где $K = 0,94$ – константа прибора, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ – длина волны рентгеновского излучения.

ИК - спектры образцов материала межфазных образований Ln(III) регистрировали ИК – Фурье спектрофотометром ФСМ – 1201. Высушенный материал межфазных образований растирали и прессовали в таблетку с бромидом калия**.

Рельеф поверхности*** высушенного материала межфазных образований был получен с помощью сканирующего зондового микроскопа SmartSPM™.

* Рентгенофазовый анализ и расшифровка рентгенограмм проводились в ОАО «НИАП – Катализатор» г. Новомосковск (проф. Е.З. Голосман и Е.А. Баевская).

** ИК-спектры зарегистрированы в межкафедральной лаборатории Новомосковского института РХТУ им. Д.И. Менделеева (Н.Н. Растегаева).

*** Регистрация рельефа поверхности образцов выполнена в фирме AIST-NT г. Зеленоград (М.А. Трусов).

2.13.3. Определение температуры плавления межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов

Материал межфазных образований был получен методом, описанным в разделе 2.13.1. В чистый сухой тонкостенный капилляр диаметром 1 мм и длиной 20 мм, изготовленный из термостойкого стекла и запаянный с одного конца, помещали сухое измельченное вещество межфазных образований слоем около 2 мм. Для смещения материала межфазных образований и уплотнения его проталкивали металлической иглой и несколько раз бросали в стеклянной трубке диаметром 10 мм и длиной 20 см, установленной вертикально на деревянной подставке. После этого верхний конец капилляра тщательно очищали от приставших частиц вещества и запаивали. Температуру плавления межфазных образований определяли по обычной методике [315].

2.13.4. Определение смачивающей способности и оптических свойств межфазных образований, извлеченных из переходного слоя экстракционной системы

Методика проведения эксперимента близка к методу получения пленок Ленгмюра-Блоджетт [245]. В стеклянную конусообразную ячейку с площадью поперечного сечения $6,07 \text{ см}^2$ (в месте положения межфазной границы) наливали 8 мл водного раствора соли РЗЭ (или раствор Д2ЭГФК в тетра-хлорметане) и осторожно по стенке ячейки приливали 2 мл раствора Д2ЭГФК в разбавителе (или водный раствор соли РЗЭ). Для извлечения вещества из межфазного слоя тонкую стеклянную пластинку* ($24 \times 16 \times 2 \text{ мм}$) узким торцом медленно погружали с постоянной скоростью ($\sim 1 \text{ мм/с}$) через слой верхней фазы и межфазную поверхность в водную фазу на глубину $\sim 7 \text{ мм}$. Выдерживали пластинку определенное время (5, 10 или 20 с) в неподвижном состоянии, а затем медленно извлекали ее из системы. Краевой угол смачивания определяли по стандартной методике, описанной в [310]. Для

* Межфазные образования наносили аналогичным образом на алюминиевый, медный, никромовый и платиновые провода, а также на хлопчатобумажную ткань и кожу.

этого на поверхность материала наносили капли бидистиллата равных объемов и с помощью катетометра измеряли диаметр (d) и высоту капли (h). Краевой угол смачивания (θ) рассчитывали по уравнению

$$\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}.$$

При 5 с контактировании стеклянной пластинки с ДМС краевой угол смачивания осциллирует во времени (рис. 2.11а), что указывает на неоднородность нанесенного покрытия, обусловленной различной адгезионной способностью синтезируемого материала. Промывка плёнки, нанесённой на поверхность стеклянной пластинки, разбавителем или водой приводит к более равномерной однородной поверхности (рис. 2.11б.)

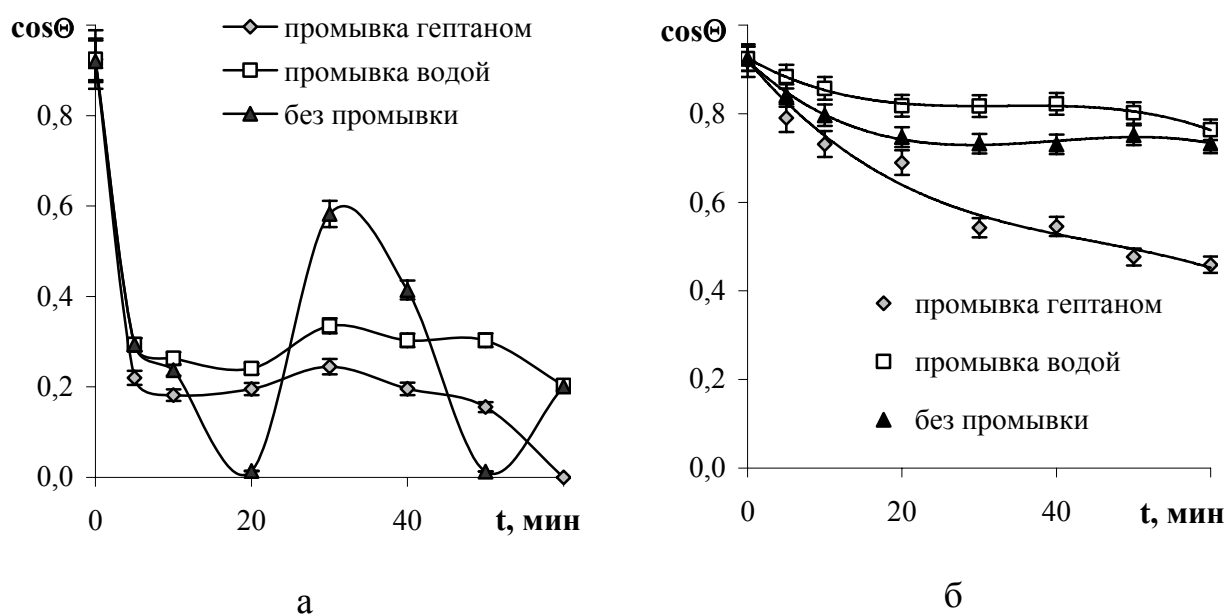


Рис. 2.11. Зависимость краевого угла смачивания от времени контакта фаз.

Система: 0,1 М EtCl₃ (а) или PrCl₃ (б) - H₂O / 0,05 М Д2ЭГФК – гептан.

Поэтому необходимо было подобрать оптимальное время промывки материала межфазных образований в воде и разбавителе. На рис. 2.12 представлена зависимость изменения краевого угла смачивания от времени промывки материала межфазных образований в воде и гептане. Промывка водой (рис. 2.12) приводит к повышению косинуса краевого угла смачивания от - 0,32 до - 0,30 (в диапазоне 0 – 30 мин), а гептаном – снижает косинус краевого угла

смачивания с - 0,32 до - 0,37 в том же диапазоне времени. Полученные данные показывают, что 30 мин достаточно для установления на поверхности материала квазиравновесия.

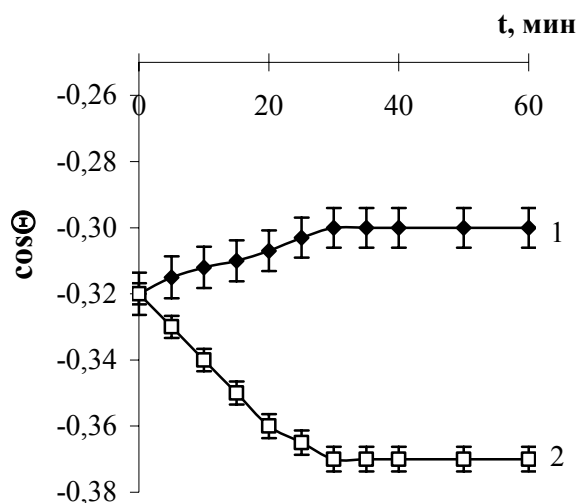


Рис. 2.12. Зависимость косинуса краевого угла смачивания от времени.

Межфазная пленка синтезирована из 0,1 М водного раствора ErCl_3 и 0,05 М раствора Д2ЭГФК в гептане. 1 – промывка водой, 2 – промывка гептаном.

Данные относятся к 50 мин извлечению пластинки из межфазной области.

Таким образом, извлеченное вещество, адгезированное на поверхности пластинки, отмывали сначала дистиллированной водой от механически захваченного водного раствора соли РЗЭ и затем органическим растворителем от механически захваченного раствора Д2ЭГФК и высушивали на воздухе в течение 30-ти минут.

Для определения оптических свойств материала межфазных образований по ранее описанной методике его наносили на стеклянную пластинку. Адгезированный на пластинке материал помещали в кюветодержатель фотоэлектроколориметра и измеряли оптическую плотность на длине волны 440 нм. В качестве сравнения использовали стеклянную пластинку без адгезированного материала межфазных образований.

Синтез вещества межфазных образований в поле механических колебаний резонансной частоты проводили с помощью вибратора № 3, расположенного в 5 мм от стенки ячейки на межфазной границе жидкость/жидкость.

Извлечение вещества межфазных образований осуществляли с противоположного конца от места установки вибратора.

2.13.5. Определение магнитной восприимчивости межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов

На рис. 2.13 представлена экспериментальная установка для определения магнитной восприимчивости межфазных образований (метод получения вещества межфазных образований описан в разделе 2.13.1).

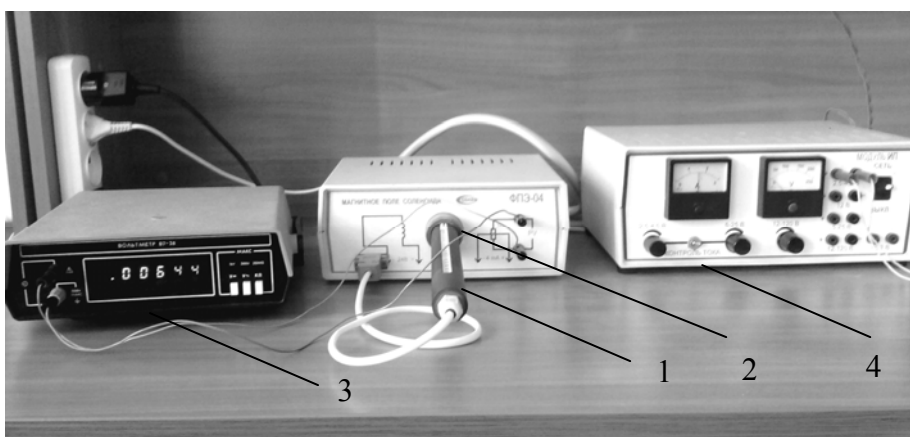


Рис. 2.13. Экспериментальная установка для определения магнитной восприимчивости материала.

Исследуемый образец материала межфазных образований, помещали в магнитное поле соленоида (2), изменяли индукцию магнитного поля в месте нахождения датчика Холла. Это приводило к изменению поперечной разности потенциалов (ЭДС) датчика Холла (1), которая измерялась с использованием высокоомного микровольтметра (3).

Калибровку установки проводили с помощью веществ с известной магнитной восприимчивостью.

Магнитную восприимчивость рассчитывали по уравнению

$$\sigma_x = \frac{\sigma_{эм} \cdot m_{эт} \cdot U_x}{U_{эм} \cdot m_x},$$

где $\sigma_{эт}$, $m_{эт}$, $U_{эт}$ – магнитная восприимчивости, масса и измеренная ЭДС датчика Холла эталонного образца (в нашем случае оксид эрбия с магнитной

восприимчивостью $+ 0,0739 \text{ см}^3/\text{моль}$), σ_x , m_x , U_x – соответствующие характеристики исследуемого образца.

2.13.6. Определение электропроводности межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов

Схема установки для определения электропроводности материала межфазных образований представлена на рис. 2.14. Извлеченный фрагмент материала межфазных образований (получен методом, описанным в разделе 2.13.1 без и при промывке водой и разбавителем) постоянного объема помещали на платиновые электроды диаметром 0,5 см, как показано на рис. 2.14, и с помощью кондуктометра «Эксперт-002» (2) измеряли электропроводность через каждые 10 с, регистрируя данные персональным компьютером (3). «Нерабочие» части электродов были заключены в тефлоновые трубки (5). Электроды с пробой материала находились в стеклянной ячейке (7), закрытой крышкой.

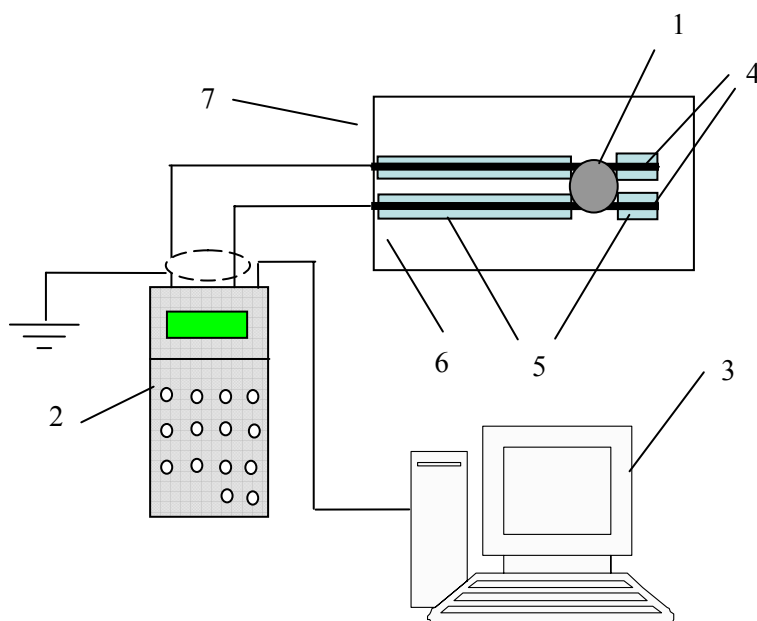


Рис. 2.14. Схема установки для определения электропроводности материала межфазных образований. 1 – проба анализируемого материала, 2 – кондуктометр, 3 – персональный компьютер, 4 – платиновые электроды, 5 – тефлоновые трубки, 6 – стеклянная пластина, 7 – стеклянная ячейка.

Для определения носителей тока проводили электролиз материала межфазных образований путем подключения электродов, помещенных на стеклян-

ную пластину, к источнику постоянного тока. Использовали электроды двух типов: цилиндрические нихромовые диаметром 2 мм, расположенные на расстоянии 5 мм друг от друга, и пластинчатые платиновые электроды 4×7 мм, лежащие на поверхности стеклянной пластины и расположенные на расстоянии 5 мм друг от друга. Стеклянную пластинку с электродами помещали в стеклянную ячейку, снабженную отводом для регистрации выделения газа. Электролиз проводили в течение 1 часа.

2.13.7. Определение поверхностно-активных свойств материала межфазных образований на границе раствор/воздух

Материал межфазных образований, полученный методом, описанным в разделе 2.13.1, растворяли в растворе Д2ЭГФК. Для определения поверхностного натяжения использовали метод максимального давления в пузырьке [310].

Величину предельной адсорбции находили по тангенсу угла наклона линейной зависимости $\Delta\sigma = f(\ln C)$, используя уравнение Шишковского

$$\sigma = \sigma_0 - A_\infty \cdot R \cdot T \cdot \ln(1 + K \cdot C).$$

Площадь молекулы в адсорбционном слое рассчитывали по выражению

$$S_0 = 1/(N_A \cdot A_\infty).$$

Эксперименты проводили при 20 °С.

2.13.8. Определение плотности межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов

Плотность исследуемого образца определяли следующим образом. В стеклянный капилляр с известной массой плотно набивали исследуемый материал. Качество уплотнения материала контролировалось визуально с помощью катетометра на отсутствие воздушных прослоек. На аналитических весах взвешивали капилляр с материалом. Затем с помощью катетометра измеряли внутренний диаметр капилляра (d) и высоту, которую занимал материал в капилляре (h). Рассчитывали объем материала в капилляре

$$V = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot h.$$

Зная объем, находили плотность материала $\rho = m/V$.

Использование стандартных методик при определении концентрации РЗЭ, рН-среды, реологических свойств жидкостей, краевого угла смачивания, температуры плавления и т.д., а также оригинальных установок, укомплектованных приборами промышленного производства с высокой точностью измерения, является достаточной для оценки ожидаемого эффекта.

3. КИНЕТИКА ЭКСТРАКЦИИ И НАКОПЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ РЗЭ В СИСТЕМАХ С Д2ЭГФК И ТБФ

3.1. Особенности кинетики экстракции в статичных системах

В разделе 1.1 были описаны основные закономерности механизма экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК и ТБФ. Принимая во внимание, что кинетика экстракции Ln(III) растворами Д2ЭГФК и ТБФ достаточно хорошо изучена, необходимо было воспроизвести опыты для последующего рассмотрения влияния механических колебаний на процесс извлечения РЗЭ.

Представленные на рис. 3.1 кинетические кривые процесса экстракции Er(III) показывают, что процесс может протекать по-разному. При низкой концентрации ErCl_3 в водной фазе в течение примерно 40 мин от начала опыта содержание в органической фазе Er(III) мало (рис. 3.1а).

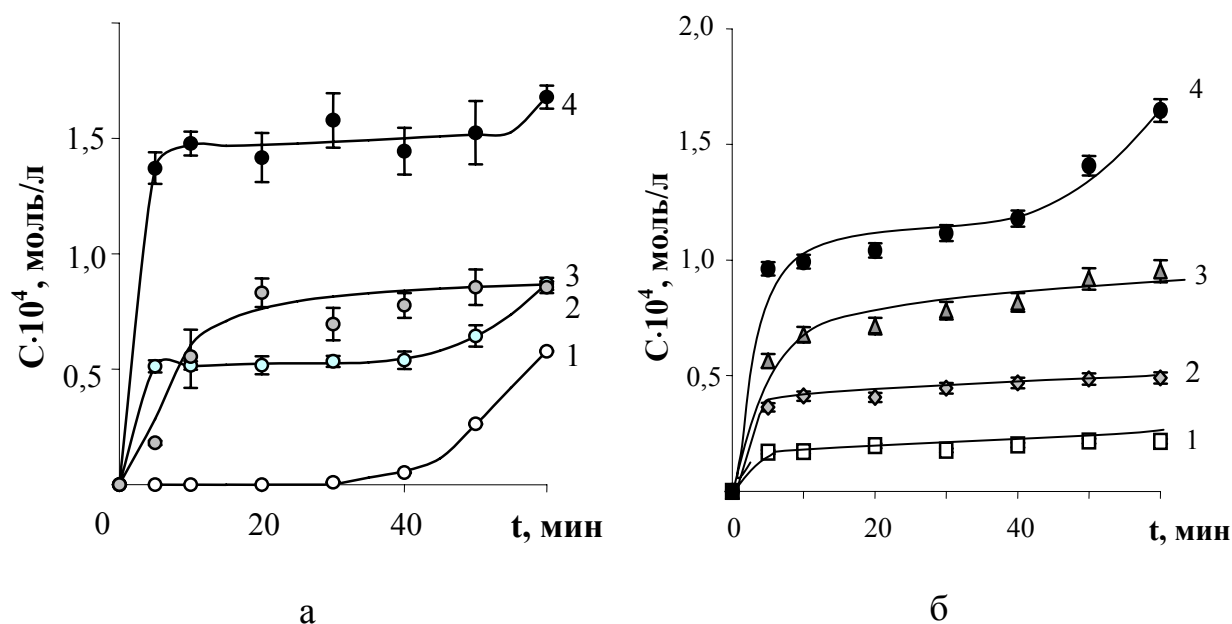


Рис. 3.1. Кинетические кривые экстракции Er(III) (а) и Pr(III) (б).

Система: $5 \cdot 10^{-3}$ М (1); 0,01 М (2); 0,03 М (3); 0,1 М (4) раствор соли РЗЭ; рН 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

Это связано с тем, что фронт реакции 1 (с. 12), а именно, образования ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, «уходит» достаточно далеко в водную фазу и возникающие частицы труднорастворимой соли LnA_3 образуют частицы новой фазы и обуславливают микрогетерогенность системы. Частицы

дисперсной фазы в этом случае седиментируют. Так как экстракция сопровождается СПК, то некоторая часть молекул этой соли всё же достигает межфазной поверхности, адсорбируется, частично переходя в экстракт. При более высоких концентрациях Ln(III) скорость экстракции в начале процесса велика, но быстро снижается почти до нуля и мало изменяется в течение достаточно длительного промежутка времени. Это указывает на противоположное влияние двух факторов: с одной стороны, СПК, ускоряющая процесс, с другой – структурообразование в ДМС, аккумулирующее некоторое количество Ln(III) и приводящее к возникновению структурно-механического барьера, тормозящего процесс.

При высокой начальной концентрации Д2ЭГФК в органической фазе скорость формирования структуры в ДМС высока. Вместе с тем, концентрация Ln(III) в экстракте возрастает (рис. 3.2), что легко объяснимо, если учесть возможность дальнейшей сольватации соли LnR_3 по реакции 2 и перехода сольвата в органическую фазу.

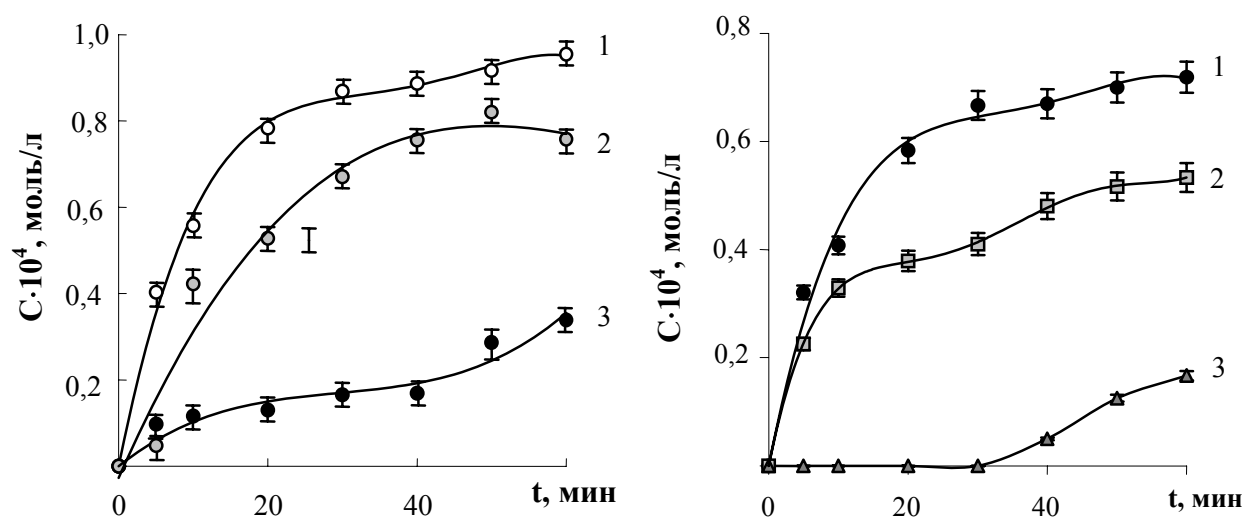


Рис. 3.2. Кинетические кривые экстракции Er(III) (а) и Pr(III) (б). Система: 0,05 М раствор соли РЗЭ; рН 5,3 / 0,05 М (1), 0,03 М (2) и 0,01 М (3) раствор Д2ЭГФК в гептане.

При рН среды, близкой к нейтральной, значительно большее количество Ln(III) переходит в органическую фазу (рис. 3.3). Формально это можно объяснить тем, что в подкисленных водных растворах диссоциация растворенной

органической кислоты подавлена и равновесие реакции (1) сдвигается в сторону исходных веществ.

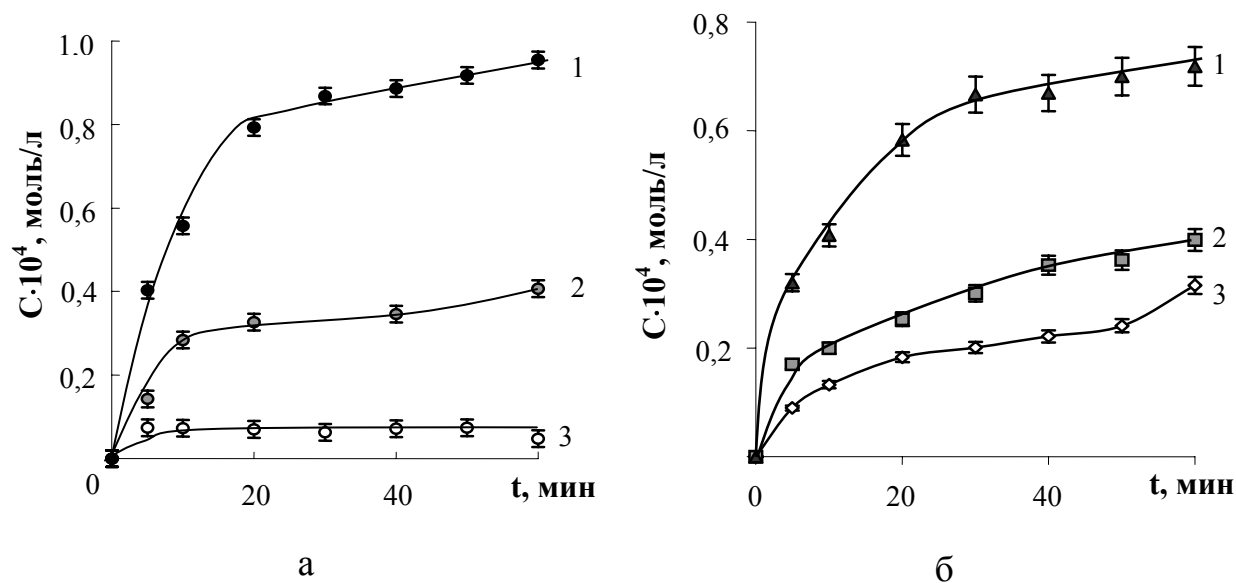


Рис. 3.3. Кинетические кривые экстракции Eu(III) (а) и Pr(III) (б). Система: 0,05 М раствор соли РЗЭ; рН 5,3 (1), 4,1 (2), 2,4 (3) / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

При использовании в качестве разбавителя Д2ЭГФК толуола или тетрахлорметана не наблюдается существенных отличий в кинетических кривых экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК в гептане. Влияние начальной концентрации извлекаемого элемента, экстракционного реагента и рН среды аналогично, что и в случае применения гептана.

Однако если разбавителем является тетрахлорметан, то содержание РЗЭ в органической фазе выше, чем в случае толуола и гептана (рис. 3.4), что обусловлено избыточным количеством Д2ЭГФК в системе. Избыток экстракционного реагента приводит к повышению содержания ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида в межфазном слое (реакция 1), его растворения и перехода в органическую фазу (реакция 2).

Зависимость скорости экстракции Ln(III) растворами Д2ЭГФК показывает, что при низких концентрациях РЗЭ (кривая 1, рис. 3.5) она осциллирует во времени, а при высоких концентрациях (кривая 2 рис. 3.5) она снижается во времени.

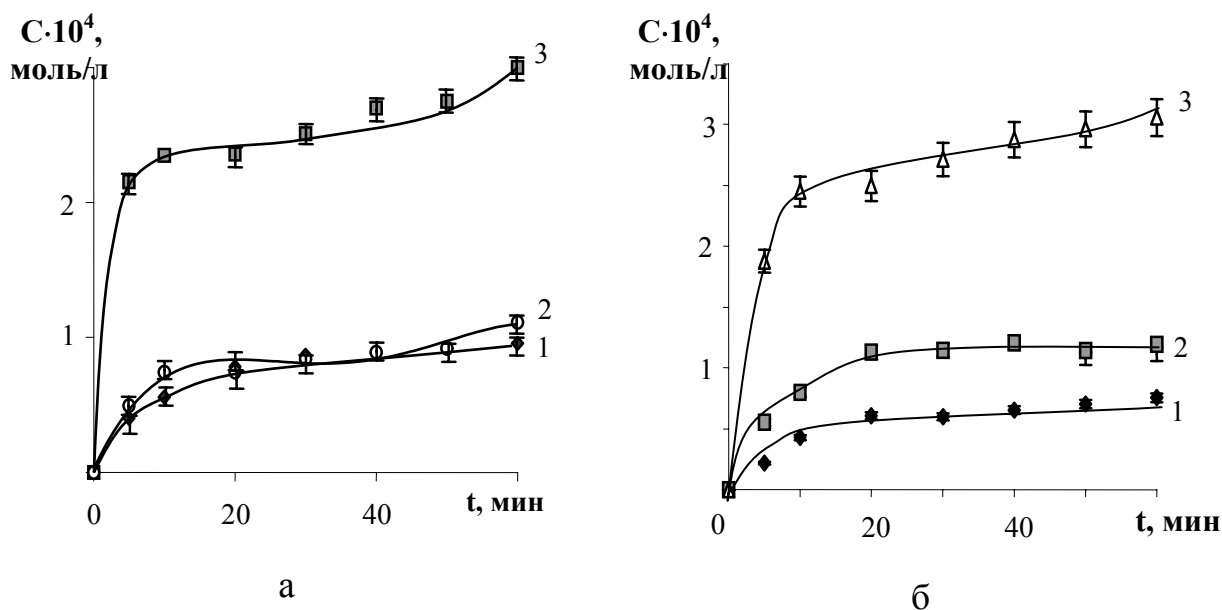


Рис. 3.4. Влияние природы разбавителя на кинетику экстракции 0,05 М раствора Er(III) (а) и Pr(III) (б) (рН 5,3) 0,05 М раствором Д2ЭГФК в гептане (1), толуоле (2) или тетрачлорметане (3).

Полученные зависимости указывают на конкурирующее влияние двух процессов: развитие в системе СПК, накопление РЗЭ в ДМС и структурообразование в нем. В начале процесса скорость образования достаточно высока и даже возрастает за счёт интенсифицирующего действия СПК (скорость экстракции РЗЭ увеличивается), но по мере накопления ди-(2-этилгексил)-фосфата лантаноида в межфазном слое и формирования структур, проницаемость его для молекул экстракционного реагента снижается (скорость экстракции уменьшается).

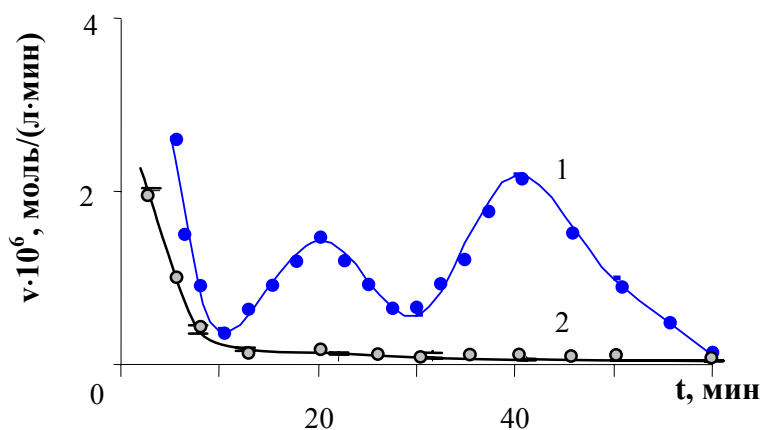


Рис. 3.5. Влияние начальной концентрации Er(III) на скорость его извлечения. Системе: 0,01 М (1) или 0,05 М (2) раствор Er(III) рН 5.3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

На величину скорости извлечения существенное влияние оказывает природа извлекаемого элемента (рис. 3.6), так как она определяет скорость накопления РЗЭ в ДМС и структурообразование в нем. В случае РЗЭ цериевой подгруппы скорость извлечения выше, чем для РЗЭ иттриевой подгруппы, что указывает на различие в структуре и свойствах формирующегося ДМС. Более подробно внимание этому явлению будет уделено в главе 5.

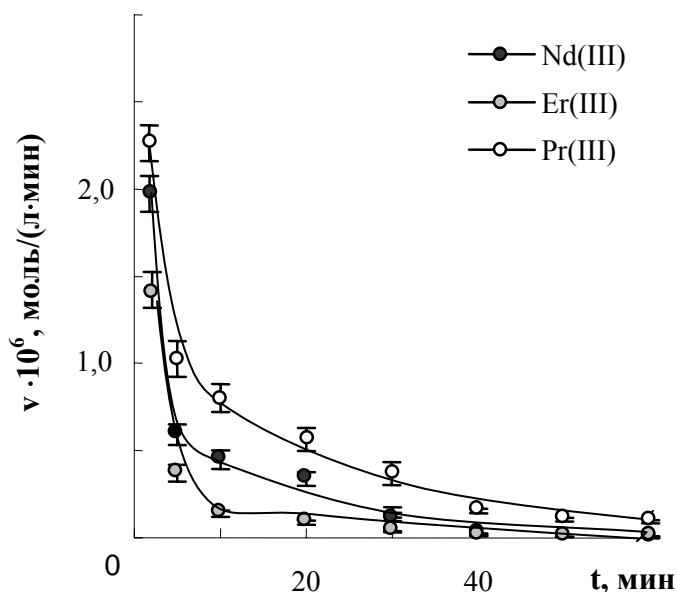


Рис. 3.6. Влияние природы РЗЭ на скорость извлечения. Исходная концентрация экстракционного реагента (Д2ЭГФК) – 0,05 М, исходная концентрация РЗЭ – 0,05 М, pH исходного водного раствора 5,3.

Аналогичные кинетические кривые были получены для процесса извлечения Nd(III), Ho(III) и Yb(III) растворами Д2ЭГФК.

Сольватный механизм экстракции РЗЭ растворами ТБФ приводит к более низкому накоплению Ln(III) в ДМС по сравнению с Д2ЭГФК. Замеченная особенность проявляется на кинетических кривых извлечения Ln(III) (рис. 3.7 - 3.9). А именно, в случае экстракции РЗЭ растворами ТБФ не наблюдается временного диапазона, при котором в органическую фазу практически не переходит РЗЭ, т.е. с течением времени содержание РЗЭ в органической фазе увеличивается.

Увеличение начальных концентраций ТБФ (рис. 3.7) и извлекаемого элемента (рис. 3.8), а также увеличение начальной кислотности водного рас-

твора Ln(III) (рис. 3.9) приводит к повышению содержания Ln(III) в органической фазе.

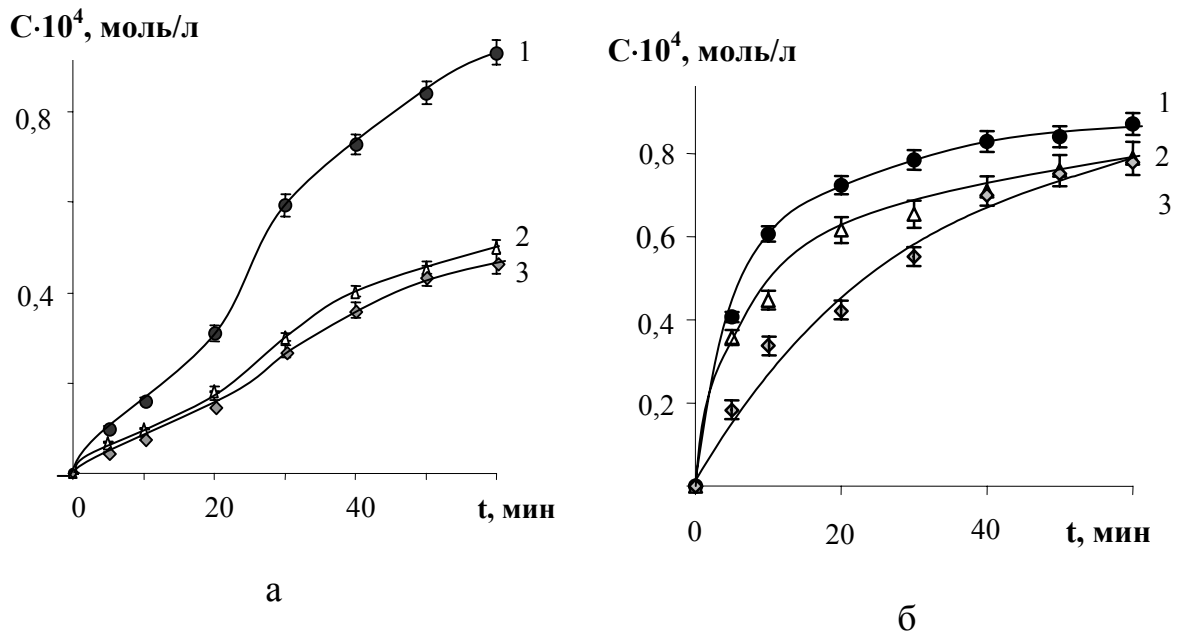


Рис. 3.7. Влияние начальной концентрации ТБФ на кинетику экстракции Er(III) (а) или Nd(III) (б). Система 0,05 М раствор соли Ln(III), pH 2,4 / 0,5 М (1); 0,2 М (2) или 0,1 М (3) раствором ТБФ в гептане.

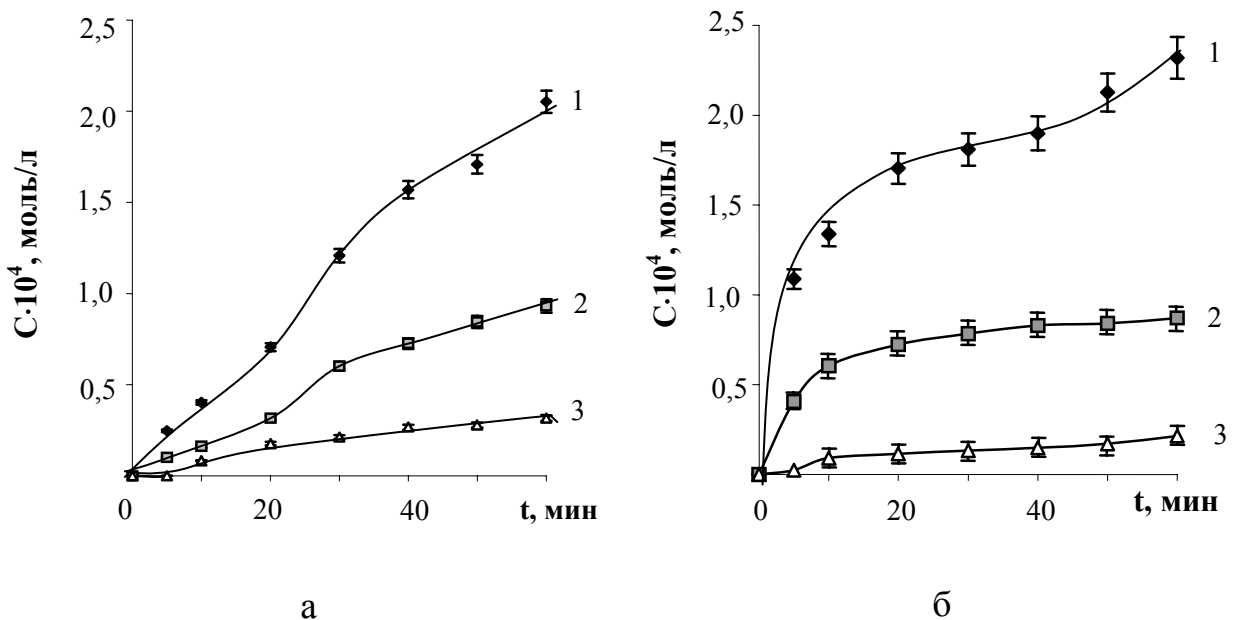


Рис. 3.8. Влияние начальной концентрации извлекаемого элемента на кинетику экстракции Er(III) (а) или Nd(III) (б). Система: 0,1 М (1); 0,05 М (2) и 0,01 М (3) раствор соли Ln(III), pH 2,4 / 0,5 М раствором ТБФ в гептане.

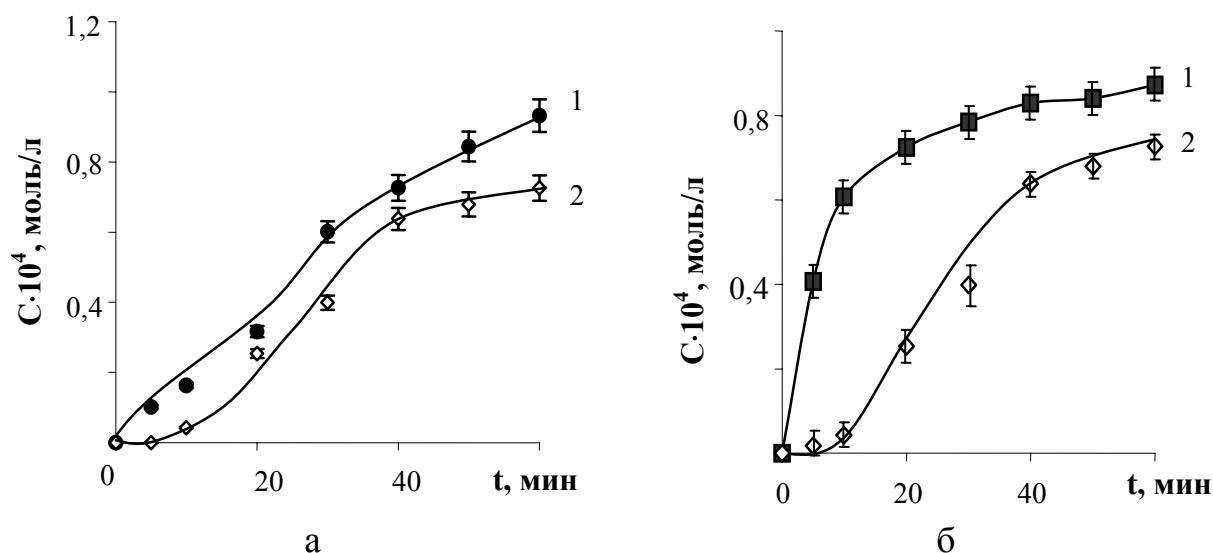


Рис. 3.9. Влияние рН исходного раствора соли Ln(III) на кинетику экстракции Er(III) (а) или Nd(III) (б). Система: 0,1 М (1); 0,05 М (2) и 0,01 М (3) раствор соли Ln(III), рН 2,4 (1); 4,1 (2) / 0,5 М раствором ТБФ в гептане.

Влияние природы разбавителя на кинетику экстракции РЗЭ растворами ТБФ определяется интенсивностью развития в системе СПК вследствие низкой скорости формирования структуры в межфазном слое. Положение кривых на рис. 3.10 коррелирует с величиной межфазного натяжения: $\sigma(\text{гептан} / \text{вода}) = 49,7 \text{ мН/м} > \sigma(\text{толуол} / \text{вода}) = 39,6 \text{ мН/м}$ при 20°C . Более низкое содержание РЗЭ в экстракте при использовании в качестве разбавителя ТБФ тетрахлорметана ($\sigma(\text{тетрахлорметан} / \text{вода}) = 45,8 \text{ мН/м}$) обусловлено более высокой вязкостью формирующегося ДМС вследствие избыточного количества экстрагента в системе.

Влияние природы экстрагента на скорость экстракции РЗЭ показано на рис. 3.11. Скорость экстракции Ln(III) во времени снижается. В течение первых 30 мин скорость экстракции Nd(III) раствором Д2ЭГФК выше, чем растворами ТБФ или *i*-ТБФ. В области более высоких времен скорость экстракции ТБФ становится максимальной. В начальные моменты времени в системе развивается СПК, интенсивность которой определяется градиентами межфазного натяжения и поверхностной активностью экстрагентов. С течением времени формируются межфазные слои разные по структуре. В случае использования ТБФ или *i*-ТБФ в качестве экстрагентов межфазный слой явля-

ется гелеобразным, а в случае применения Д2ЭГФК – прослеживаются участки с кристаллической и гелеобразной структурой. Это приводит к различной степени блокировки межфазной поверхности.

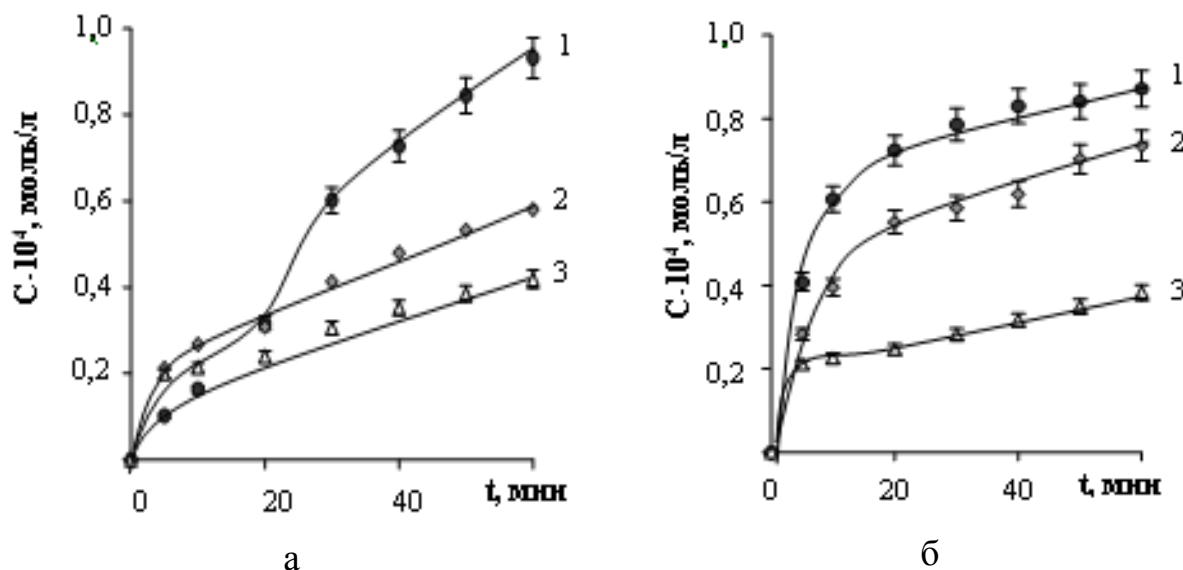


Рис. 3.10. Влияние природы разбавителя на кинетику экстракции Er(III) (а) или Nd(III) (б).

Система: 0,05 М раствор соли Ln(III), pH 2,4 / 0,5 М раствором ТБФ в гептане (1), толуоле (2) и тетрахлометане (3).

Скорость извлечения РЗЭ растворами триизобутилфосфата (*i*-ТБФ) ниже, чем скорость экстракции Er(III) растворами Д2ЭГФК или ТБФ, что связано с меньшей поверхностной активностью *i*-ТБФ и более низким накоплением РЗЭ в ДМС.

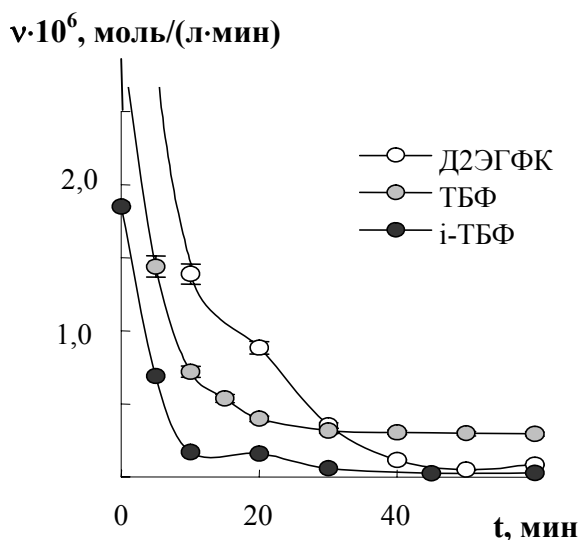


Рис. 3.11. Влияние природы экстрагента на скорость извлечения Er(III).

Система: 0,05 М раствор соли Ln(III), pH 2,4 / 0,05 М раствором экстрагента гептане.

Аналогичные кинетические кривые были получены для процесса экстракции Pr(III), Ho(III) и Yb(III) растворами ТБФ.

Для процесса извлечения 0,05 М раствора РЗЭ 0,05 М раствором Д2ЭГФК в гептане энергия активации составила $29,4 \pm 2$ кДж/моль* в исследуемом интервале температур $20 \div 35$ °С и повышение температуры на 10°С позволяет увеличить скорость экстракции в 1,38 раза. Увеличение температуры, как известно [319 - 321], оказывает влияние на протекание ряда процессов, а именно, скоростей химических реакций, массопереноса, адсорбции, десорбции и т.д.

Полученные значения энергии активации и температурного коэффициента указывают на протекание экстракции Ln(III) в переходном режиме.

Скорость гетерогенного процесса можно повысить, понижая толщину переходного слоя, что достигается изменением частоты вращения мешалок. Для изучаемых систем увеличение частоты вращения мешалок позволяет повысить скорость экстракции максимум в 2,0 раза (рис. 3.12).

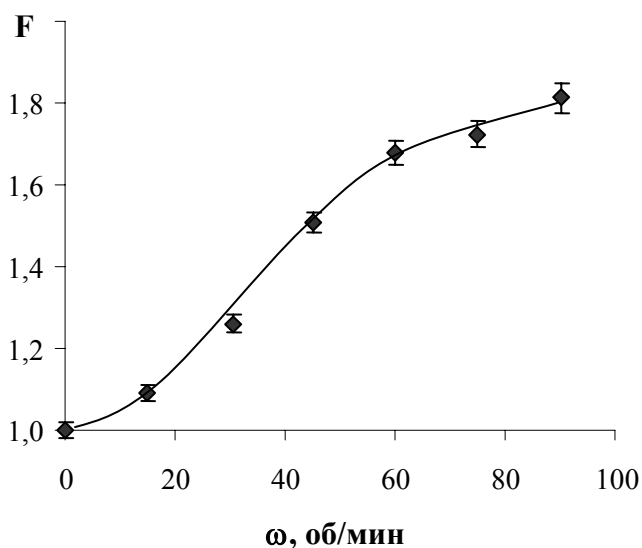


Рис. 3.12. Влияние частоты вращения мешалки (ω) на соотношение концентраций Er(III) в органической фазе при наличии и отсутствии перемешивания (F). Система 0,05 М раствор ErCl_3 (рН 5.3) 0,05 М раствором Д2ЭГФК в гептане. Ячейка конусообразной формы.

* В работе [322] определен диапазон энергий активации $7,5 \div 23$ кДж/моль при исследовании кинетики извлечения скандия из солянокислых растворов Д2ЭГФК в диффузионной ячейке с перемешиванием.

Найденные два параметра, а именно, повышение скорости процесса экстракции РЗЭ в 1,38 раза при повышении температуры на 10°C и в 2,0 раза при увеличении частоты перемешивания мешалки будут использоваться в дальнейшем для сравнения эффективности влияния механических колебаний на процесс извлечения лантаноидов.

Полученные в данном разделе экспериментальные данные по кинетике экстракции РЗЭ могут быть использованы для расчета некоторых величин, по предложенным далее математическим моделям.

3.1.1. Оценка величины константы равновесия гетерофазной реакции

При жидкостной экстракции протекают гетерофазные реакции, поскольку извлекаемый элемент в начале процесса находится в водной фазе, а экстракционный реагент, который при реакции с извлекаемым элементом образует экстрагируемое соединение, – в органической фазе. В отличие от гетерогенных реакций, локализованных на межфазной поверхности, гетерофазные реакции могут протекать не только на межфазной поверхности, но и в объеме фазы.

Реакция образования экстрагируемого соединения кинетически обратима и, если ее скорость не высока, она будет протекать в объеме водной фазы. Определение константы равновесия такой реакции проводится обычными методами и не вызывает каких-либо трудностей. Иное дело если скорость реакции образования экстрагируемого соединения высока, реакция не является гетерогенной, фронт реакции не «уходит» глубоко в фазу и реакция протекает в ДМС – области, протяженность которой зависит от условий эксперимента, природы извлекаемого элемента, экстракционного реагента и органического растворителя, используемого для приготовления органической фазы. Определение константы равновесия реакции образования экстрагируемого соединения в этом случае является не простой задачей, не нашедшей к настоящему времени решения.

Рассмотрим один из подходов, позволяющих выполнить оценку величины константы равновесия реакции *in situ*, величина которой полезна при

описании межфазного массообмена, осложненного быстрой обратимой реакцией в гетерогенной жидкостной системе.

Идея метода состоит в следующем. Если реакция образования экстрагируемого комплекса мгновенна, то на межфазной границе практически сразу же после приведения фаз в контакт должно устанавливаться равновесное состояние и процесс экстракции будет лимитироваться диффузией. Зная коэффициенты массоотдачи для каждого вещества – участника реакции (они находятся отдельно) и определив начальную скорость процесса, можно выполнить оценку величины константы равновесия, решая систему уравнений, описывающих этот процесс в рамках закона действующих масс и уравнений массопередачи.

Известно, что реакция 1 образования ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида является быстрой, протекает в ДМС, толщину которого в самом начале процесса считаемой так малой, что ею можно пренебречь.

Константа равновесия гетерофазной реакции выразится в виде

$$K = \frac{(x_3 \cdot x_4^3)}{(x_1 \cdot x_2^3)},$$

где x_1, x_2, x_3, x_4 – приграничные концентрации реагирующих веществ $\text{LnR}_3, \text{HA}, \text{LnA}_3, \text{HR}$, соответственно.

Перенос исходных веществ к зоне реакции и продуктов реакции в глубину фазы описываем четырьмя уравнениями вида

$$j_i = \beta_i \cdot \Delta c_i,$$

где Δc_i – разность концентраций i -го вещества в глубине фазы и на межфазной поверхности для исходных веществ (индексы 1, 2) и разность концентраций i -го вещества на межфазной поверхности и в глубине фазы для продуктов реакции (индексы 3, 4), β_i – коэффициент массоотдачи i -го вещества.

Полученная система уравнений позволяет рассчитать граничные концентрации каждого вещества – участника реакции – в начале процесса, оценить величину константы равновесия выше указанной реакции, рассчитать равновесные концентрации при завершении процесса экстракции.

В качестве примера в табл. 3.1 представлены полученные экспериментальные данные и результаты расчетов по системе $\text{PrCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{Д2ЭГФК} - \text{гептан}$.

Таблица 3.1.

Экспериментальные данные и результаты расчета

$C^0(\text{Д2ЭГФК}),$ моль/л	$C^0(\text{PrCl}_3),$ моль/л	рН	$V^0 \cdot 10^{9*},$ $\frac{\text{моль}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}$	Рассчитано при			
				$\beta_i = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$		$\beta_i = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$	
				$j_i \cdot 10^9,$ моль/(см ² ·с)	K_{eff}	$j_i \cdot 10^9,$ моль/(см ² ·с)	K_{eff}
0,01	0,01	5	1,30	1,7	1,650	1,3	1,657
0,05	0,05	5	16,90	8,7	1,660	6,5	1,660
0,03	0,01	5	3,77	3,3	0,250	2,5	0,250
0,05	0,01	5	4,60	4,2	0,105	3,2	0,104
0,05	0,01	4	1,70	4,1	0,104	3,1	0,104

Анализ результатов расчетов показывает, что:

- только при равных значениях коэффициентов массоотдачи всех веществ и равенстве объемов фаз концентрации всех реагирующих веществ в приграничных слоях принимают значения такие же, как и при достижении равновесия в системе,
- одновременное и одинаковое изменение коэффициентов массоотдачи не приводит к изменению эффективной константы равновесия гетерофазной реакции, но изменяет концентрационную зависимость локальной скорости процесса,
- изменение эффективной константы равновесия указывает на квазиравновесность в динамическом межфазном слое, что вполне согласуется с физической картиной этого сложного процесса.

* V^0 – локальная скорость процесса. Удельная межфазная поверхность в условиях экспериментов $0,75 \text{ см}^{-1}$.

3.1.2. Определение закона роста межфазного слоя в экстракционных системах

На основании опытных данных по содержанию экстрагируемого соединения в органической фазе можно установить закон роста межфазного слоя в период его развития.

Рассмотрим статичную систему, состоящую из водного раствора объемом V_1 , содержащего соль извлекаемого элемента с начальной концентрацией C_1^0 , и органического раствора объемом V_2 , содержащего в избытке экстракционный реагент. Допустим, что стадия возникновения межфазного слоя уже прошла, однако толщина межфазного слоя так мала, что ею можно пренебречь. Поскольку на этой стадии процесс формирования межфазного слоя протекает одновременно с переносом экстрагируемого соединения в органическую фазу, то за прошедшее время t_0 от момента приведения фаз в контакт, в органической фазе уже появился извлекаемый элемент с концентрацией C_2^0 . Так как реакция образования экстрагируемого соединения протекает в водной фазе, но непосредственно вблизи межфазного слоя, то для того, чтобы она произошла, экстракционный реагент должен продиффундировать через межфазный слой в зону реакции. Коэффициент диффузии D экстракционного реагента считаем величиной постоянной; а величину межфазной поверхности S – неизменной. Плотность материала межфазного слоя ρ примем также величиной постоянной.

Для любого момента времени будет выполняться закон сохранения массы, согласно которому

$$V_1 \cdot C_1^0 = V_1 \cdot C_1 + V_2 \cdot C_2 + S \cdot \rho \cdot l,$$

где l – толщина межфазной пленки.

Возникновение межфазного слоя в этой системе подобно в какой-то мере формированию оксидной пленки на поверхности металла, для которого установлено, что скорость роста пленки обратно пропорциональна корню квадратному из времени t [323]. Следовательно,

$$l = a \cdot \sqrt{t},$$

где a – коэффициент пропорциональности, зависящий от скорости реакции и скорости диффузии экстракционного реагента. Накопление извлекаемого элемента в органической фазе описывается уравнением

$$V \cdot dC_2 = \frac{D \cdot S}{l} \cdot (C_2 - C_1) \cdot dt,$$

которое, с учетом предыдущих уравнений, может быть преобразовано к виду

$$\dot{C}_2 = A_1/\sqrt{t} - A_2 \cdot C_2/\sqrt{t} - A_3,$$

где

$$A_1 = D \cdot S \cdot C_1^0 / (a \cdot V_2); \quad A_2 = 2 \cdot D \cdot S \cdot (1 + V_2/V_1) / (a \cdot V_2); \quad A_3 = D \cdot S^2 \cdot \rho / (V_1 V_2).$$

Решение неоднородного дифференциального уравнения выполнено методом Лагранжа; оно имеет вид:

$$C_2 = P + (C_2^0 - P) \cdot \exp[A_2 \cdot (\sqrt{t_0} - \sqrt{t})],$$

где $P = 2 \cdot A_1 / A_2 - 2 \cdot A_3 / A_2^2$.

Расчеты показывают, что полученное уравнение правильно отражает влияние параметров. В частности, уменьшение коэффициента диффузии экстракционного реагента в межфазной пленке, как и следовало ожидать, приводит к меньшей скорости накопления экстрагируемого вещества в органической фазе (рис. 3.13).

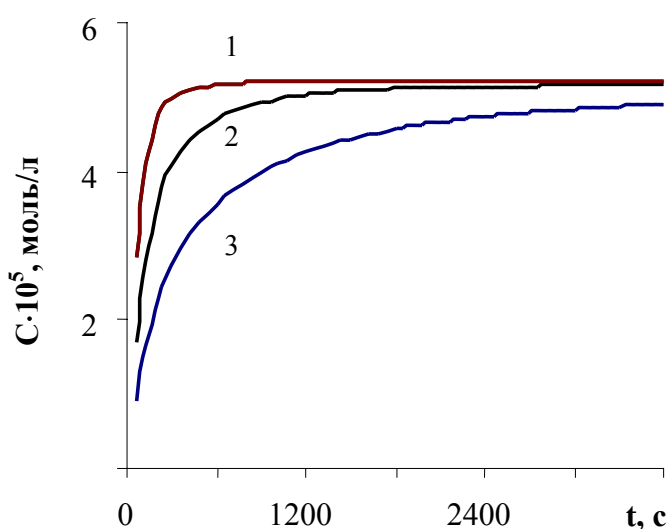


Рис. 3.13. Влияние величины коэффициента диффузии экстракционного реагента в межфазной пленке на количество вещества, перешедшего в органическую фазу.

Расчет при значении $D \cdot 10^5$, $\text{см}^2/\text{с}$: 1,2 (1); 0,6 (2); 0,3 (3)

Увеличение константы «а» приводит к такому же эффекту, т.е. к меньшему количеству извлеченного в органическую фазу вещества при заданном времени. Сопоставление результатов расчетов с опытными данными (система EtCl_3 – вода/ ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, гептан) показывает, что при времени контакта фаз от 5 до 40 мин рост межфазной пленки протекает по «корневому закону» (рис. 3.14).

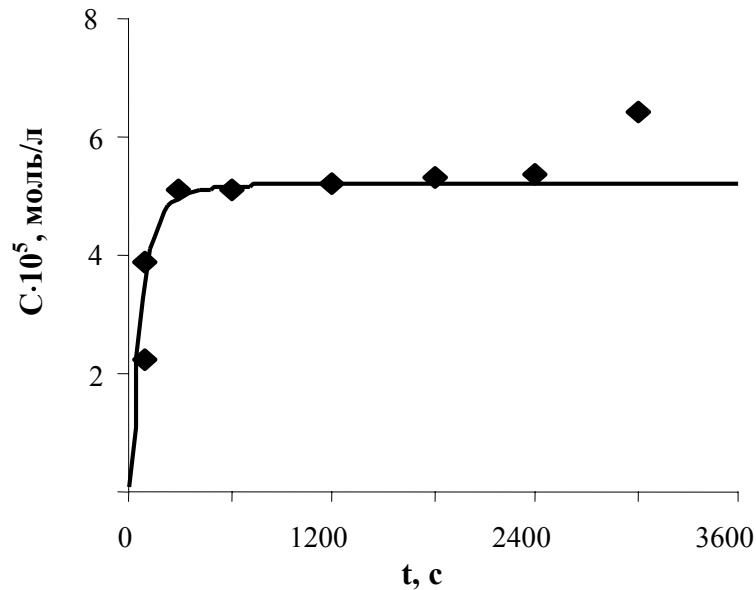


Рис. 3.14. Сопоставление результатов расчета (сплошная линия) и опытных данных (точки). Расчет при значениях констант: $D = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$; $S = 10 \text{ см}^2$; $C_1^0 = 0,63 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{см}^3$, $V_1 = V_2 = 10 \text{ см}^3$, $t_0 = 20 \text{ с}$, $C_2^0 = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль}/\text{см}^3$, $\rho = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{см}^3$, $a = 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}/\text{с}^{1/2}$

При меньшем времени искажение вносит спонтанная поверхностная конвекция, угасающая к нижней границе указанного временного диапазона, а при $t > 50$ мин – растворение пленки, не учитываемое в данной модели.

Таким образом, на основе рассмотренной модели установлен закон роста межфазного слоя и временной диапазон, при котором он выполняется.

3.1.3. Растворение межфазной взвеси, образующейся при экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК

При жидкостной экстракции лантаноидов растворами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в неполярном растворителе вначале образуется нерастворимая в водной фазе средняя соль ди-(2-этилгексил)фосфата ланта-

ноида, способная к дальнейшему растворению в органической фазе в результате взаимодействия со свободным экстракционным реагентом и получению кислой соли. Микроскопические наблюдения за статичной двухфазной системой, помещенной в ячейку, показали, что в определенных условиях в органической фазе возникает циркуляционное движение жидкости, инициируемое эффектом Марангони. Спустя некоторое время после начала опыта возникает одна большая циркуляционная ячейка, когда жидкость движется вдоль межфазной поверхности, затем – вдоль стенки кюветы вверх, далее – вдоль границы органической фазы с воздухом, наконец, вниз – вдоль другой стенки кюветы и т.д. В результате этих наблюдений появилась гипотеза относительно механизма растворения взвеси, образующей пленку, разделяющую водную и органическую фазы и, следовательно, механизма экстракции.

Предполагается, что реакция растворения быстра и процесс лимитируется диффузией. Концентрация кислой соли в непосредственной близости у поверхности взвеси равна концентрации насыщенного раствора при данной температуре и величина неизменная в течение всего времени наблюдения за процессом.

Обычно для подтверждения достоверности результатов математического моделирования их сопоставляют с результатами натуральных экспериментов. Однако в данном случае достаточно «прозрачная» физическая картина процесса, а, следовательно, и возможность строгого математического описания, позволяет решить обратную задачу.

Расположим ячейку с двухфазной системой так, что ось x ($x = X/h$) начинается в месте контакта набегающей жидкости с пленкой и проходит слева – направо вдоль ее верхней поверхности. Ось y ($y = Y/h$) направлена вертикально, проходит через точку $x = 0$. При $y > 0$ находится органическая фаза, а при $y < 0$ – пленка и водная фаза. Математическое описание процесса включает уравнение конвективной диффузии с параболическим профилем скоростей движущейся жидкости. Граничные условия отражают непроницаемость верхней границы, неизменность концентрации на верхней поверхности плен-

ки. Решение сформулированной задачи в приближении диффузионного пограничного слоя хорошо известно [87]. Интегральный поток (m) кислой соли в глубину органической фазы можно записать в виде

$$m = 1.02 \cdot Pe^{\frac{1}{3}} \cdot x^{\frac{2}{3}},$$

где Pe – число Пекле, определяемое выражением $Pe = h \cdot u_m / D$, x – безразмерная координата, h – толщина движущейся жидкости, D – коэффициент молекулярной диффузии, u_m – максимальная скорость в параболическом распределении скоростей движущейся жидкости.

Выбирая условия эксперимента так, чтобы u_m , h , D оставались практически неизменными, можно ожидать выполнения линейной зависимости $m = f(t^{2/3})$, где t – продолжительность эксперимента.

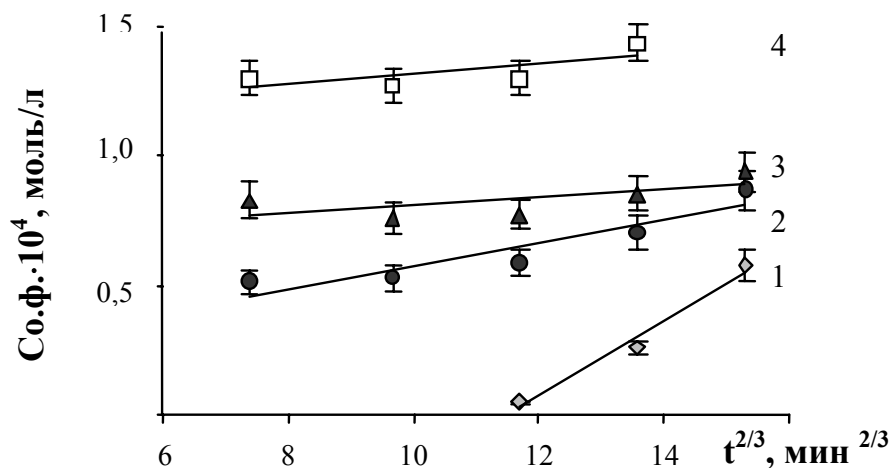


Рис. 3.15. Зависимость концентрации Er(III) в органической фазе от времени в степени 2/3.

Система: водный раствор хлорида эрбия с концентрацией, М: 0,005 (1), 0,01 (2), 0,03 (3) или 0,05 (4); pH 5 – 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане

Представленные на рис. 3.15 зависимости свидетельствуют о линейности указанной зависимости в диапазоне времен 20 – 60 мин от начала опыта. При меньших временах процесс искажается неупорядоченной межфазной конвекцией, а в случае более высоких времен движение жидкости уже не наблюдается. При низких концентрациях Er(III) процесс осложняется седиментацией образующейся средней соли

Сформулированная выше гипотеза относительно механизма процесса выполняется в определенных пределах, когда возникает и сохраняется упорядоченное циркуляционное движение жидкости в органической фазе.

Таким образом, на основании полученных кинетических данных удалось определить константу равновесия гетерофазной реакции, установить закон роста межфазного слоя и кинетические закономерности растворения межфазной взвеси.

3.2. Кинетика накопления некоторых РЗЭ в ДМС в системах с Д2ЭГФК и ТБФ в статичной системе

Критерием возникновения пленок в динамическом межфазном слое экстракционных систем является нелинейность зависимости $-\ln(1-I)$ как функции времени процесса ($I = C/C^*$, где C , C^* – текущая и равновесная концентрации извлекаемого элемента в органической фазе) [175]. Полученные зависимости (рис. 3.16 – 3.18) подтверждают протекание процесса формирования структуры в ДМС, а различный ход кривых указывает на различие в кинетике формирования структуры в ДМС редкоземельных элементов иттриевой и цериевой подгрупп.

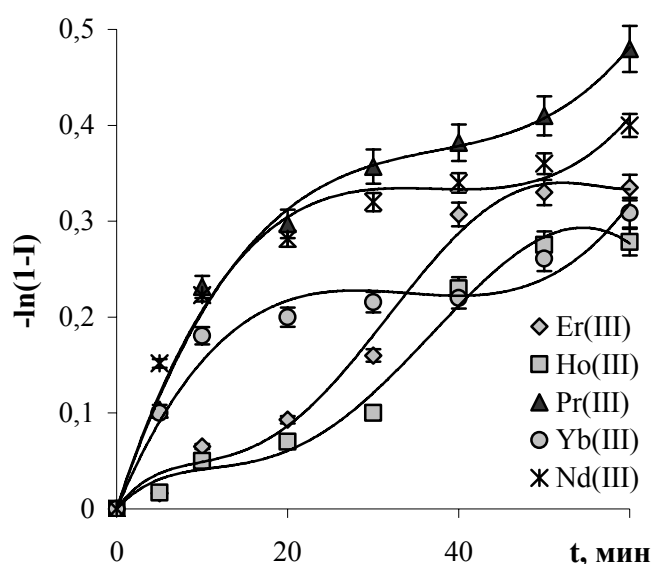


Рис. 3.16. Влияние природы извлекаемого элемента на процесс экстракции Ln(III).

Водная фаза: 0.05 М раствора соли Ln(III); pH 5.3.

Органическая фаза – 0.05 М Д2ЭГФК в гептане.

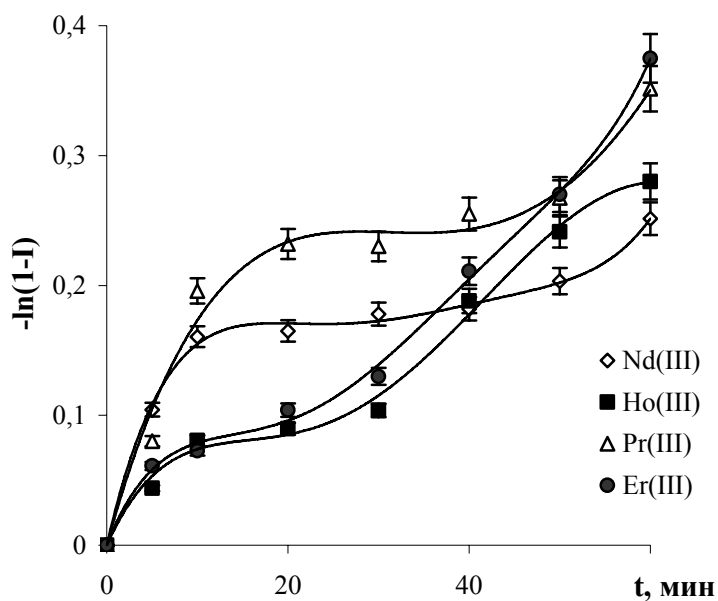


Рис. 3.17. Влияние природы извлекаемого элемента на процесс экстракции Ln(III).

Водная фаза: 0.05 М раствора соли Ln(III); pH 5.3.

Органическая фаза – 0.05 М Д2ЭГФК в толуоле.

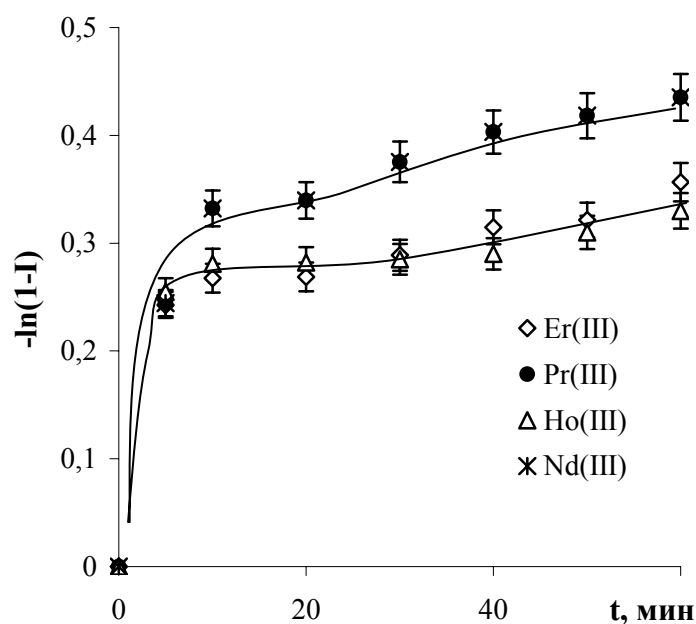


Рис. 3.18. Влияние природы извлекаемого элемента на процесс экстракции Ln(III).

Водная фаза: 0.05 М раствора соли Ln(III); pH 5.3.

Органическая фаза – 0.05 М Д2ЭГФК в тетрахлорметане.

Процесс экстракции Ln(III) растворами Д2ЭГФК, сопровождающийся межфазными явлениями, достаточно сложен и не поддается строгому мате-

матическому описанию. Однако, полагая, что скорость определяющей стадией процесса является диффузия средней соли лантаноида с Д2ЭГФК в межфазной пленке и прилегающих слоях органической фазы (в виде сольвата), можно рассмотреть задачу и получить решение для количества извлеченного элемента. Считая также, что концентрация экстракционного реагента много больше концентрации соли извлекаемого элемента, образование пленки является результатом накопления в динамическом межфазном слое труднорастворимого ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида (LnR_3), скорость образования которого высока, также высока и скорость образования сольвата. Запишем задачу в виде

$$\begin{aligned} \dot{C}_{1t}(x,t) &= D_1 \cdot C_{1xx} \quad t > 0, \quad 0 < x < \delta(t) \\ \dot{C}_{2t}(x,t) &= D_2 \cdot C_{2xx} \quad t > 0, \quad \delta(t) < x < \infty \\ C_1(0,t) &= C_0, \quad C_2(x,0) = 0, \quad C_1(\delta,t) = C_2(\delta,t) = C_n \\ &- D_1 \cdot dC_1/dx + D_2 \cdot dC_2/dx = (\rho/M) \cdot d\delta/dt, \end{aligned}$$

где C_1 , C_2 и C_n – концентрация средней соли, сольвата и насыщенного раствора средней соли соответственно, D_1 , D_2 – их коэффициенты диффузии, $\delta(t)$ - толщина межфазной пленки, ρ , M – плотность и средняя молярная масса материала пленки.

В такой постановке сформулированная задача близка к задаче Стефана о промерзании грунта, методы решения которой хорошо известны [87]. Выражение для потока сольвата в органическую фазу запишем в виде

$$j(t) = \frac{C_n \cdot \sqrt{D_2}}{\operatorname{erf}\left(\frac{\beta}{2\sqrt{D_1}}\right)} \cdot e^{-\frac{\beta^2}{4D_1}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot t}},$$

где β - корень уравнения

$$a_1\beta^3 + a_2\beta^2 + a_3\beta + a_4 = 0,$$

где $a_1 = \alpha/(2\sqrt{\pi \cdot D_1 \cdot D_2})$, $a_2 = -\alpha/(2\sqrt{D_1})$, $a_3 = (C_n - C_0)\sqrt{D_1}/(\sqrt{\pi \cdot D_2}) + (C_n \cdot \sqrt{D_2})/(\sqrt{\pi \cdot D_1})$, $a_4 = -(C_n - C_0)\sqrt{D_1}$, $\alpha = \rho/M$.

Задаваясь значениями констант, нетрудно рассчитать зависимость $-\ln(1 - I)$ как функцию времени процесса. Характерный вид зависимости представлен на рис. 3.19.

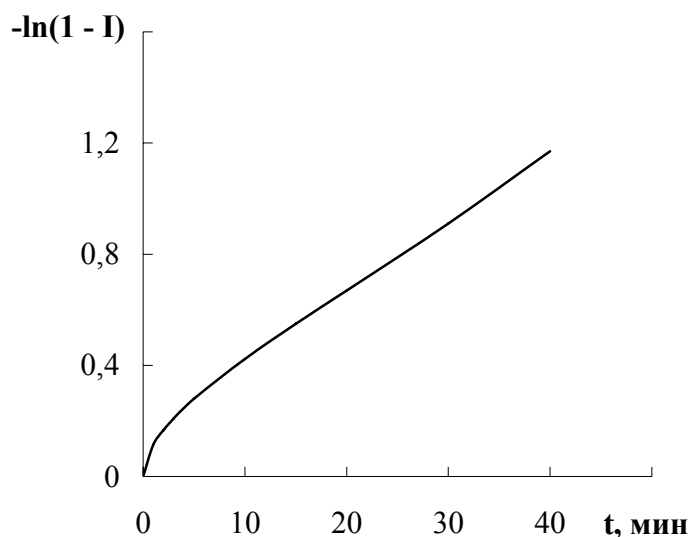


Рис. 3.19. Зависимость $-\ln(1-I)$ от времени. Расчет при значениях констант: $C^0 = 0.1$ М; $C_n = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $D_1 = 5 \cdot 10^{-7}$ см²/с; $D_2 = 1 \cdot 10^{-5}$ см²/с; $M = 370$; $\rho = 2$ г/см³

Поскольку рассмотренная модель весьма далека от реального процесса, то указанная зависимость лишь качественно отражает наблюдаемое в экспериментах. Тем не менее, она подтверждает корневой закон роста пленки в период ее формирования.

Образование нерастворимых солей обуславливает накопление Ln(III) в ДМС, если концентрация извлекаемого элемента превышает $\sim 0,01$ моль/л, а концентрация Д2ЭГФК заключена в пределах от 0,01 до 0,05 М. При более низких концентрациях Ln(III) в исходной водной фазе значительное количество молекул нерастворимых солей образуется в водной фазе вне области действия поверхностных сил, формируя частицы, которые седиментируют. Оставшаяся часть молекул нерастворимых солей остается в ДМС, однако ввиду их малого количества вначале они не обнаруживаются указанным аналитическим методом. В этом случае накопление Ln(III) в ДМС становится наблюдаемым примерно через 40 мин от начала опыта.

Кинетические кривые накопления Ln(III) в ДМС, как правило, характеризуются наличием участка, когда накопление Ln(III) остается величиной постоянной (рис. 3.20 – 3.23).

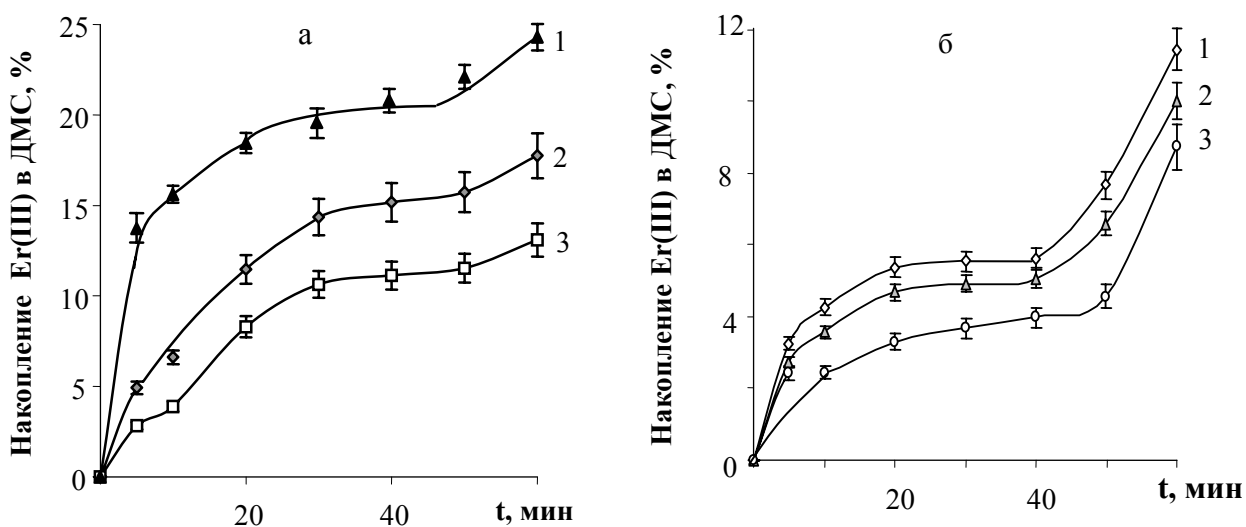


Рис. 3.20. Влияние концентрации Д2ЭГФК (М) на процесс накопления Er(III) в ДМС экстракционной системы. Водная фаза: 0,05 М ErCl₃; pH 5,3. Растворитель: гептан (а), толуол (б). Начальная концентрация Д2ЭГФК в гептане (М): 0,01 (1); 0,03 (2); 0,05 (3).

Продолжительность этого участка и его положение на кинетической кривой накопления Ln(III) зависит от многих факторов. Количество Ln(III), аккумулирующегося в ДМС, зависит от этих же факторов. Это, прежде всего, природа разбавителя. В системах с гептаном при экстракции Er(III) из хлоридного раствора накопление выше (рис. 3.20а), чем в системе с толуолом (рис. 3.19б), являющимся более полярным соединением (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Физико-химические свойства растворителей (при 20⁰С) [324]

раствори- тель	вязкость $\eta \cdot 10^3$, Па·с	плотность $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	диэлектрическая проницаемость ϵ	поверхностное натяжение $\sigma \cdot 10^3$, Н/м
гептан	0,414	0,684	1,85	20,86
толуол	0,584	0,867	2,30	28,53
тетрахлор- метан	0,969	1,594	2,24	25,68

В системах с гептаном накопление происходит быстро (рис. 3.20а). Участок с постоянным значением накопления Ln(III) в ДМС непродолжителен, часто слабо выражен (рис. 3.20а) и наблюдается почти в самом начале опыта (~ 5-7 мин). В системах с толуолом (рис. 3.20б) участок с постоянным значением накопления хорошо выражен, продолжителен (15 ÷ 40 мин) и в меньшей степени зависит от концентрации экстракционного реагента. Увеличение концентрации Д2ЭГФК в исходном органическом растворе при прочих равных условиях приводит к снижению накопления Ln(III) в ДМС (рис. 3.21).

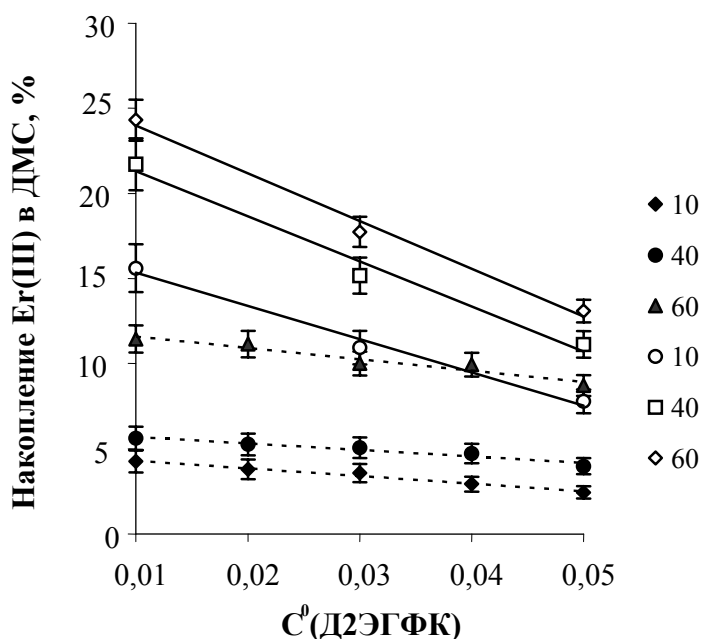


Рис. 3.21. Влияние концентрации Д2ЭГФК (М) на процесс накопления Er(III) в ДМС экстракционной системы при разном времени от начала опыта.

Водная фаза: 0,05 М ErCl_3 ; рН 5,3. Растворитель: толуол (пунктирная линия), гептан (сплошная линия). Цифры при маркерах указывают время (мин) от начала опыта.

Кинетика накопления Ho(III) в ДМС при контакте водного раствора соли Ho(III) с раствором Д2ЭГФК в гептане несколько отличается от системы с Er(III) . Накопление Ho(III) в ДМС (рис. 3.22) протекает медленнее, участок с постоянным значением накопления достаточно продолжителен, но к 60 минутам в ДМС накапливается примерно такое же количество Ln(III) , как и в случае системы с Er(III) (рис. 3.20а). Накопление Ho(III) в ДМС в системе с толуолом (рис. 3.21б) мало отличается от накопления в системе с Er(III) (рис. 3.20б).

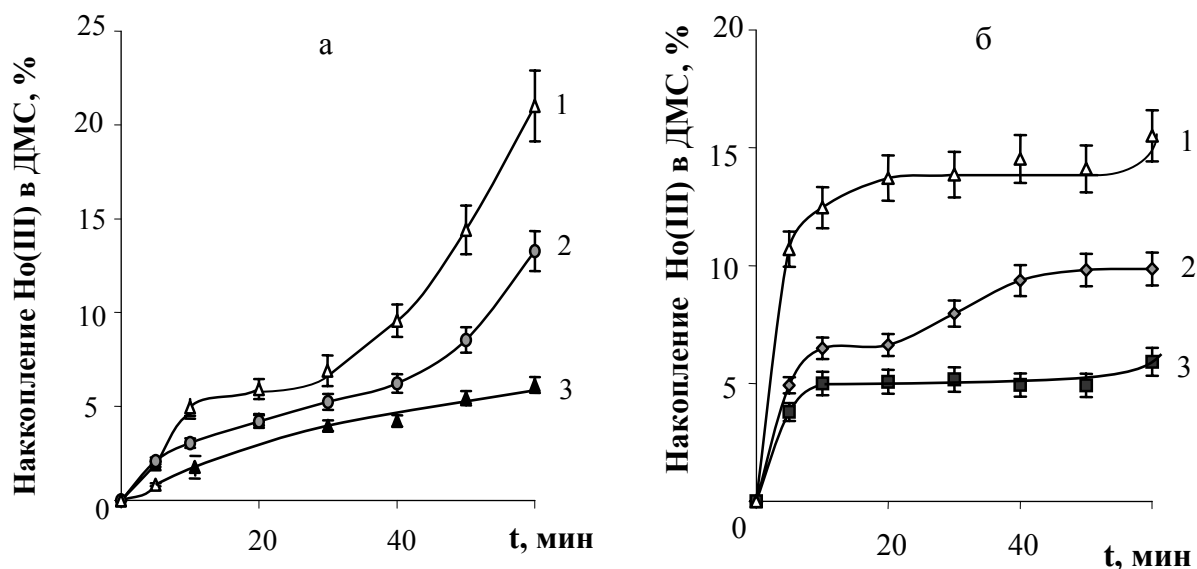


Рис. 3.22. Влияние концентрации Д2ЭГФК (М) на процесс накопления Ho(III) в ДМС экстракционной системы. Водная фаза: 0,01 М Ho(NO₃)₃; pH 5,3. Растворитель: гептан (а), толуол (б). Начальная концентрация Д2ЭГФК в гептане (М): 0,01 (1); 0,03 (2); 0,05 (3).

Другим существенным фактором, влияющим на накопление Ln(III) в ДМС, является природа лантаноида. В случае РЗЭ цериевой подгруппы (Pr(III), Nd(III)) дифференцирующее влияние органического растворителя менее выражено и начинает проявляться лишь при больших временах (свыше 40 мин) от начала опыта. Накопление Pr(III) в ДМС при контакте водного раствора PrCl₃ с раствором Д2ЭГФК (рис. 3.23) в течение первых 40 минут опыта практически постоянно: процесс протекает быстро, участок с постоянным значением накопления продолжителен и в системе с толуолом (рис. 3.23б) практически не зависит от концентрации экстракционного реагента, даже в том случае, когда она в 5 раз превосходит начальную концентрацию извлекаемого элемента в водной фазе. Влияние концентрации экстракционного реагента на накопление более заметно в системах с гептаном (рис. 3.23а).

Влияние исходной концентрации извлекаемого элемента в водной фазе на процесс его накопления в ДМС зависит как от соотношения начальных концентраций элемента в водной фазе и экстракционного реагента в органической фазе, так и от абсолютного значения концентрации элемента в водной фазе.

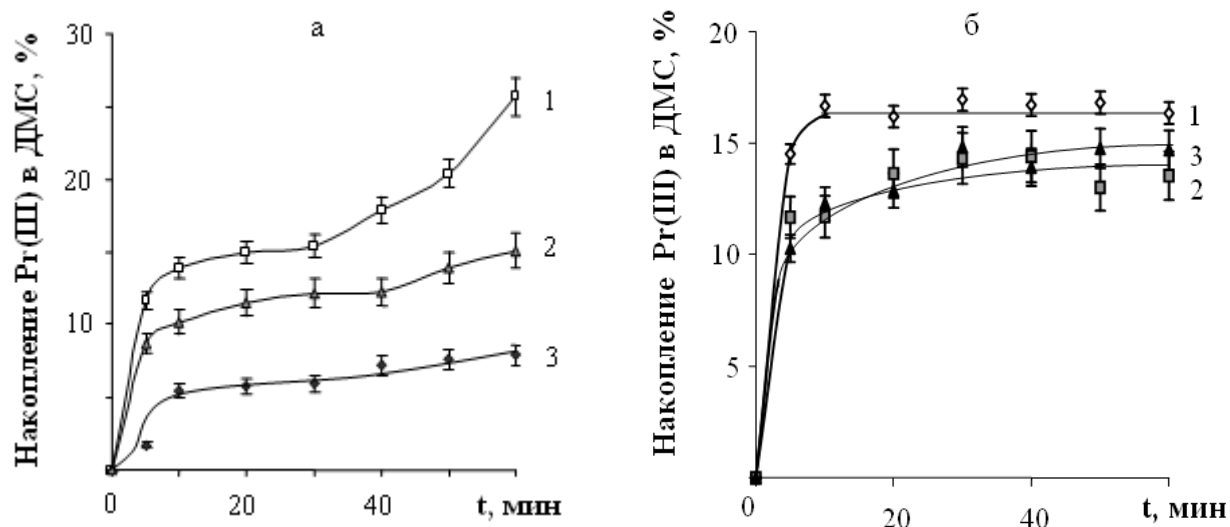


Рис. 3.23. Влияние концентрации Д2ЭГФК (М) на процесс накопления Pr(III) в ДМС экстракционной системы. Водная фаза: 0,01 М раствор PrCl₃; pH 5,3. Растворитель: гептан(а), толуол (б). Начальная концентрация Д2ЭГФК в гептане (М): 0,01 (1); 0,03 (2); 0,05 (3).

Это особенно четко проявляется при экстракции Er(III) (рис. 3.24а).

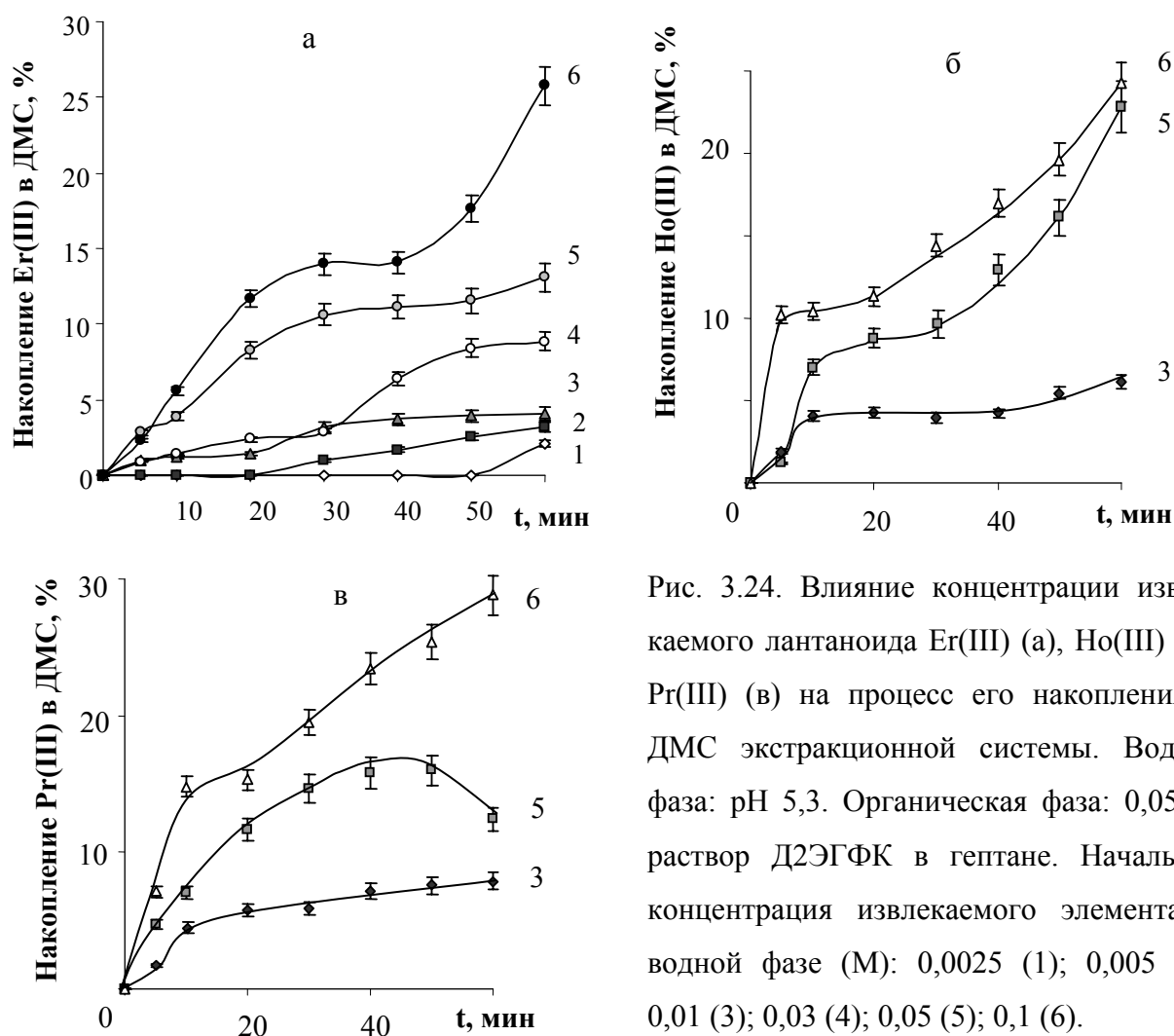


Рис. 3.24. Влияние концентрации извлекаемого лантаноида Er(III) (а), Ho(III) (б), Pr(III) (в) на процесс его накопления в ДМС экстракционной системы. Водная фаза: pH 5,3. Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Начальная концентрация извлекаемого элемента в водной фазе (М): 0,0025 (1); 0,005 (2); 0,01 (3); 0,03 (4); 0,05 (5); 0,1 (6).

При $[\text{Er(III)}]^0 < 0,01$ моль/л, накопление наблюдается лишь через 50 мин ($[\text{Er(III)}]^0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) или 20 мин ($[\text{Er(III)}]^0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л). При более высоких концентрациях $[\text{Er(III)}]^0$ кинетические кривые накопления Er(III) в ДМС характеризуются наличием участка с постоянным значением накопления. В системах с Ho(III) (рис. 3.24б) величина накопления такая же, как и в системе с Er(III). Следует заметить, что в системах с РЗЭ иттриевой подгруппы (Er(III) и Ho(III)), после участка постоянного значения накопления наблюдается более выраженный рост количества Ln(III) в ДМС при исходной концентрации $\text{Ln(III)} > 0,05$ моль/л (рис. 3.24а,б), чем в системах с РЗЭ цериевой подгруппы (Pr(III) и Nd(III)) (рис. 3.24в).

Как и следовало ожидать, увеличение рН, при прочих равных условиях, приводит к повышению накопления (рис. 3.25). В системах с «тяжелыми» РЗЭ тенденция к накоплению сохраняется даже через 50 мин от начала опыта (рис. 3.25а).

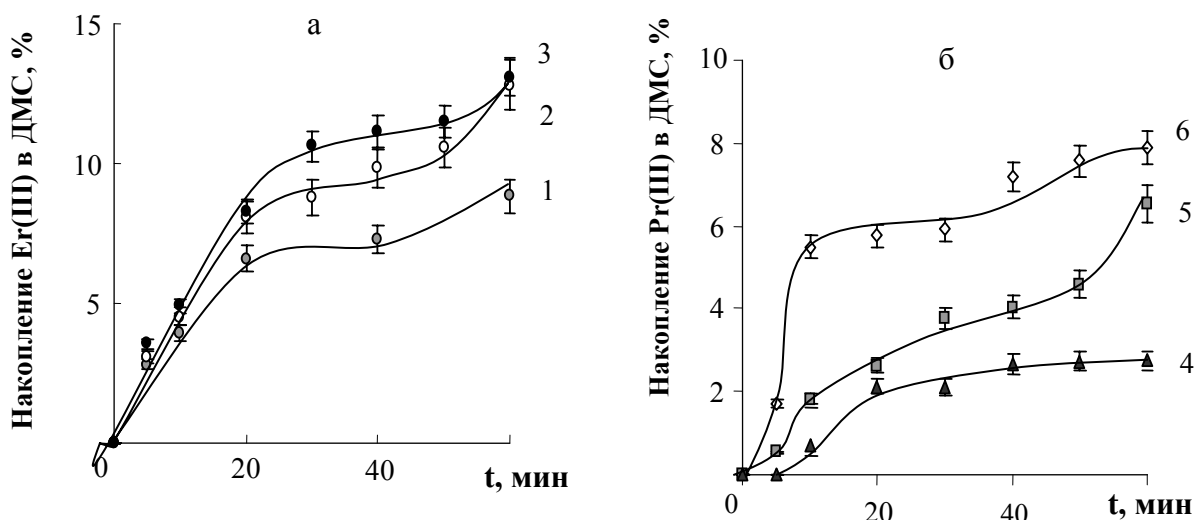


Рис. 3.25. Влияние рН исходной водной фазы на процесс накопления Ln(III) в ДМС экстракционной системы. Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Водная фаза: 0,05 М раствор ErCl_3 (а); 0,01 М раствор PrCl_3 (б). рН водной фазы: 2,72 (1); 3,77 (2); 5,0 (3), 2,0 (4); 4,0 (5); 6,0 (6).

При использовании в качестве разбавителя Д2ЭГФК тетрахлорметана на зависимостях накопления РЗЭ в ДМС участки с постоянным накоплением не наблюдаются (рис. 3.26 - 3.28). Избыток экстракционного реагента по

сравнению со стехиометрическим не обеспечивает достижение квазистационарного состояния формирования ДМС.

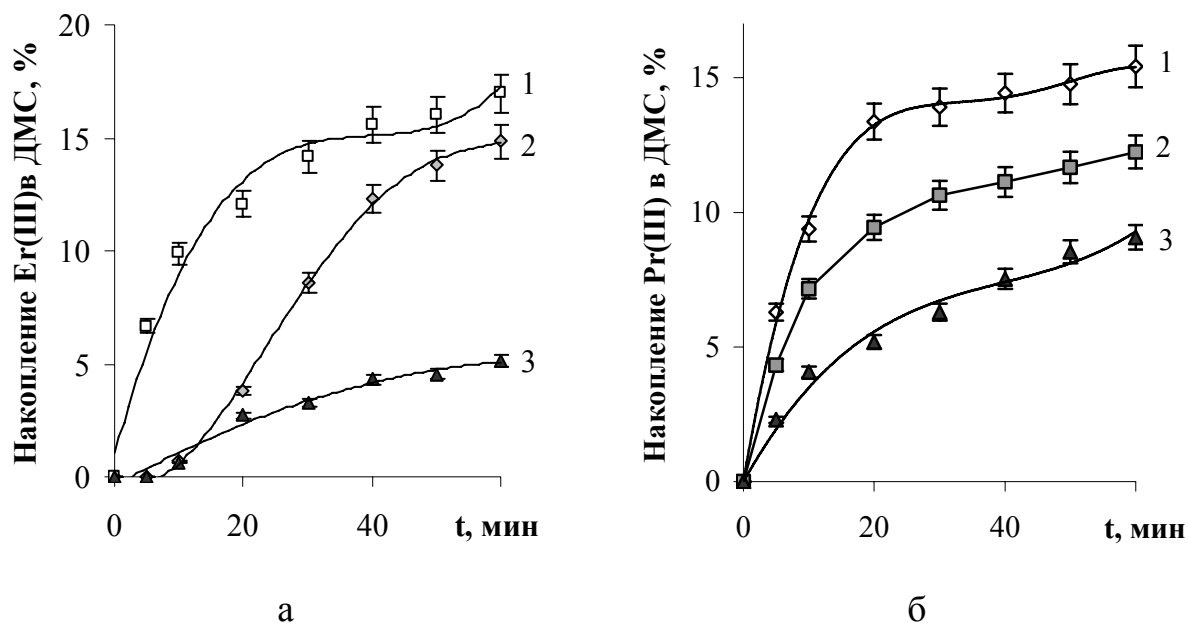


Рис. 3.26. Влияние концентрации Д2ЭГФК на процесс накопления Er(III) (а) или Pr(III) (б) в ДМС экстракционной системы. Водная фаза: 0,05 М раствор LnCl₃; pH 5,3. Начальная концентрация Д2ЭГФК в тетрахлорметане (М): 0,01 (1); 0,03 (2); 0,05 (3).

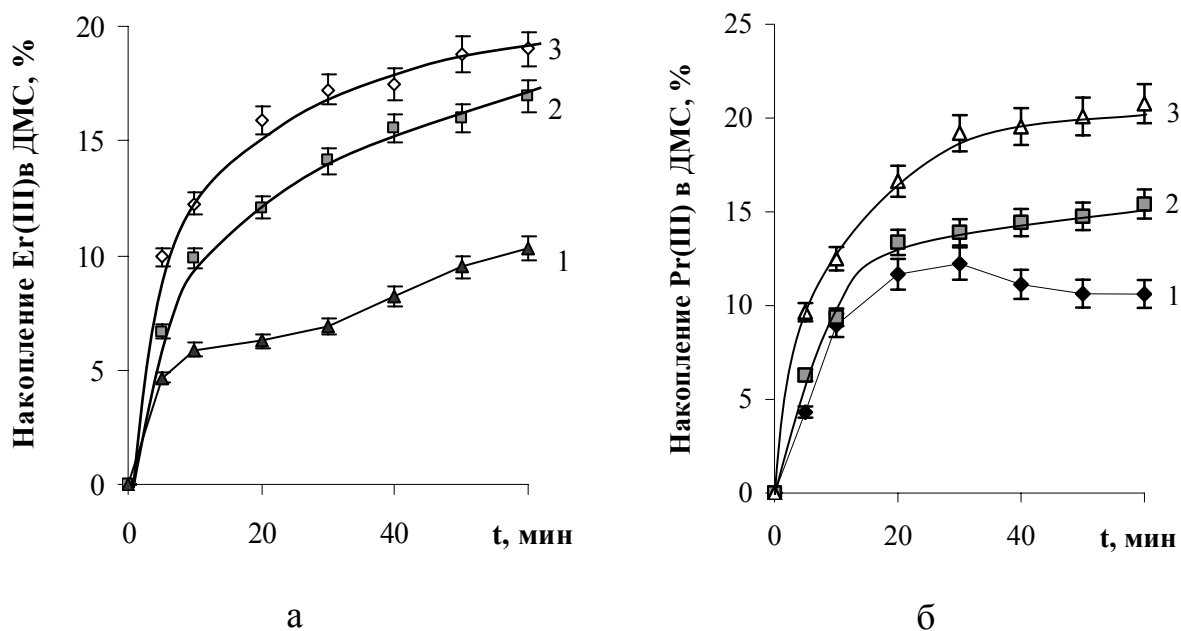


Рис. 3.27. Влияние концентрации извлекаемого элемента на процесс накопления Er(III) (а) или Pr(III) (б) в ДМС экстракционной системы. Органическая фаза: 0,01 М раствор Д2ЭГФК в тетрахлорметане. Начальная концентрация соли РЗЭ (М): 0,01 (1); 0,05 (2); 0,1 (3), pH 5,3.

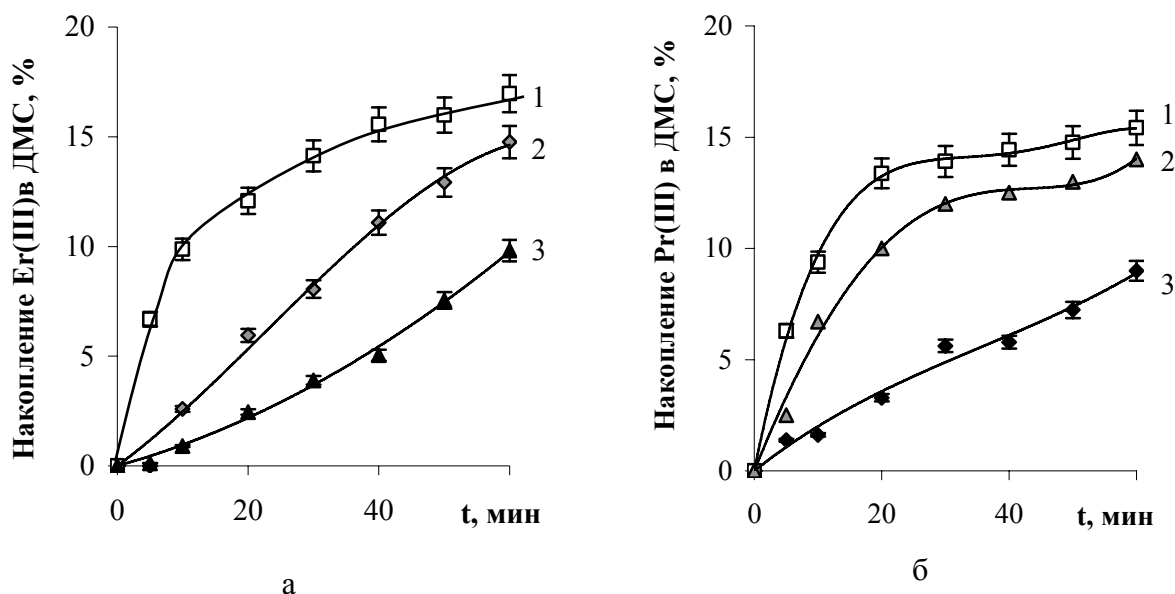


Рис. 3.28. Влияние начальной кислотности водной фазы на процесс накопления Er(III) (а) или Pr(III) (б) в ДМС экстракционной системы. Водная фаза: 0,05 М раствор LnCl_3 ; рН 5,3 (1); 4,1 (2); 2,6 (3). Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в тетрахлометане.

Скорость накопления РЗЭ в ДМС проходит через максимум с увеличением времени процесса (рис. 3.29). Экстремальный характер зависимости объясняется различием скоростей образования LnR_3 и сольватов $\text{LnR}_3 \cdot n\text{HA}$.

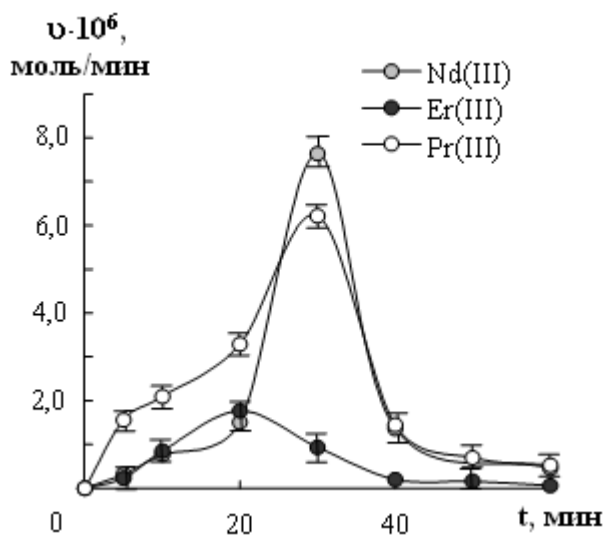


Рис. 3.29. Зависимость скорости накопления РЗЭ в структурированном межфазном слое от времени. Исходная концентрация экстракционного реагента (Д2ЭГФК) – 0,05 М, исходная концентрация РЗЭ – 0,05 М, рН исходного водного раствора 5,3.

Считая приближенно, что скорость растворения частиц $(\text{LnR}_3)_p$, за исключением начального периода, близка к постоянной, можно отразить изме-

нение скорости их образования в ДМС. В начале процесса межфазная поверхность оказывается свободной от межфазных образований и частицы ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида стремятся занять свободное место – скорость накопления увеличивается. Однако наступает такой момент, когда вся межфазная поверхность оказывается покрытой межфазным слоем и наблюдается понижение скорости накопления РЗЭ (рис. 3.29).

При экстракции РЗЭ растворами ТБФ наблюдается более низкое накопление Ln(III) в ДМС экстракционной системы, чем в случае экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК (рис. 3.30 – 3.32). На кинетических кривых накопления отсутствует участок с постоянным значением накопления, т.е. в исследуемом промежутке времени квазиравновесного состояния не достигается. Причиной накопления РЗЭ в ДМС при использовании в качестве экстрагента ТБФ является поверхностная активность образующегося сольвата и его способность адсорбироваться на межфазной поверхности, хотя в меньшей степени, чем в случае Д2ЭГФК. С повышением начальной концентрации ТБФ (рис. 3.30), начальной концентрации извлекаемого элемента (рис. 3.31) и начальной кислотности водного раствора (рис. 3.32) накопление РЗЭ в межфазном слое увеличивается.

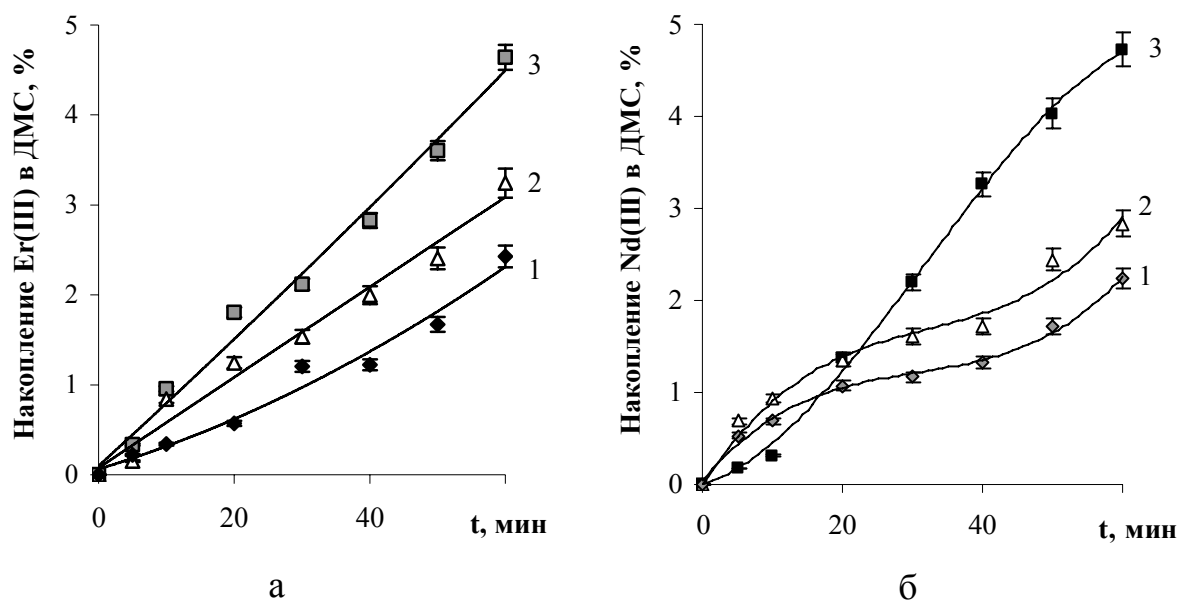


Рис. 3.30. Влияние начальной концентрации ТБФ на процесс накопления Er(III) (а) или Nd(III) (б) в ДМС экстракционной системы. Водная фаза: 0,05 М раствор LnCl_3 ; pH 2,4. Органическая фаза: 0,1 М (1), 0,2 М (2) и 0,5 М (3) раствор ТБФ в гептане.

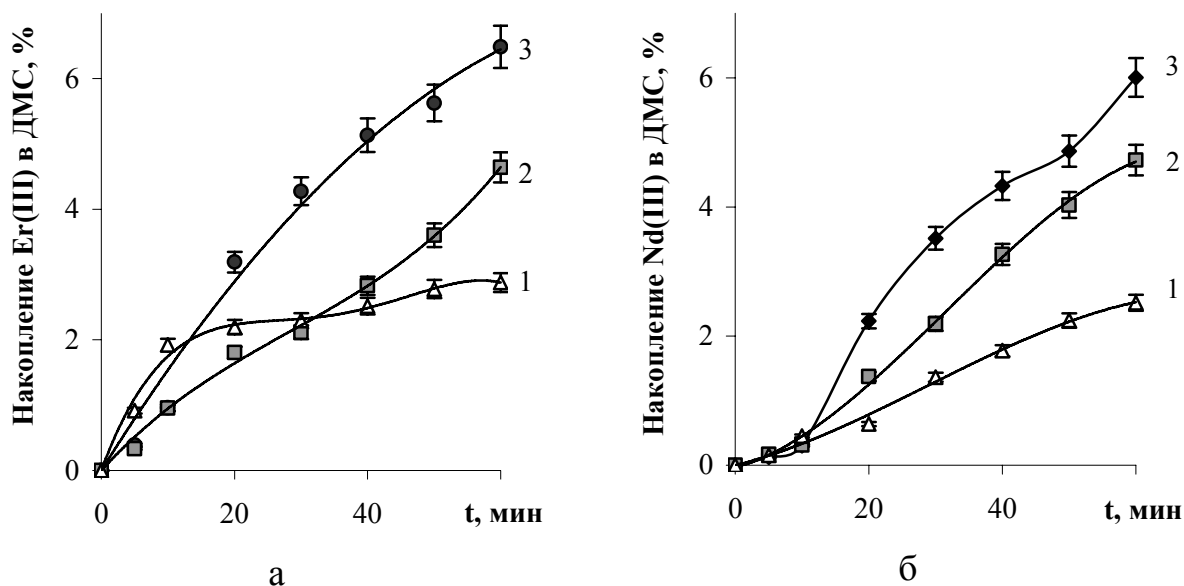


Рис. 3.31. Влияние начальной концентрации извлекаемого элемента на процесс накопления Er(III) (а) или Nd(III) (б) в ДМС экстракционной системы. Водная фаза: 0,01 М (1), 0,05 М (2) или 0,1 М (3) раствор LnCl₃; pH 2,4. Органическая фаза: 0,5 М раствор ТБФ в гептане.

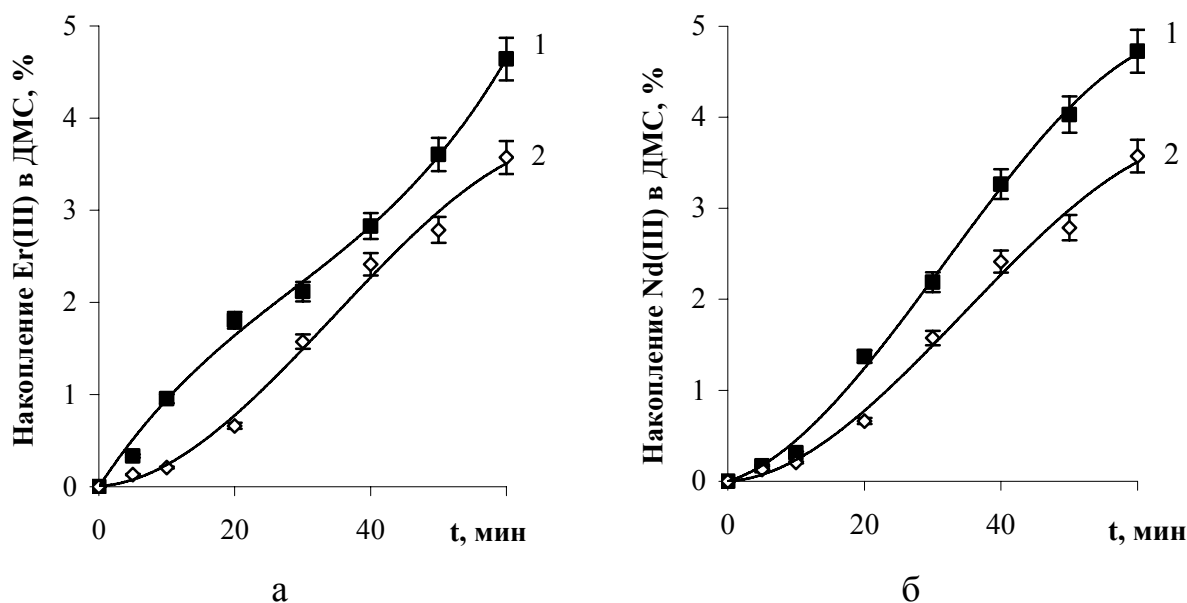


Рис. 3.32. Влияние начальной кислотности водной фазы на процесс накопления Er(III) (а) или Nd(III) (б) в ДМС экстракционной системы. Водная фаза 0,05 М раствор LnCl₃; pH 2,4 (1) или 5,3 (2). Органическая фаза: 0,5 М раствор ТБФ в гептане.

В ряду используемых разбавителей прослеживается корреляция между накоплением РЗЭ в ДМС (рис. 3.33) с поверхностным натяжением, вязкостью и плотностью растворителя (таблица 3.2). От этих параметров зависит интенсивность развития в системе СПК.

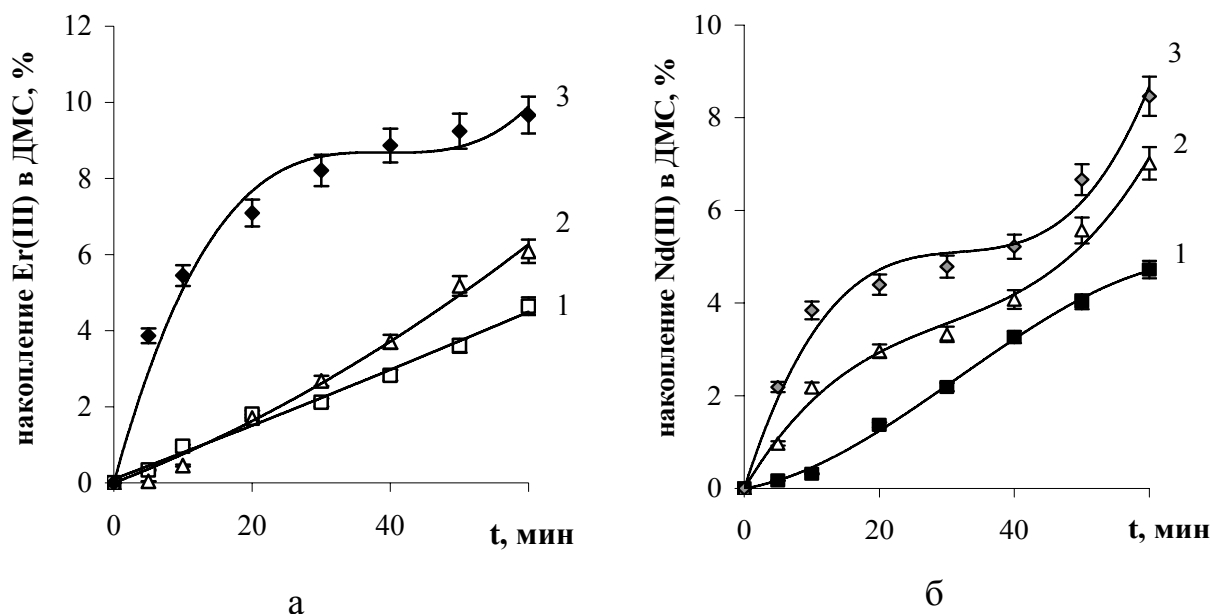


Рис. 3.33. Влияние природы разбавителя на процесс накопления Er(III) (а) или Nd(III) (б) в ДМС экстракционной системы. Водная фаза 0,05 М раствор LnCl_3 ; pH 2,4. Органическая фаза: 0,5 М раствор ТБФ в гептане (1), толуоле (2) и тетрахлорметане (3).

Таким образом, процесс накопления Ln(III) в ДМС связан с протеканием химических превращений и рядом межфазных явлений: адсорбция, спонтанная поверхностная конвекция, квазиспонтанное частичное эмульгирование, фазовое разделение, структурообразование. Более высокая скорость накопления в начале процесса, несомненно, связана с возникновением и развитием спонтанной поверхностной конвекции. Наличие участка с постоянным значением накопления – обусловлено квазистационарным процессом формирования ДМС и возможно со структурообразованием в нем.

3.3. Кинетика экстракции РЗЭ и их накопления при колебательном воздействии на ДМС

3.3.1. Факторы, влияющие на резонансную частоту

Ранее [81, 325] нами было установлено, что межфазная поверхность жидкость/жидкость при реэкстракции минеральных кислот проявляет резонансное свойство. Резонансная частота была определена по максимуму на зависимости коэффициента массопередачи от частоты колебаний, оказывающих

воздействие на межфазную поверхность. Подвод дополнительной энергии на резонансной частоте позволяет повысить скорость рекстракции в 5-8 раз [325 – 327]. Интенсификация процесса рекстракции при наложении на систему механических колебаний обусловлена несколькими причинами: изменением гидродинамической обстановки в контактирующих фазах (снижение толщины диффузионного пограничного слоя), увеличением площади межфазной поверхности ввиду ее искривления при осцилляции и, частично, диспергированием по механизму Релея-Тэйлора [81].

Резонансная частота является интегральным параметром, поскольку отражает одновременное изменение разных свойств динамического межфазного слоя экстракционной системы. Локальный подвод дополнительной механической энергии в динамический межфазный слой системы при извлечении РЗЭ приводит к повышению коэффициента ускорения экстракции, причем максимальный эффект наблюдается на определенной частоте (рис. 3.34).

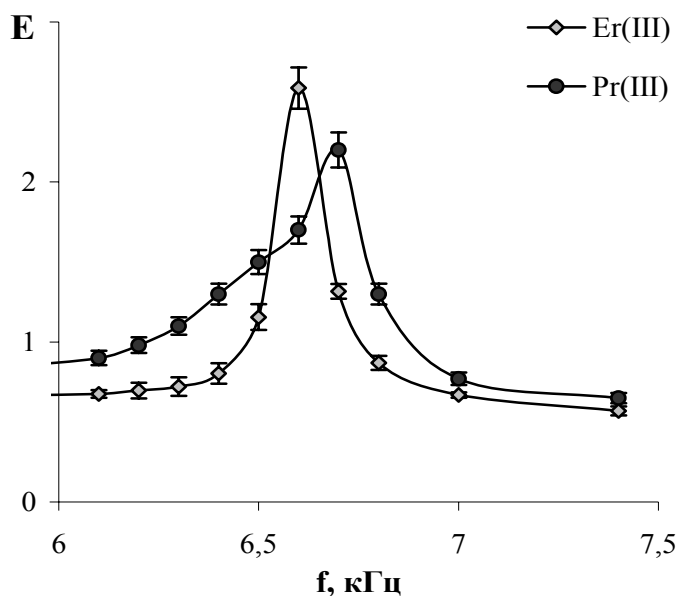


Рис. 3.34. Зависимость коэффициента ускорения экстракции от частоты приложенных колебаний. Система: 0,05 М водный раствор Ln(III); pH 5,3 / 0,05М Д2ЭГФК в гептане. Данные относятся к 50 мин от начала опыта.

Из рисунка видно, что наибольшее изменения наблюдается на частоте 6,6 кГц при экстракции РЗЭ иттриевой подгруппы, представителем которой является Er(III), и 6,7 кГц при экстракции РЗЭ цериевой подгруппы, предста-

вителем которой является Pr(III). Более высокое значение коэффициента ускорения экстракции на резонансной частоте указывает на более высокую степень извлечения РЗЭ.

Если в качестве экстракционного реагента использовать ТБФ (рис. 3.35), то различий в резонансных частотах РЗЭ иттриевой и цериевой подгрупп не наблюдается.

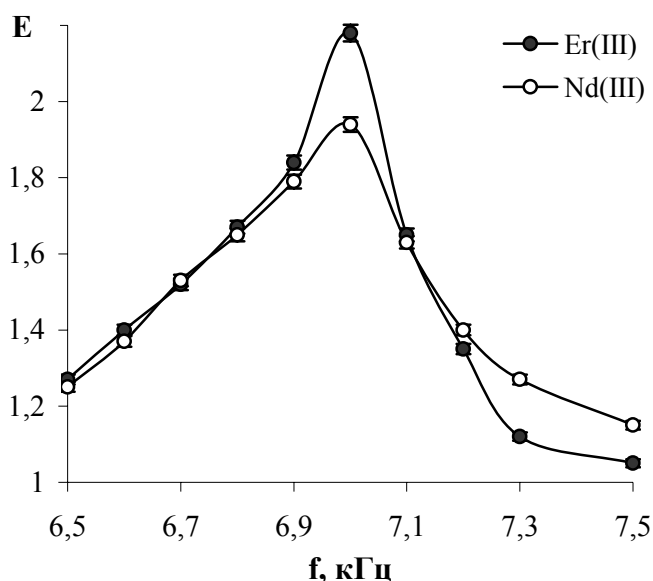


Рис. 3.35. Зависимость коэффициента ускорения экстракции от частоты приложенных колебаний. Система: 0.05 М водный раствор Ln(III); pH 2.4 / 0.5 М ТБФ в гептане.

Данные относятся к 30 мин от начала опыта.

Существование резонансного эффекта объясняется следующим образом. Вибрирующий элемент, касающийся межфазной поверхности, приводит в движение близлежащие элементы жидкостей, которые будут увлечены им и станут совершать идентичное движение. Возмущение будет передаваться более удаленным элементам жидкостей и вскоре волновой процесс распространится на всю систему. При совпадении частоты колебаний вынуждающей силы с одной из мод собственных колебаний системы наблюдается явление резонанса [81].

Вынужденные колебания происходят на одной из мод собственных колебаний системы, а амплитуда колебаний может во много раз превысить амплитуду квазистатических колебаний системы. Поскольку скорость изменя-

ется в фазе с внешней силой, то в энергетическом отношении резонансный режим наиболее благоприятен для “подкачки” энергии в колебательную систему, которой в данном случае является динамический межфазный слой [81]. Введение дополнительной энергии изменяет гидродинамическую обстановку в динамическом межфазном слое, снижается сопротивление процессу переноса вещества через межфазную поверхность, что должно проявляться в виде заметного увеличения коэффициента ускорения экстракции.

Представленные на рис. 3.36 зависимости показывают, что отношение извлеченных количеств РЗЭ в органическую фазу меньше чем отношение извлеченных количеств РЗЭ из водной фазы. Таким образом, механические колебания воздействуют и на процесс накопления РЗЭ в ДМС.

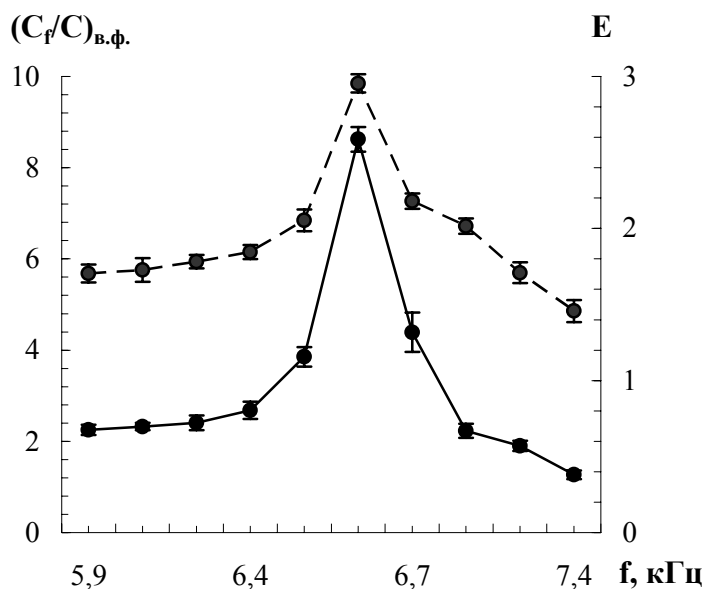


Рис. 3.36. Зависимость отношения концентраций Er(III) в органической (сплошная линия) и водной (пунктирная линия) фазах (при 80 мин от начала опыта) при наличии колебаний и их отсутствии от частоты.

Система: 0.05 М водный раствор Er(III); pH 5.3 / 0.05 М Д2ЭГФК в гептане

Фактор накопления также зависит от частоты колебаний (рис. 3.37). На резонансной частоте фактор накопления (N) при экстракции Er(III) достигает значений близких 3, причем его значения превышают 1 во всем изученном диапазоне частот.

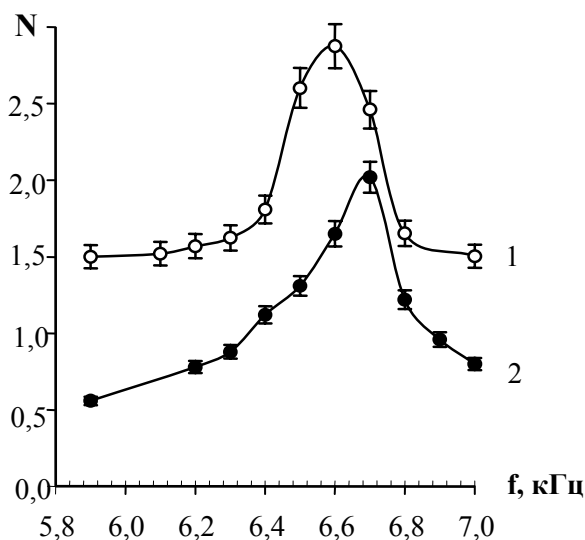


Рис. 3.37. Зависимость фактора накопления РЗЭ от частоты приложенных колебаний. Водная фаза: 0,05 М водный раствор ErCl_3 (1) или NdCl_3 (2); рН 5,3. Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Время от начала опыта 50 мин. Напряжение на клеммах головки 0,824 В.

При экстракции Nd(III) фактор накопления принимает максимальное значение на частоте 6,7 кГц. Причем на частотах, отличающихся от резонансной, величина N в некоторых случаях меньше 1, т.е. в поле колебаний накопление Nd(III) в ДМС меньше, чем в отсутствие колебаний.

На границе раздела двух несмешивающихся жидкостей наблюдается волнообразование вследствие наличия концентрационных и плотностных градиентов, которые являются и причиной развития в системе СПК сложного движения жидкостей. Эффект интенсификации в большей степени обусловлен продольными волнами, связанными с тангенциальным движением жидкости [116, 117]. Поэтому можно было ожидать, что геометрия вибрирующего элемента и форма экспериментальной ячейки будут оказывать влияние на коэффициент ускорения экстракции РЗЭ.

Эксперимент показал, что резонансная частота не зависит от формы экспериментальной ячейки (рис. 3.38), вида вибрирующего элемента (рис. 3.39) и его положения в ячейке (рис. 3.40). От этих параметров зависит эффект интенсификации процесса экстракции РЗЭ. Различие в коэффициентах ускорения экстракции связано с особенностями распространения и взаимодействия волн.

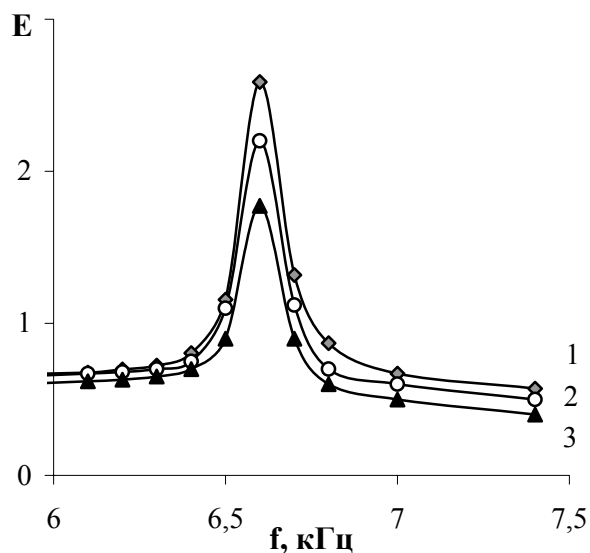


Рис. 3.38. Зависимость коэффициента ускорения экстракции от частоты приложенных колебаний для ячеек разной конструкции: 1 – конусообразной формы, 2 – цилиндрической формы, 3 – прямоугольной формы. Система: 0.05 М водный раствор Er(III); pH 5.3 / 0.05 М Д2ЭГФК в гептане. Данные относятся к 50 мин от начала опыта.

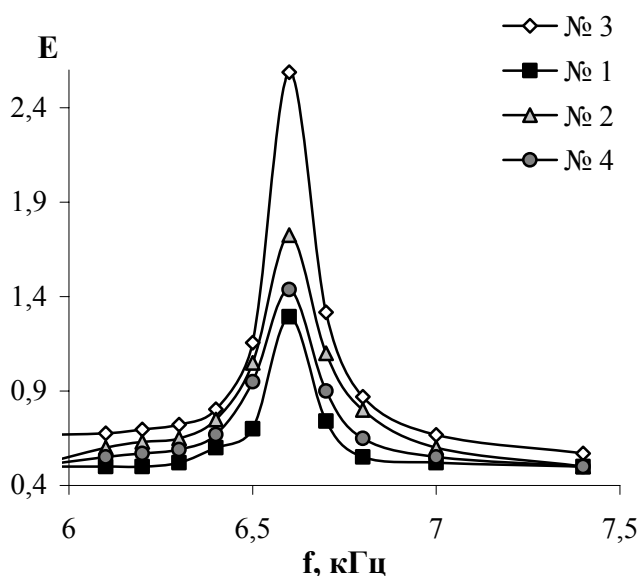


Рис. 3.39. Зависимость коэффициента ускорения экстракции от частоты приложенных колебаний для различных типов вибраторов. Номер в легенде соответствует типу вибрирующего элемента (раздел 2.2). Ячейка конусообразной формы. Система: 0.05 М водный раствор Er(III); pH 5.3 / 0.05 М Д2ЭГФК в гептане. Данные относятся к 50 мин от начала опыта.

Максимальный коэффициент ускорения экстракции РЗЭ наблюдается в ячейке конусообразной формы и при использовании вибратора № 3, имеющего вибрирующий элемент в виде треугольной призмы, обращенной к межфазной поверхности вершиной, и расположенным в 5 мм от стенки ячейки.

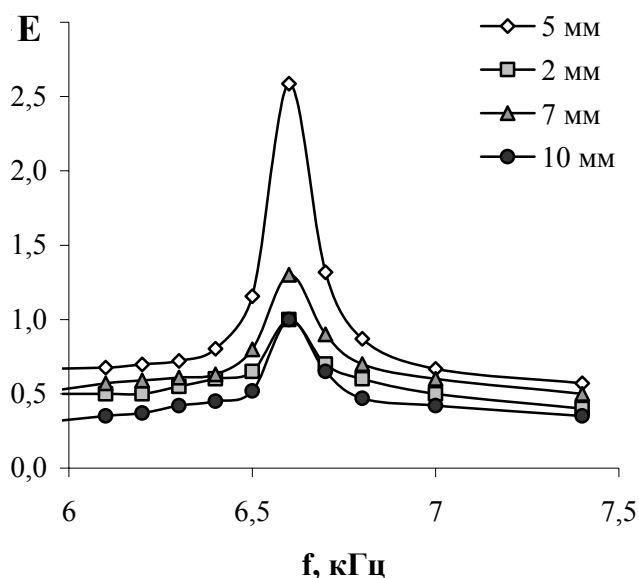


Рис. 3.40. Зависимость коэффициента ускорения экстракции от частоты приложенных колебаний при различном положении вибратора от стенки конусообразной ячейки.

Система: 0.05 М водный раствор Er(III); pH 5.3 / 0.05 М Д2ЭГФК в гептане.

Данные относятся к 50 мин от начала опыта.

В этом случае расположенные под углом (42^0) к поверхности раздела фаз боковые стенки вибрирующего элемента возбуждают на межфазной поверхности в основном продольные волны, которые переносят дополнительную энергию в переходном слое. Возбуждение тангенциального движения жидкости, происходит при наличии эффекта Марангони, вследствие возникновения локальных градиентов межфазного натяжения, обусловленных неравномерным распределением на поверхности вещества, обладающего поверхностной активностью. Несмотря на то, что источником тангенциального движения элементов жидкости является генерирование волн на межфазной поверхности, тем не менее, возбуждение продольных волн можно считать искусственно создаваемым регулируемым эффектом Марангони.

Волны, направленные в объем водной фазы, быстро затухают и их влияние на массоперенос незначительно. Наименьший эффект интенсификации массопереноса был получен при использовании вибратора № 1. Генерация волн осуществляется с двух противоположных сторон основания пластинки, т.е. можно считать, что в данной конструкции вибрирующего эле-

мента имеется два источника волн, разнесенных в пространстве. Волны, распространяясь навстречу друг другу и отражаясь от стенок ячейки, имея одинаковую частоту и близкую по величине амплитуду, при столкновении образуют стоячие волны, которые, как известно [116-118], не переносят энергию. Поэтому эффект интенсификации процесса невелик. Наблюдаемая интенсификация процесса экстракции РЗЭ, вероятно, связана с тем, что основание вибратора генерирует и продольные волны, ввиду вытекания (втекания) элементов жидкости при колебательном движении вибрирующего элемента. Скорее всего, эти продольные волны препятствуют процессу образования стоячих волн, т.к. при прохождении через фронт поперечных волн или через стоячую волну продольной, происходит либо разрушение стоячей волны, либо изменение характера распространения поперечных волн.

Экспериментальные данные показывают целесообразность применения для оценки влияния механических колебаний ячейки конусообразной формы с вибратором № 3, помещенным в 5 мм от стенки ячейки.

При рекстракции микроколичеств минеральной кислоты в системе органический разбавитель – HNO_3 / вода было показано [81, 328], что величина резонансной частоты зависит от межфазного натяжения на границе раздела жидкость/жидкость (рис. 3.41).

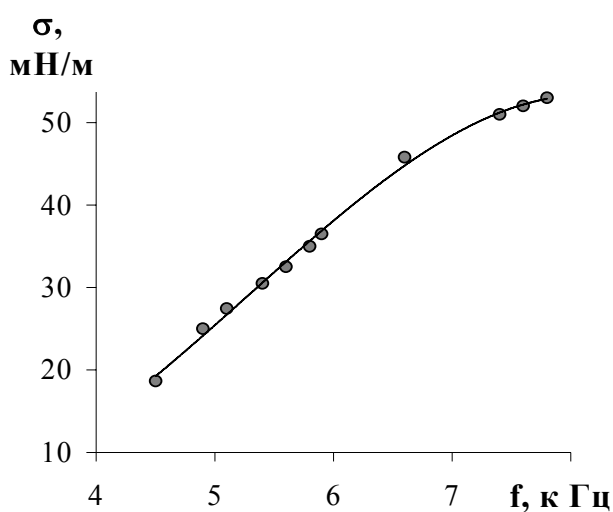


Рис. 3.41. Зависимость межфазного натяжения от резонансной частоты.

Полученные данные относились к системам, свободным от образования межфазных образований, поскольку равновесие на этой границе устанавливается быстро и практически не осложнено межфазными явлениями [328].

Введение Д2ЭГФК или ТБФ заметно усложняет систему. Известно [38, 163], что молекулы Д2ЭГФК и ТБФ дифильны и способны адсорбироваться на межфазной поверхности. Неоднородность адсорбции может вызвать градиент межфазного натяжения, что в свою очередь приведет к возникновению и развитию поверхностной конвекции.

Резонансная частота во всех изученных системах монотонно уменьшается при увеличении концентрации Д2ЭГФК (рис. 3.42) или ТБФ (рис. 3.43), указывая на снижение межфазного натяжения ввиду адсорбции молекул Д2ЭГФК или ТБФ на межфазной поверхности.

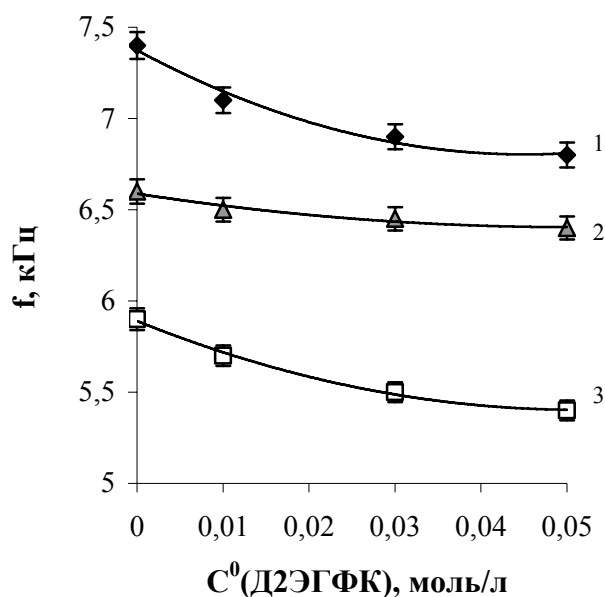


Рис. 3.42. Влияние начальной концентрации Д2ЭГФК на резонансную частоту.

Система: Д2ЭГФК ($6 \cdot 10^{-3}$ М HNO_3) – разбавитель / вода.

Разбавитель: гептан (1), тетрахлорметан (2), толуол (3).

Рис. 3.42 и 3.43 показывают, что более резкое уменьшение резонансной частоты наблюдается при увеличении начальной концентрации Д2ЭГФК, чем с ростом начальной концентрации ТБФ, что обусловлено более высокой поверхностью активностью Д2ЭГФК.

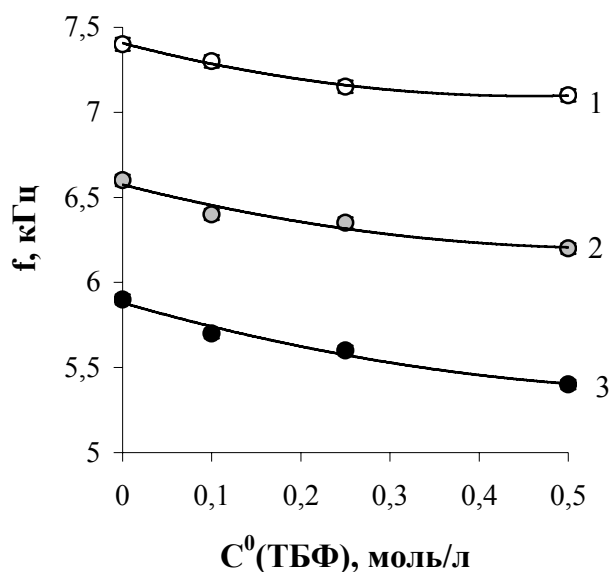


Рис. 3.43 Влияние начальной концентрации ТБФ на резонансную частоту.

Система: ТБФ ($6 \cdot 10^{-3}$ М HNO_3) – разбавитель / вода.

Разбавитель: гептан (1), тетрахлорметан (2), толуол (3).

Наибольшим значением резонансной частоты характеризуется система с гептаном в качестве разбавителя, а наименьшим – с толуолом. В такой же последовательности изменяется и величина межфазного натяжения: $\sigma(\text{гептан/вода}) = 49,7 \text{ мН/м} > \sigma(\text{тетрахлорметан/вода}) = 45,8 \text{ мН/м} > \sigma(\text{толуол/вода}) = 39,6 \text{ мН/м}$ при 20°C . Слабое уменьшение резонансной частоты при увеличении концентрации Д2ЭГФК в случае системы тетрахлорметаном в качестве разбавителя указывает, по-видимому, на более слабую адсорбцию Д2ЭГФК на поверхности $\text{CCl}_4/\text{вода}$. Гептан и толуол являются неполярными разбавителями, тогда как тетрахлорметан более полярный разбавитель. Согласно правилу Ребиндера, процесс адсорбции протекает в направлении выравнивания полярностей фаз, поэтому для толуола и гептана (в качестве разбавителей) изменение резонансной частоты от концентрации Д2ЭГФК является более заметным.

Ввиду множества межфазных явлений ситуация в значительной степени усложняется, если рассматривать процесс экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК в органическом разбавителе. Однако и в этом случае эффект интенсификации экстракции наблюдается на резонансной частоте. По-прежнему считая, что резонансная частота главным образом зависит от межфазного на-

тяжения [328], рассмотрим связь этого параметра со свойствами динамического межфазного слоя, поскольку именно состояние ДМС в предельном случае определяет интенсивность межфазного массообмена.

При увеличении концентрации экстракционного реагента (Д2ЭГФК) резонансная частота снижается, причем в системе, разбавителем в которой является тетрахлорметан, изменение резонансной частоты менее заметно, чем в других системах (рис. 3.44). Возможная причина меньших изменений резонансной частоты в системе с тетрахлорметаном отмечена выше.

Образующийся при экстракции РЗЭ ди-(2-этилгексил)фосфат лантаноида также обладает поверхностно-активными свойствами, хотя он менее активен. Он будет конкурировать с молекулами Д2ЭГФК за место на межфазной поверхности, что возможно и объясняет нелинейную зависимость резонансной частоты от концентрации Д2ЭГФК.

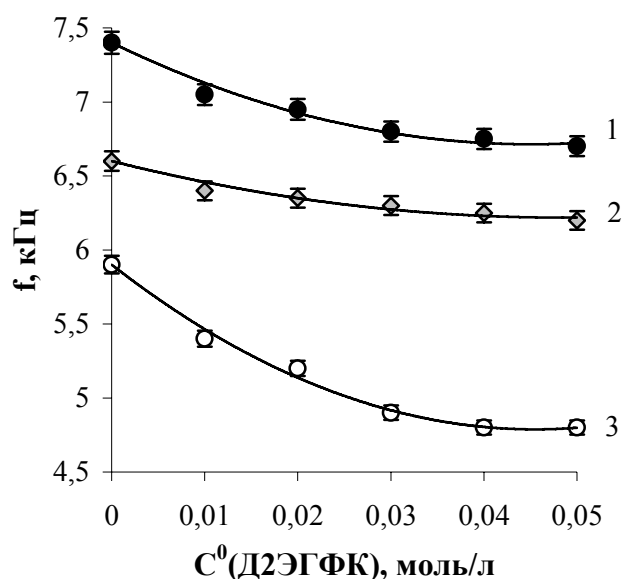


Рис. 3.44. Влияние начальной концентрации экстракционного реагента на резонансную частоту. Система: 0,05 М раствор Ln(III), pH 5,3 / раствор Д2ЭГФК в разбавителе.

Разбавители: гептан (1), тетрахлорметан (2), толуол (3).

При увеличении начальной концентрации ТБФ при экстракции РЗЭ резонансная частота также снижается (рис. 3.45), причем ее уменьшение более слабое, чем в случае Д2ЭГФК. Замеченное различие обусловлено более низким накоплением РЗЭ в межфазном слое (раздел 3.2).

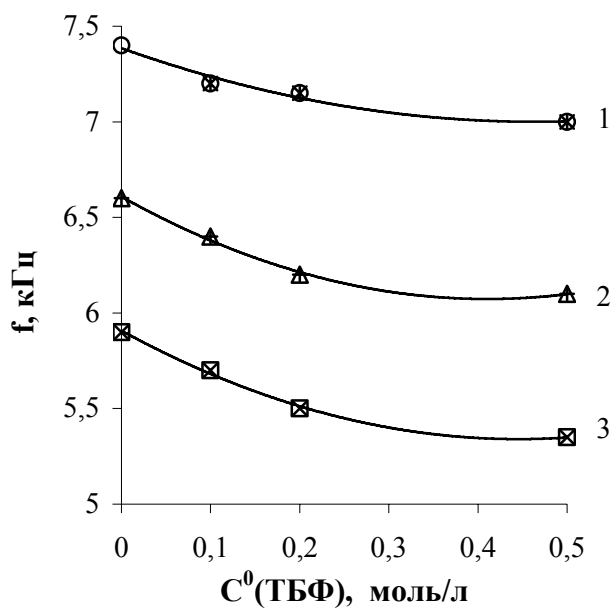


Рис. 3.45. Влияние начальной концентрации экстракционного реагента на резонансную частоту. Система: 0,05 М раствор Ln(III), pH 2,4 / раствор ТБФ в разбавителе. Разбавители: гептан (1), тетрахлорметан (2), толуол (3).

При увеличении начальной концентрации Ln(III) (при постоянной начальной концентрации Д2ЭГФК) зависимость резонансной частоты от концентрации слабо выражена в системах, разбавителями в которых являются гептан или толуол (рис. 3.46). Для этих систем при соотношениях начальных концентраций экстракционного реагента (в органической фазе) и извлекаемого элемента (в водной фазе) меньше 1 зависимость резонансной частоты от концентрации Ln(III) исчезает.

Напротив, в системе с тетрахлорметаном в качестве разбавителя экстракционного реагента при этом соотношении концентраций она усиливается. Кроме того, исчезает различие между зависимостями резонансной частоты от концентрации Ln(III) для элементов цериевой и иттриевой подгрупп. Влияние природы извлекаемого элемента отсутствует и в системах с толуолом. Лишь в случае с гептаном небольшое различие имеет место. Такие зависимости находятся в согласии с результатами микроскопических и реологических исследований ДМС [210, 211].

Различие в резонансных частотах не обнаружено при экстракции РЗЭ иттриевой и цериевой подгрупп растворами ТБФ в разбавителе (рис. 3.47),

что указывает на постоянство структуры и свойств формирующихся межфазных слоев в случае использования данного экстракционного реагента.

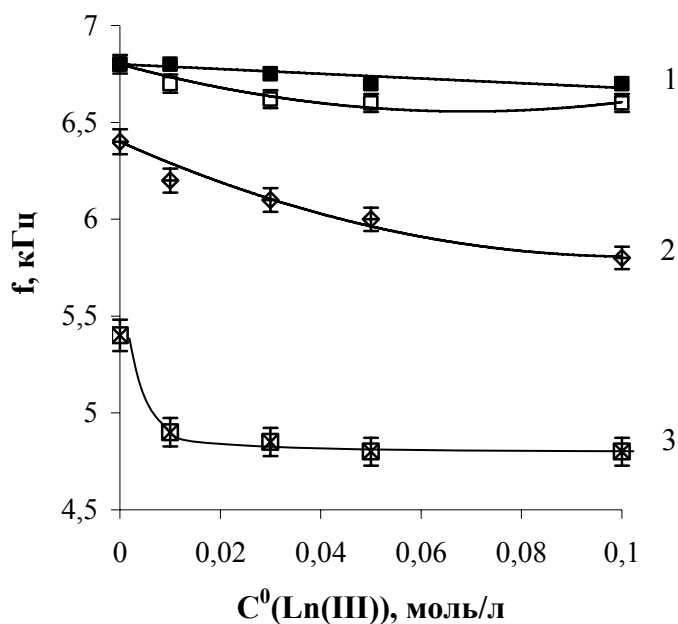


Рис. 3.46. Влияние начальной концентрации извлекаемого элемента на резонансную частоту. Система: раствор Ln(III), pH 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в разбавителе.

Разбавители: гептан (1), тетрахлорметан (2), толуол (3). Светлые маркеры соответствуют РЗЭ иттриевой подгруппы, темные – РЗЭ цериевой подгруппы.

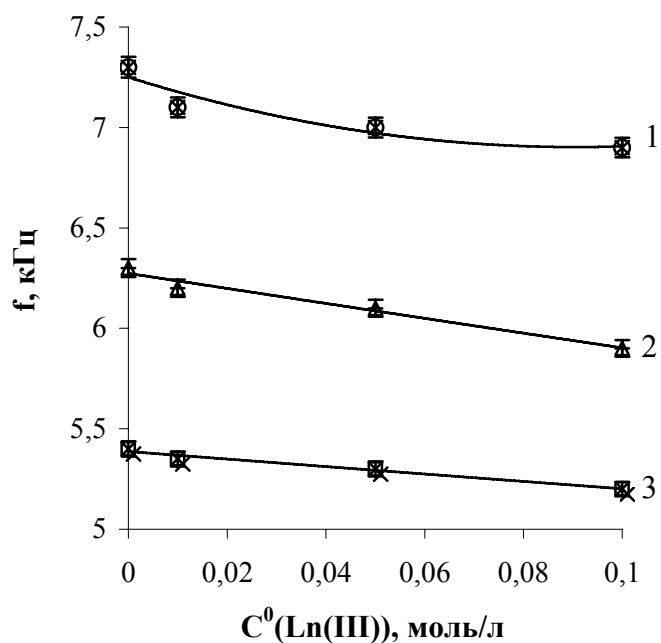


Рис. 3.47. Влияние начальной концентрации извлекаемого элемента на резонансную частоту. Система: раствор Ln(III), pH 2,4 / 0,5 М раствор ТБФ в разбавителе.

Разбавители: гептан (1), тетрахлорметан (2), толуол (3).

Светлые маркеры соответствуют Er(III), темные – Nd(III).

На резонансную частоту влияние оказывает начальная кислотность водной фазы (табл. 3.3, табл. 3.4).

Таблица 3.3.

Влияние pH исходного водного раствора на резонансную частоту.

Система: раствор РЗЭ / Д2ЭГФК в растворителе.

Растворитель	Vв.ф./Vo.ф	pH	C ⁰ (Д2ЭГФК), моль/л	C ⁰ (Ln(III)) моль/л	f(Ln(III)), кГц
гептан	8/2	2,3	0,01	0,01	7,1
		5,3	0,01	0,01	7,0
		6,1	0,01	0,01	6,7
		2,3	0,05	0,05	6,9
		5,3	0,05	0,05	6,6
толуол	8/2	2,3	0,01	0,01	5,6
		5,3	0,01	0,01	5,4
		2,3	0,05	0,05	5,1
		5,3	0,05	0,05	4,8
тетрахлорметан	2/8	2,3	0,01	0,01	6,6
		5,3	0,01	0,01	6,4
		2,3	0,05	0,05	6,1
		5,3	0,05	0,05	6,0

Таблица 3.4.

Влияние pH исходного водного раствора на резонансную частоту.

Система: раствор РЗЭ / ТБФ в растворителе.

Растворитель	Vв.ф./Vo.ф	pH	C ⁰ (ТБФ), моль/л	C ⁰ (Ln(III)) моль/л	f(Ln(III)), кГц
гептан	8/2	2,4	0,5	0,05	7,0
		5,3	0,5	0,05	7,0
		6,1	0,5	0,05	7,1
толуол	8/2	2,3	0,5	0,05	5,3
		5,3	0,5	0,05	5,4
тетрахлорметан	2/8	2,3	0,5	0,05	6,1
		5,3	0,5	0,05	6,3

Понижение рН исходного водного раствора соли РЗЭ приводит к увеличению резонансной частоты, что обусловлено следующим. Равновесие реакции 1 сдвигается в сторону исходных веществ, т.е. меньшее количество ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида образуется и, как следствие, меньшим будет его накопление в ДМС.

Уменьшение начальной кислотности водного раствора соли РЗЭ при экстракции Ln(III) растворами ТБФ приводит к понижению резонансной частоты (табл. 3.4), что также связано с более низким накоплением Ln(III) в ДМС.

В системах с Д2ЭГФК в органической фазе и Ln(III) в водной фазе при их контакте также, как и в системе с Д2ЭГФК-разбавитель/вода, возникает спонтанная поверхностная конвекция, причем ее интенсивность, а, следовательно, область ее распространения сильно зависит и от концентрации экстракционного реагента, и от соотношения концентраций экстракционного реагента ($C^0(\text{Д2ЭГФК})$) и извлекаемого элемента ($C^0(\text{Ln(III)})$). Если концентрация Ln(III) высока, при этом $C^0(\text{Д2ЭГФК})/C^0(\text{Ln(III)}) \leq 1$, возникающая в момент контакта фаз СПК быстро угасает, не успевая распространиться в глубину фазы. Ясно, что в этом случае и резонансная частота будет оставаться неизменной.

Поскольку колебательное воздействие в ДМС оказывает влияние и на процесс экстракции, и на процесс накопления (рис. 3.34 и рис. 3.37), то можно ожидать, что резонансная частота может изменяться в ходе процесса экстракции. Такое явление действительно наблюдается (рис. 3.48).

Из рис. 3.48 видно, что в первые 15 мин резонансной частотой является 6.2 кГц, при больших временах 6.1 кГц. Возможно, это связано с изменением состава межфазных образований, поскольку соотношение $C^0(\text{Д2ЭГФК})/C^0(\text{Ln(III)})$ в этих опытах равно 5.

Изменение во времени резонансной частоты наблюдается и при анализе кинетических кривых накопления РЗЭ иттриевой подгруппы растворами Д2ЭГФК в гептане (рис. 3.49а). Как видно, в течение первых 30 мин при экстракции Er(III) резонансной частотой является 6,7 кГц, а в последующее время резонансной частотой является 6,6 кГц.

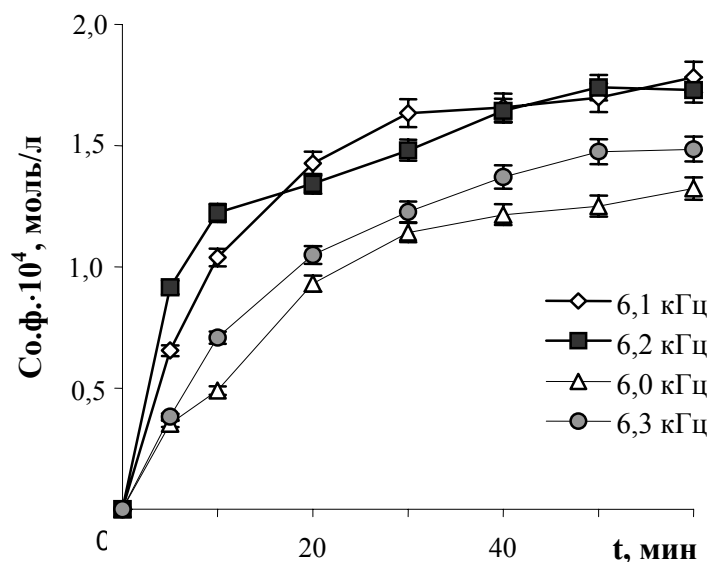


Рис. 3.48. Влияние частоты колебаний на процесс экстракции Er(III).

Система: 0,01 М раствор Er(III), pH 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в тетрахлорметане.

Вв.ф./Vo.ф. = 2 / 8. Напряжение на клеммах вибратора 0,828 В.

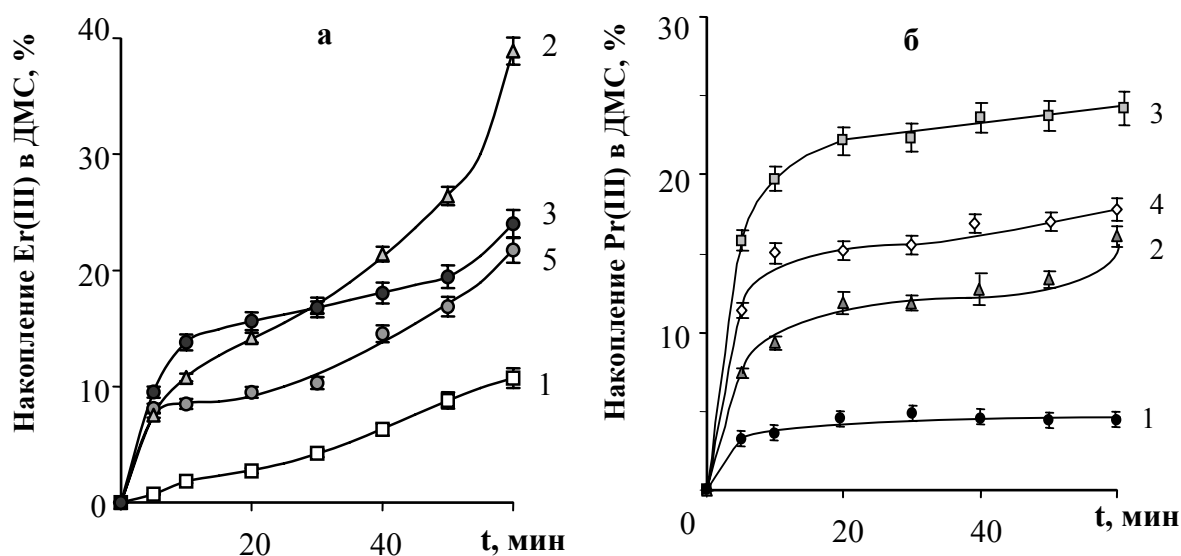


Рис. 3.49. Влияние частоты приложенных колебаний на накопление РЗЭ в ДМС.

Водная фаза: 0,05 М водный раствор ErCl_3 (а) или PrCl_3 (б); pH 5,3. Органическая фаза:

0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Напряжение на клеммах головки 0,824 В.

Частота колебаний, кГц: 0 (1); 6,6 (2); 6,7 (3); 6,8 (4); 6,5 (5).

На основе данных рентгенофазового анализа было установлено, что в течение первых 30 мин межфазные образования являются рентгено-аморфными, а спустя 40 мин – прослеживаются участки с кристаллической структурой (раздел 5.1). В процессе экстракции РЗЭ цериевой подгруппы (на примере системы с Pr(III)) наблюдается постоянство во времени значения ре-

зонансной частоты (рис. 3.49б). Замеченная особенность указывает на различное поведение систем при экстракции РЗЭ иттриевой и цериевой подгрупп растворами Д2ЭГФК в гептане.

Подстройка частоты вибратора в ходе экстракции позволяет увеличить скорость экстракции в исследуемом диапазоне времен (0 - 60 мин) примерно на 20 %, по сравнению с постоянно заданной частотой. Необходимая подстройка частоты механических колебаний несколько осложняет практическую реализацию способа экстракции, однако достигаемый существенный эффект ускорения процесса в какой-то мере нивелирует это техническое затруднение.

Опыт показывает, что резонансная частота несколько зависит от концентрации извлекаемого элемента в системе, экстракционного реагента и рН-среды. При экстракции РЗЭ цериевой подгруппы в ходе эксперимента резонансная частота остается величиной постоянной, а при экстракции РЗЭ иттриевой подгруппы она сначала уменьшается (на 0,1 кГц) и, достигнув определенного значения, остается величиной постоянной после того, как переходные процессы завершены. Изменение резонансной частоты связано с изменением свойств ДМС – частичным переходом гелеобразной структуры в кристаллическую, наблюдаемую с помощью микроскопа, сфокусированного на межфазную поверхность экстракционной системы. Увеличение начальной концентрации РЗЭ, также как и увеличение начальной концентрации Д2ЭГФК, приводит к некоторому уменьшению резонансной частоты. Изменение рН исходного водного раствора соли РЗЭ (от ~ 5 до ~2) приводит к снижению резонансной частоты.

Таким образом, резонансная частота может служить критерием состояния ДМС и в какой-то мере процессов, происходящих в межфазной области. В случае «чистой» межфазной поверхности жидкость/жидкость резонансная частота связана с межфазным натяжением. При наличии в системе распределяемого компонента, способного адсорбироваться на межфазной поверхности (например, Д2ЭГФК), резонансная частота отражает это явление косвенно через изменение межфазного натяжения. В том же случае, когда в ДМС

возникают межфазные пленки, резонансная частота может отражать кинетику их формирования, поскольку в ходе экстракции изменяются состав и структура межфазных образований.

3.3.2. Влияние внешних факторов на коэффициент ускорения экстракции при колебательном воздействии на ДМС

Проявление межфазных явлений в экстракционных системах зависит от условий проведения процесса, существенно различается также и степень влияния механических колебаний на извлечение РЗЭ. Сразу же после приведения фаз в контакт в сильно-неравновесной системе развиваются необратимые процессы. Вызванная энергетической неоднородностью ДМС спонтанная поверхностная конвекция быстро развивается и оказывает существенное влияние на скорость экстракции в начальное время. Однако, образующиеся в результате реакции Ln(III) и ДЭГФК молекулы соли, находясь в ДМС, взаимодействуют между собой, сначала образуя агрегаты, которые, срастаясь, приводят к формированию структуры в ДМС. Таким образом, величина эффекта интенсификации процесса экстракции при наложении на систему механических колебаний зависит от начальных условий проведения процесса. Кроме того, колебания могут оказывать влияние на интенсивность протекания любого процесса.

Если частота вынужденных колебаний совпадает с одной из мод СПК, то амплитуда увеличивается, граница раздела жидкость/жидкость обновляется от межфазных образований и скорость процесса извлечения РЗЭ возрастает. Колебания влияют и на процесс структурообразования. Вначале они могут приводить к разрушению тех временных контактов, которые возникают между малыми частицами, приводя тем самым к формированию более прочных структур при дальнейшем течении процесса.

Эксперимент подтверждает комплексный характер влияния механических колебаний. Зависимость мгновенной скорости экстракции Ln(III) в органической фазе при наложении механических колебаний осциллирует во времени с более высокой амплитудой (рис. 3.50).

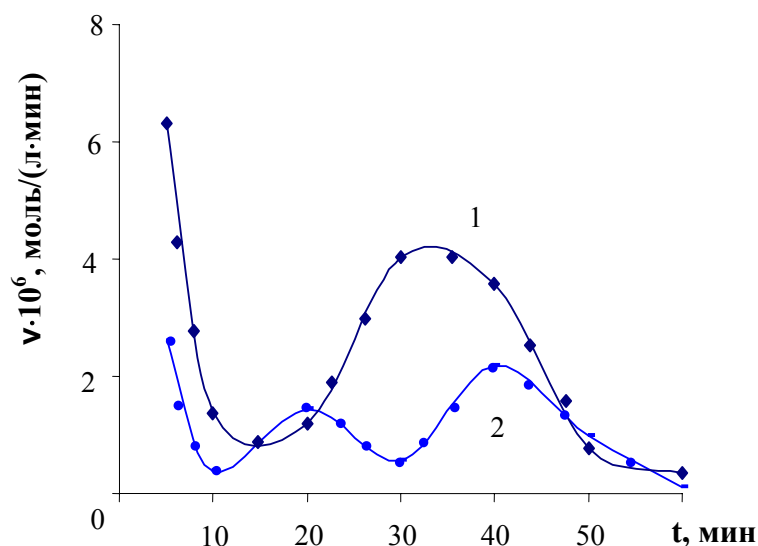


Рис. 3.50. Зависимость скорости экстракции Ni(III) от времени.

Система: 0.01 М раствор Ni(III); pH 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.
 $V_{в.ф.}/V_{о.ф.} = 8/2$. 1 – с колебаниями на резонансной частоте, 2 – без колебаний.

Кроме частоты колебаний, на процесс экстракции влияние оказывает амплитуда колебаний. Повышение напряжения на клеммах электродинамической головки, как и следовало ожидать, приводит к возрастанию концентрации РЗЭ в органической фазе (рис. 3.51, 3.52).

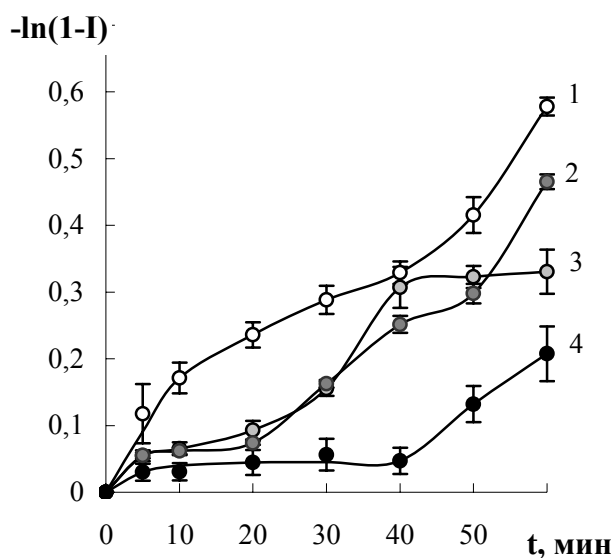


Рис. 3.51. Влияние амплитуды колебаний на процесс экстракции Er(III).

Система: 0.05 М $ErCl_3$ (pH 5.3) – H_2O / 0.05 М Д2ЭГФК – гептан. Напряжение на клеммах электродинамической головки* U, В: 1.417 (1); 0.824 (2); 0 (3); 0.445 (4).

* Амплитуда колебаний вибрирующего элемента пропорциональна напряжению на клеммах электродинамической головки.

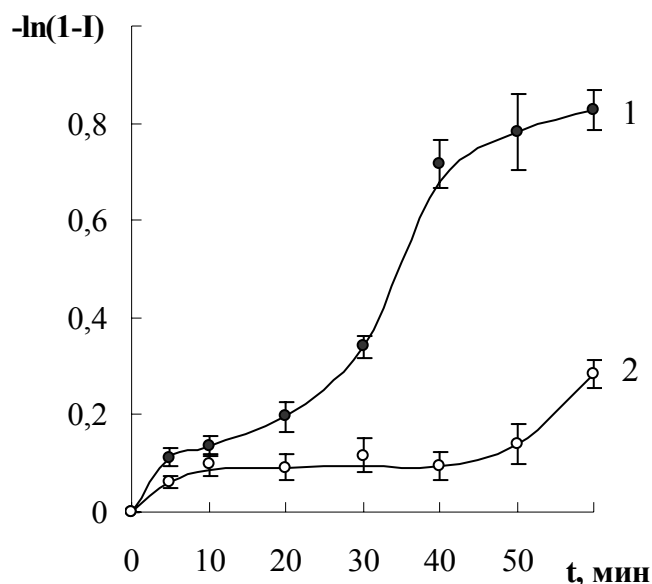


Рис. 3.52. Влияние амплитуды колебаний на процесс экстракции Nd(III).

Система: 0.05 М $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ (рН 5.3) – H_2O / 0.05 М Д2ЭГФК – толуол. U, В: 1.417 (1); 0 (2).

Зависимость коэффициента ускорения экстракции от квадрата амплитуды колебаний (A^2) является линейной, подтверждая известную зависимость между энергией, переносимой волной, и указанным параметром (рис. 3.53) [116 – 118, 329, 330].

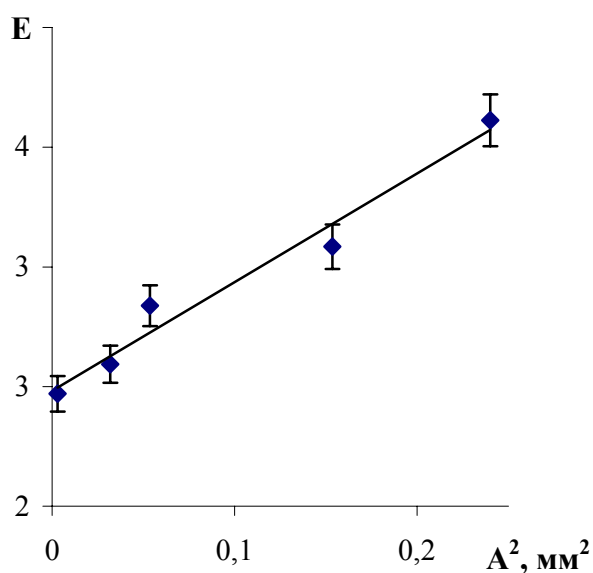


Рис. 3.53. Зависимость коэффициента ускорения экстракции от квадрата амплитуды колебаний. Водная фаза: 0,05 М раствор ErCl_3 , рН 5.3. Органическая фаза: 0.05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

Существенное влияние на интенсивность процесса экстракции РЗЭ оказывает положение вибратора. На рис. 3.54 показан эффект интенсификации процесса экстракции РЗЭ при наложении на систему механических колебаний резонансной частоты при различном положении вибратора. Удаление вибратора от межфазной границы в глубину водной или органической фазы приводит к снижению эффекта интенсификации процесса экстракции, так как энергия колебаний в основном диссипирует в объеме фаз (рис. 3.54).

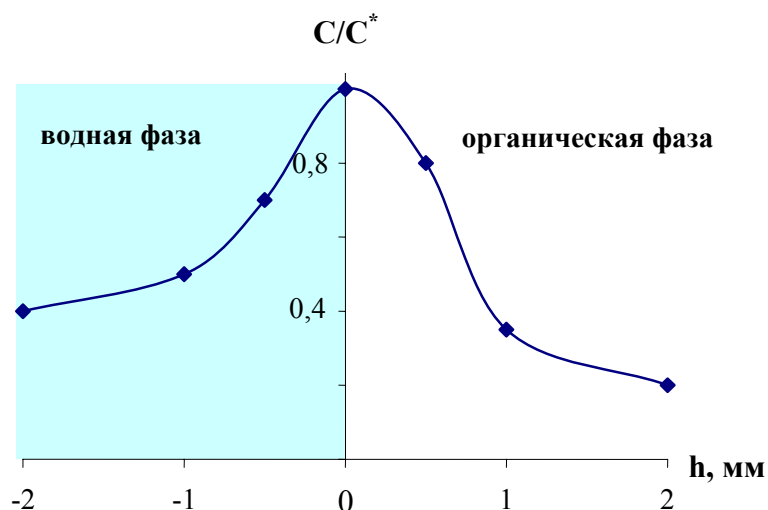


Рис. 3.54. Влияние положения вибратора на соотношение концентраций Er(III) в органической фазе при помещении вибратора в фазу (C) и на межфазную поверхность (C*). Система: 0,01 М ErCl₃ – H₂O – 0,05 М Д2ЭГФК-гептан. Нулю на рисунке отвечает положение вибратора на межфазной поверхности. Отрицательная ось соответствует удалению вибратора в водную фазу, а положительная – в органическую.

Кинетика экстракции РЗЭ при наложении на систему механических колебаний резонансной частоты существенно отличается от кинетики извлечения лантаноидов в их отсутствие. Представленные на рис. 3.55 зависимости показывают, что в поле колебаний резонансной частоты экстракция Ho(III), при прочих равных условиях, протекает с самого начала опыта (рис. 3.55, кривая 2). Такой характер зависимости объясняется тем, что в начале процесса механические колебания, локально подводимые к межфазной поверхности, оказывают влияние на интенсивность СПК, предотвращая возникновение структурно-механического барьера. Из рис. 3.55 можно заметить, что эффект влияния механических колебаний с течением времени изменяется.

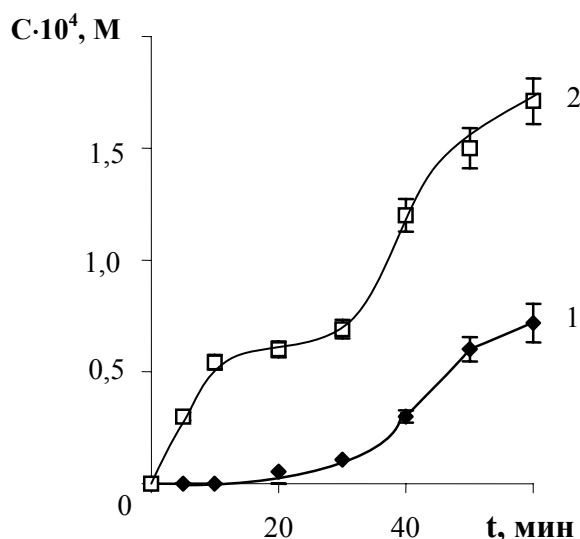


Рис. 3.55. Влияние механических колебаний межфазной поверхности на процесс экстракции Ho(III) . Водная фаза: 0,01 М раствор $\text{Ho(NO}_3)_3$, pH 5,3. Органическая фаза: 0,01 М раствор Д2ЭГФК в толуоле. Процесс проводится в отсутствие внешних колебаний (1) или при наличии колебаний частотой 4,9 кГц. (2)

Несколько иначе процесс экстракции протекает в случае, когда разбавителем экстракционного реагента (Д2ЭГФК) являются гептан или тетрахлорметан. При всех изученных концентрациях экстракционного реагента (0,01 ÷ 0,05 М) экстракция протекает с начала опыта, но при колебательном воздействии скорость в начале экстракции увеличивается и прослеживается тенденция к появлению на кинетической кривой концентрационной задержки через 10 – 30 мин от начала опыта.

Временную зависимость коэффициента ускорения экстракции можно условно разделить на три области (рис. 3.56, 3.57): первая область соответствует возникновению и развитию в системе СПК и коэффициент ускорения экстракции принимает значения порядка 5; вторая область соответствует формированию временной структуры в ДМС и коэффициент ускорения близок к 1; третья область соответствует разрушению структуры в ДМС и коэффициент ускорения экстракции имеет значение близкое к 4. Величина коэффициента ускорения экстракции и протяженность областей определяется начальными условиями проведения процесса.

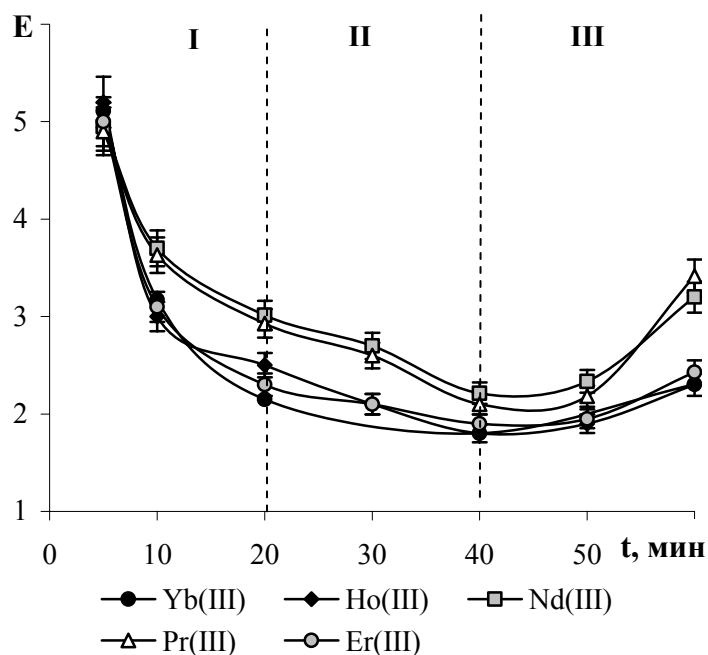


Рис. 3.56. Влияние природы извлекаемого элемента на коэффициент ускорения экстракции. Система: 0,01 М раствор соли РЗЭ: рН 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гексане.

Частота резонансная.

Из рис. 3.56 можно заметить, что коэффициент ускорения экстракции зависит не только от времени, но и от природы Ln(III). Для РЗЭ цериевой подгруппы при низких концентрациях извлекаемого элемента коэффициент ускорения экстракции выше, чем для РЗЭ иттриевой подгруппы, что обусловлено различием в структуре и толщине ДМС (глава 5).

Увеличение начальной концентрации экстракционного реагента с 0,01 до 0,05 М (рис. 3.57) приводит к изменению временных диапазонов областей, что обусловлено смещением времени начала формирования структуры в ДМС в область более низких времен, и как следствие, снижением интенсивности СПК в более ранние моменты времени.

Влияние других факторов на коэффициент ускорения экстракции представлено в приложении П.1.

Эффект увеличения скорости экстракции Ln(III) растворами Д2ЭГФК не является величиной постоянной, зависит от ряда факторов, важнейшим из которых являются концентрация экстракционного реагента в органической

фазе, извлекаемого элемента в водной фазе, их соотношение, рН раствора, природа растворителя и извлекаемого РЗЭ, а также время. В связи с этим целесообразно рассмотреть влияние механических колебаний в ДМС на коэффициент ускорения экстракции при разных временных срезах.

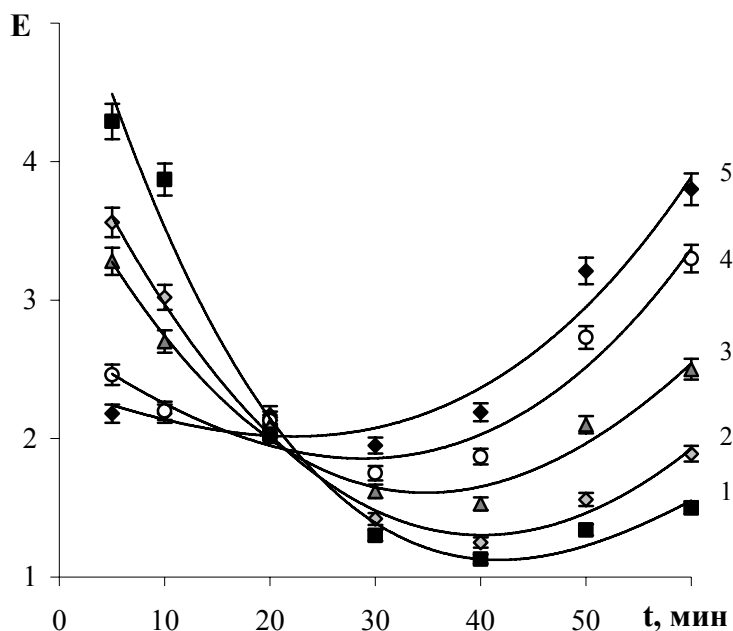


Рис. 3.57. Влияние начальной концентрации Д2ЭГФК на коэффициент ускорения экстракции Er(III) . Система: 0,05 М раствор Er(III) ; рН 5,3 / раствор Д2ЭГФК в гептане с концентрацией 0,01 М (1); 0,02 М (2); 0,03 М (3); 0,04 М (4); 0,05 М (5). Частота резонансная.

При малом времени контакта фаз (5 мин) увеличение начальной концентрации Д2ЭГФК в органической фазе (при неизменной начальной концентрации Ln(III) в водной фазе) приводит к снижению величины коэффициента ускорения экстракции при колебательном воздействии на динамический межфазный слой, причем в случае систем с алифатическим разбавителем эффект влияния выражен в большей степени, чем в системах с ароматическим разбавителем (рис. 3.58).

Влияние природы Ln(III) в начальный момент времени на величину коэффициента ускорения экстракции слабо выражено, и можно считать статистически незначительным. Это обусловлено следующим: в момент приведения двух жидких фаз в контакт в системе возникает и развивается СПК, интенсивность которой определяется градиентами поверхностного натяжения,

которые в начальный момент слабо зависят от природы РЗЭ (т.к. в этом случае скорость процесса структурообразования не велика).

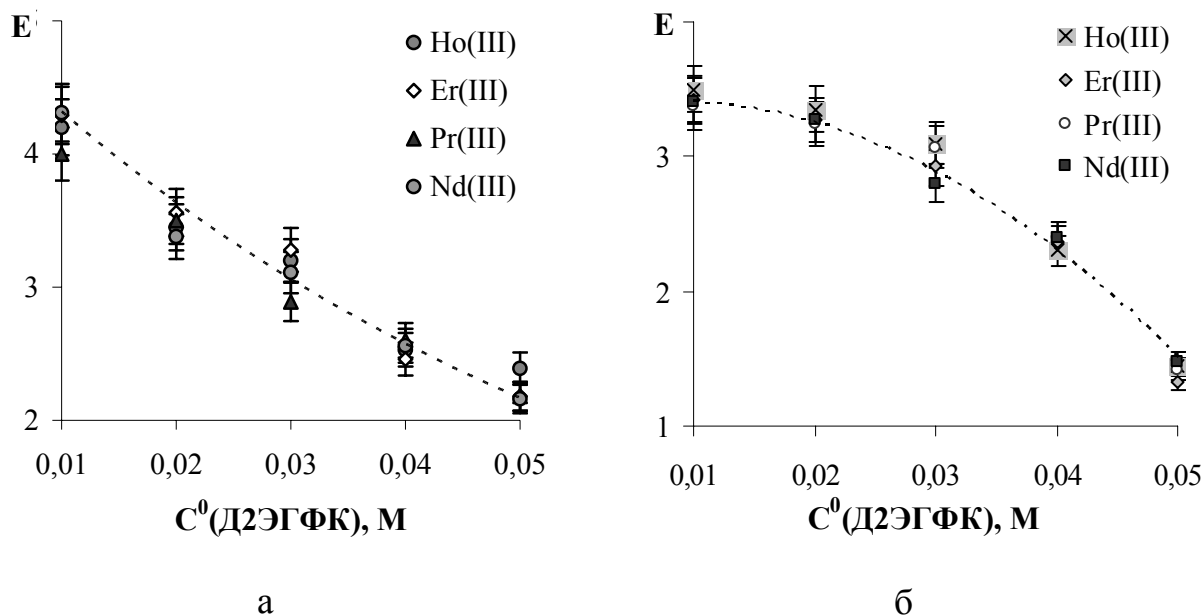


Рис. 3.58. Влияние начальной концентрации экстракционного реагента на коэффициент ускорения экстракции. Водная фаза: 0.05 М раствор соли Ln(III); pH 5.3. Органическая фаза: раствор Д2ЭГФК в гептане (а) или толуоле (б). Данные относятся к 5 мин от начала опыта.

Подвод механической энергии изменяет интенсивность СПК, и как следствие, гидродинамическую обстановку в ДМС и в прилегающих фазах. Роль механических колебаний в данный период высока. Повышение начальной концентрации Д2ЭГФК приводит одновременно к двум эффектам: накоплению Ln(III) в ДМС и, как следствие, к снижению интенсивности СПК и к повышению скорости растворения накопившейся в ДМС соли Ln(III), образованию кислой соли $LnR_3 \cdot xHR$ (где HR – Д2ЭГФК), переходу ее в органическую фазу. Так как с увеличением начальной концентрации Д2ЭГФК коэффициент ускорения экстракции снижается, то можно считать, что механические колебания оказывают влияние на процесс деструкции образующейся непрочной структуры. Визуальные наблюдения за переходным слоем показывают, что образующаяся средняя соль Ln(III) вследствие адгезии прилипает к виброэлементу, но в определенный момент наблюдается растрескивание в ближнем окружении виброэлемента. Снижение коэффициента ускорения

при увеличении концентрации Д2ЭГФК обусловлено высокой скоростью структурообразования в ДМС.

При использовании толуола в качестве растворителя интенсивность спонтанной поверхностной конвекции ниже, чем в случае гептана, так как ниже градиент межфазного натяжения. Это приводит к тому, что коэффициент ускорения экстракции принимает более низкие значения по сравнению с гептаном (рис. 3.58б).

По мере увеличения времени контакта фаз величина коэффициента ускорения экстракции уменьшается, также ослабляется его зависимость от концентрации экстракционного реагента. При времени контакта фаз равном 20 мин, зависимость коэффициента ускорения экстракции от начальной концентрации Д2ЭГФК выражена слабо (рис. 3.59), но для элементов иттриевой подгруппы (типичными представителями которой являются Er(III) и Ho(III)) она более выражена, чем в системах с элементами цериевой подгруппы.

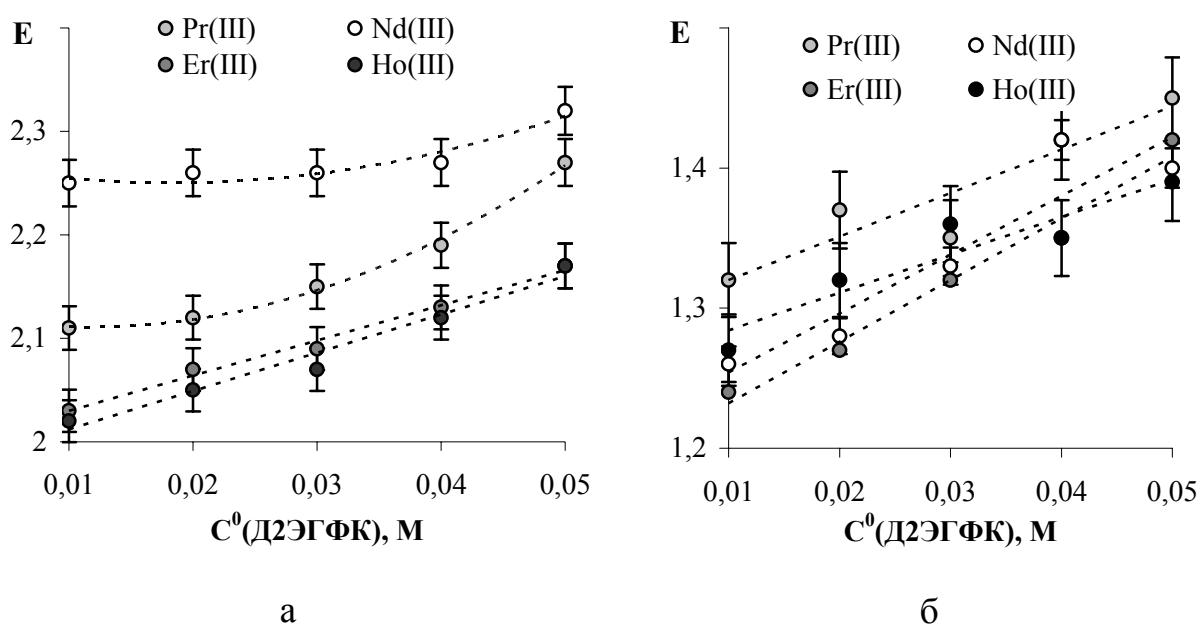


Рис. 3.59. Влияние начальной концентрации экстракционного реагента на коэффициент ускорения экстракции. Водная фаза: 0.05 М раствор соли Ln(III); pH 5.3. Органическая фаза: раствор Д2ЭГФК в гептане (а) или толуоле (б). Данные относятся к 20 мин от начала опыта.

При 20 мин от начала опыта СПК подавлена формированием структуры в переходной области; коэффициент ускорения немного больше 1, т.е. в

данный период механические колебания оказывают влияние на процесс накопления Ln(III) в ДМС.

При больших временах контакта фаз (50 мин) зависимость коэффициента ускорения экстракции от начальной концентрации Д2ЭГФК вновь проявляется, но, в отличие от таковой для малого времени контакта фаз, здесь, напротив, величина коэффициента ускорения экстракции возрастает при повышении концентрации Д2ЭГФК (рис. 3.60).

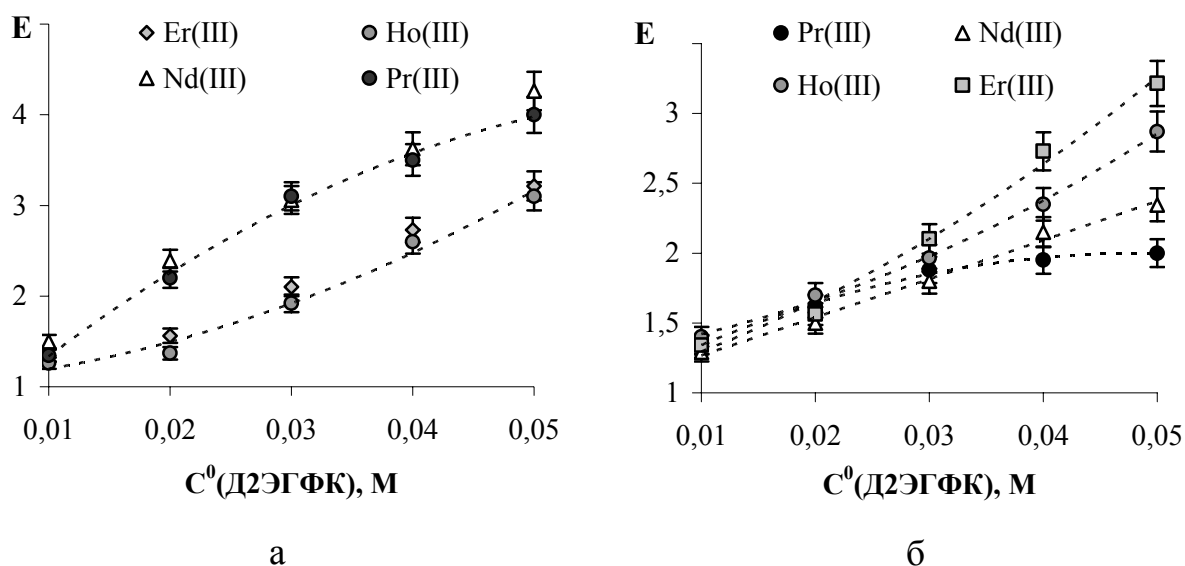


Рис. 3.60. Влияние начальной концентрации экстракционного реагента на коэффициент ускорения экстракции. Водная фаза: 0.05 М раствор соли Ln(III); pH 5.3. Органическая фаза: раствор Д2ЭГФК в гептане (а) или толуоле (б). Данные относятся к 50 мин от начала опыта.

При этом в случае систем с гептаном и одинаковой концентрации Д2ЭГФК для элементов иттриевой подгруппы эффект более выражен, чем для систем с толуолом, где это различие наблюдается при концентрации Д2ЭГФК больше 0.03 М. Следует отметить, что коэффициент ускорения при наложении механических колебаний резонансной частоты в системе с РЗЭ цериевой подгруппы выше, чем при экстракции РЗЭ иттриевой. Это связано с различием структур, образующихся в межфазном слое. В первом случае формируется высокоэластичная гелеобразная структура. Во втором случае возникает полимерный кристаллический гель.

В поле колебаний разрушаются те временные структуры, которые возникают в отсутствие колебательного воздействия и межфазная граница становится более проницаемой (раздел 5.2). Вблизи вибратора остается небольшой участок межфазной поверхности, свободный от структурно-механического барьера, и поэтому процесс экстракции не прекращается (рис. 3.61). Так обстоит ситуация, если извлекаемым элементом является представитель РЗЭ иттриевой подгруппы и разбавителем Д2ЭГФК – алифатическое соединение.



а



в



б



г

Рис. 3.61. Изображения фрагментов ДМС в системе Ег(III)-Д2ЭГФК в гептане при колебательном воздействии на ДМС

В других случаях имеет место искривление межфазной поверхности и прилипание материала межфазного образования к вибратору (рис. 3.62).

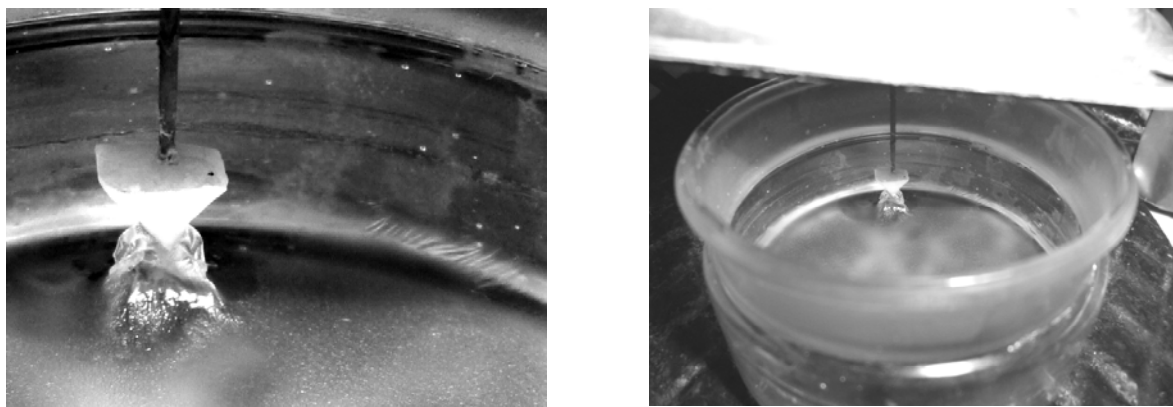


Рис. 3.62. Изображения фрагментов ДМС в системе Pr(III)-Д2ЭГФК в гептане при колебательном воздействии на ДМС.

Увеличение начальной концентрации соли Ln(III) (рис. 3.63) в водной фазе во всем исследованном диапазоне времен (0-60 мин) приводит к снижению величины коэффициента ускорения экстракции.

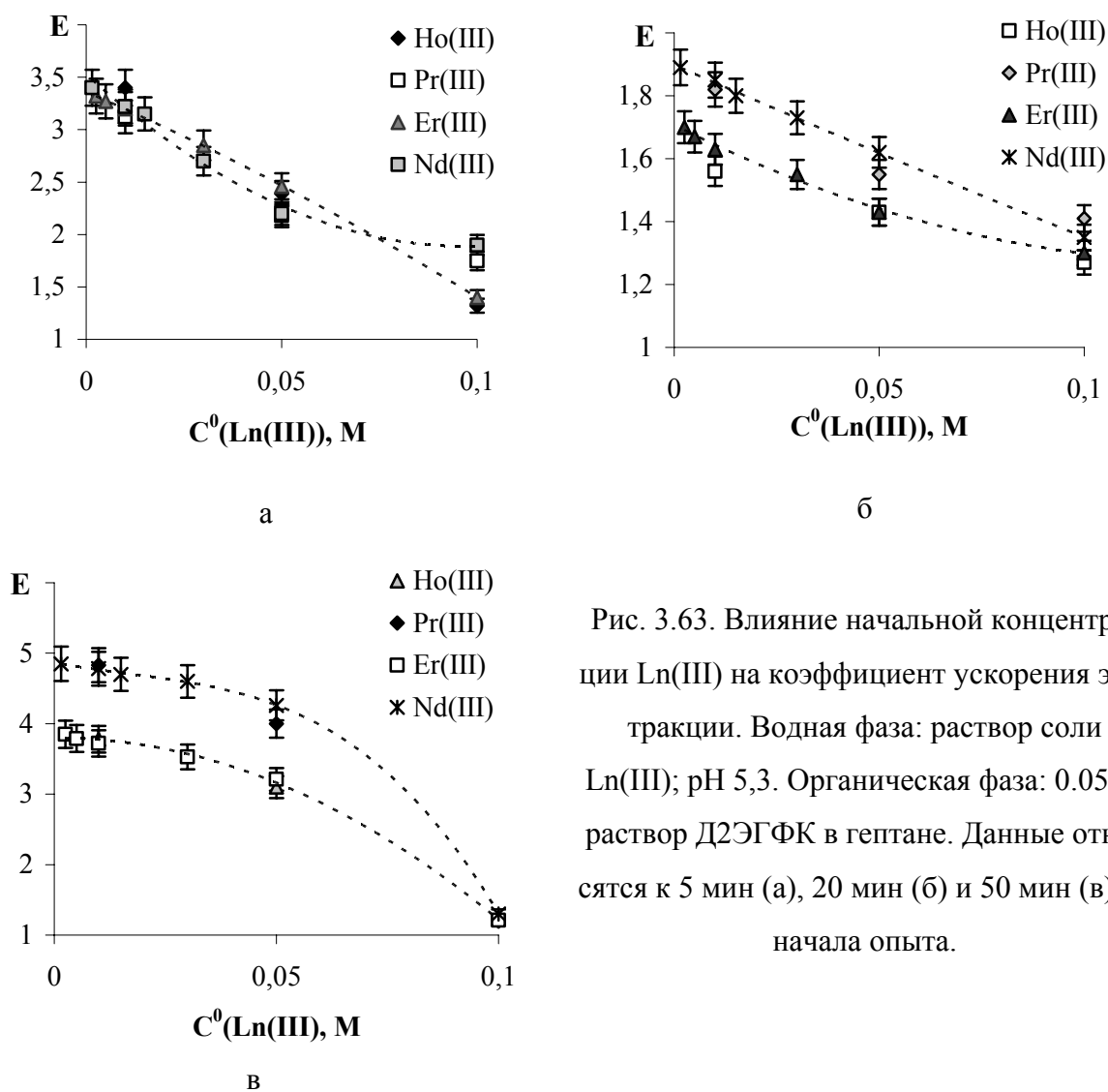


Рис. 3.63. Влияние начальной концентрации Ln(III) на коэффициент ускорения экстракции. Водная фаза: раствор соли Ln(III); pH 5,3. Органическая фаза: 0.05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Данные относятся к 5 мин (а), 20 мин (б) и 50 мин (в) от начала опыта.

При начальной концентрации соли Ln(III) в водной фазе, равной 0.1 М и выше, коэффициент ускорения экстракции немного превышает 1.

Обычно рН исходного водного раствора в экспериментах задавалось равной 5.3, поскольку степень извлечения при таком рН выше, чем при более низких значениях рН. При снижении рН также уменьшается и величина коэффициента ускорения экстракции, причем в начале (5 ÷ 4) это снижение резкое, а затем оно выражено слабо (рис. 3.64).

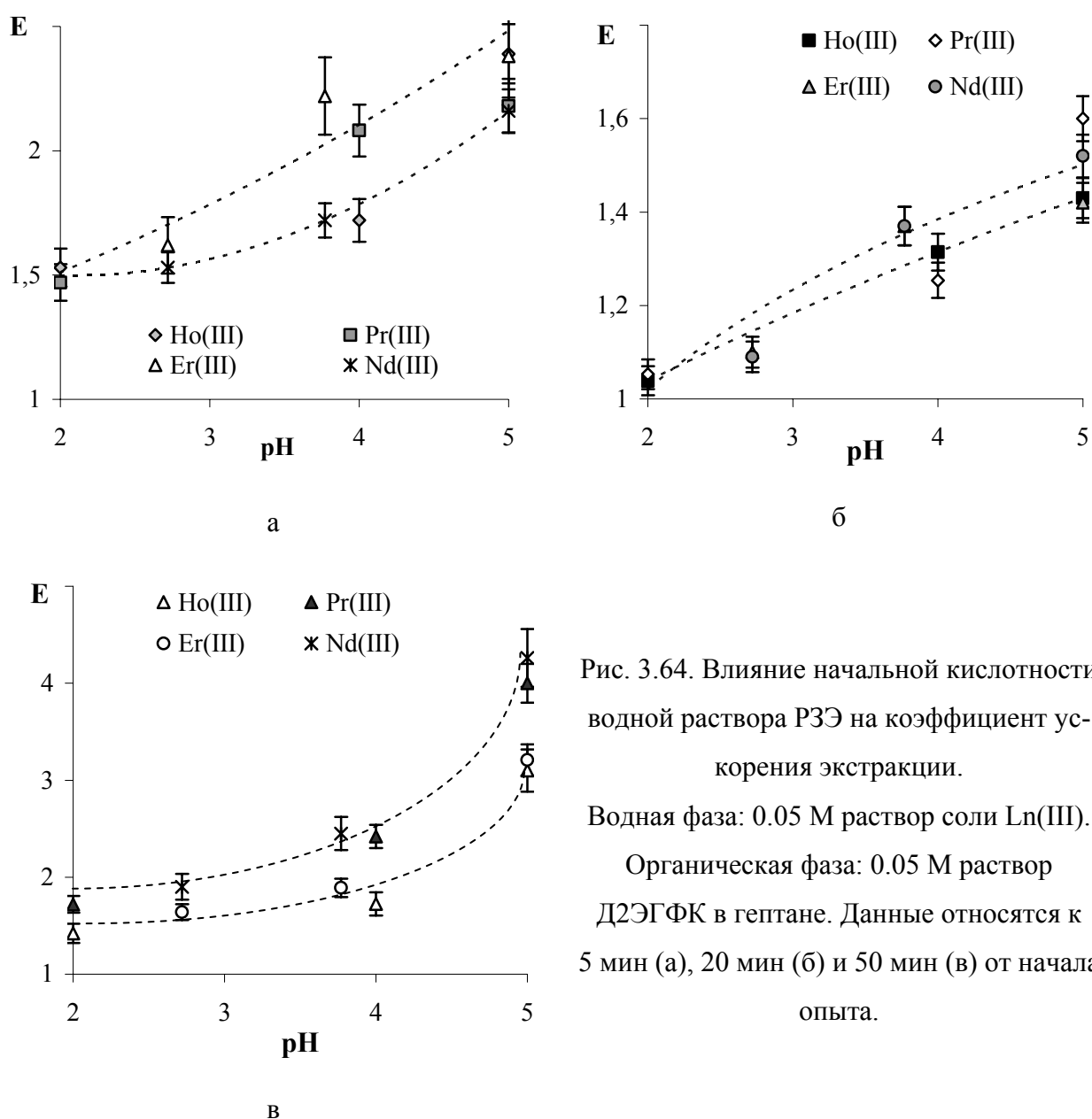


Рис. 3.64. Влияние начальной кислотности водной раствора РЗЭ на коэффициент ускорения экстракции. Водная фаза: 0.05 М раствор соли Ln(III). Органическая фаза: 0.05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Данные относятся к 5 мин (а), 20 мин (б) и 50 мин (в) от начала опыта.

Если в качестве растворителя использовать тетрахлорметан, то зависимость коэффициента ускорения экстракции от времени проходит через мак-

симум. Избыточное количество экстракционного реагента приводит, с одной стороны, к повышению накопления ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида в ДМС, а с другой стороны – к его растворению и переходу в органическую фазу. Данные процессы оказывают влияние на интенсивность развития в системе СПК и волнообразования на межфазной поверхности.

В поле механических колебаний увеличивается амплитуда колебаний межфазной поверхности, она оказывается свободной от межфазных образований, что приводит к обновлению межфазной поверхности и повышению коэффициента ускорения экстракции.

Однако скорость образования ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида высока, движущая сила процесса экстракции снижается, количество Д2ЭГФК уменьшается и наступает такой момент, когда СПК подавляется формированием межфазной пленки (коэффициент ускорения экстракции снижается), что особенно заметно в случае применения 0,1 М раствора соли Ln(III)) (рис. 3.65).

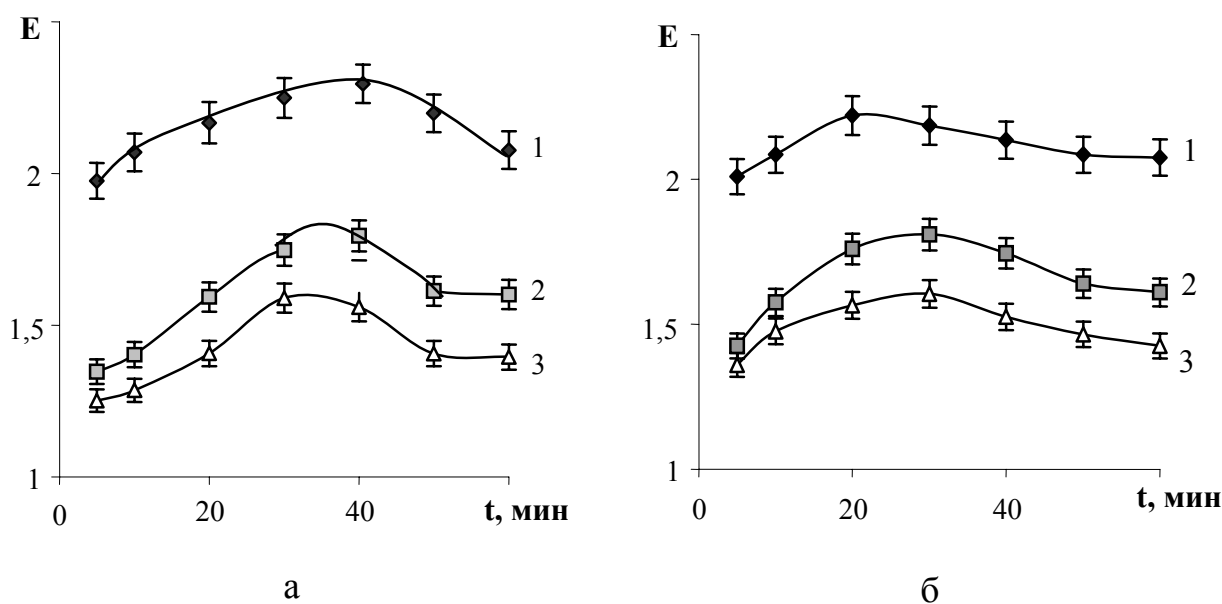


Рис. 3.65. Влияние начальной концентрации извлекаемого элемента Eг(III) (а) или Pr(III) (б) на коэффициент ускорения экстракции.

Водная фаза: 0,01 М (1); 0,05 М (2) или 0,1 М (3) раствор LnCl₃; pH 5,3.

Органическая фаза: 0.05 М раствор Д2ЭГФК в тетрахлорметане.

Из рис. 3.65 видно, что точка максимума с повышением концентрации извлекаемого элемента смещается в область низких времен, что подтвержда-

ет правомерность предложенной гипотезы. В случае применения тетрахлорметана в качестве растворителя Д2ЭГФК участок III, соответствующий разрушению ДМС, отсутствует. Следовательно, основное влияние механические колебания оказывают на интенсивность СПК.

Увеличение начальной концентрации Д2ЭГФК приводит к смещению точки максимума в область высоких времен (рис. 3.66).

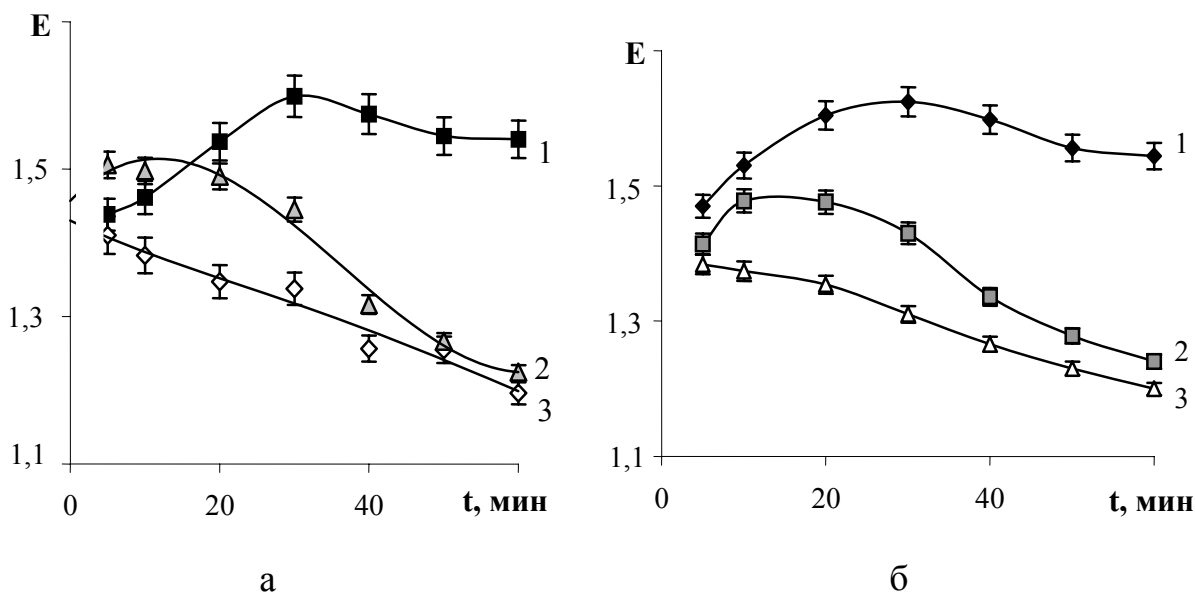


Рис. 3.66. Влияние начальной концентрации экстрагента на коэффициент ускорения экстракции.

Водная фаза: 0,05 М раствор ErCl_3 (а) или Pr(III) (б) pH 5,3.

Органическая фаза: 0,05 М (1), 0,03 М (2) или 0,01 М (3) раствор Д2ЭГФК в тетрахлорметане.

При извлечении Ln(III) из 0,05 М водных растворов 0,01 М раствором Д2ЭГФК в тетрахлорметане избыточного по сравнению со стехиометрическим по реакции 1 избытка экстракционного реагента нет, и в системе протекает процесс накопления в ДМС, что приводит к подавлению СПК и снижению коэффициента ускорения экстракции. Во всем исследуемом диапазоне концентраций извлекаемого элемента и экстракционного реагента, а также диапазоне времен 0-60 мин различия в поведении РЗЭ иттриевой и цериевой подгрупп обнаружено не было.

Представленные на рис. 3.58 - 3.66 результаты исследований показывают, что коэффициент ускорения экстракции имеет наибольшие значения в начальные моменты времени и всегда снижается во времени. Такой ход зависимости объясняется известными факторами. В момент приведения фаз в контакт образуется неравновесная система, характеризующаяся наибольшим перепадом свойств на границе раздела фаз и максимальной движущей силой процесса переноса. Растекание одной жидкости по поверхности другой приводит к появлению концентрационных и энергетических неоднородностей, которые порождают спонтанную поверхностную конвекцию. За возникновением и развитием СПК можно наблюдать с помощью микроскопа, отслеживая траекторию перемещения «невесомых» пылинок, попадающих в ячейку при ее протирке фильтровальной бумагой.

В режиме СПК межфазная поверхность совершает сложное движение, имеющее тангенциальную и нормальную составляющие. Такое движение можно представить в виде суперпозиции колебаний определенных частот. Подбирая частоту колебаний вибратора, можно добиться того, что она совпадет с какой-нибудь модой колебаний элемента межфазной поверхности и амплитуда колебаний увеличится вследствие явления резонанса. Амплитуда колебаний в экспериментах мала (менее 1 мм) и они не приводят к нарушению сплошности межфазной поверхности; однако при резонансе это не исключено. Растекание и СПК обуславливают более высокие значения коэффициента ускорения в начале экстракции.

Интенсивность СПК со временем уменьшается, снижается и коэффициент ускорения экстракции, стремясь в большинстве случаев к 1.

Приведенные экспериментальные данные объясняются в рамках следующей модели. Экстракция Ln(III) растворами Д2ЭГФК в разбавителях сопровождается рядом межфазных явления, среди которых важная роль принадлежит спонтанной поверхностной конвекции и структурообразованию в динамическом межфазном слое, приводящему к формированию структурно-механического барьера ввиду низкой растворимости средней (и основных) солей, образуемых Д2ЭГФК и Ln(III), который в отсутствие колебательного

воздействия и высокой концентрации Ln(III) практически подавляет его извлечение в органическую фазу. Спонтанная поверхностная конвекция имеет более высокую интенсивность в момент контакта фаз, поскольку градиент межфазного натяжения ее вызывающий в этот момент времени максимальный, причем для систем с гептаном эффект ускорения выражен в большей мере, чем в системах с толуолом, что согласуется с данными по межфазному натяжению для этих систем.

Влияние колебательного воздействия на динамический межфазный слой при малых временах контакта фаз значительно, поскольку интенсивность спонтанной поверхностной конвекции высока и при совпадении частот (вынужденных и собственных колебаний) амплитуда колебаний возрастает. При этих условиях наблюдается ~ 5-кратное повышение скорости процесса. Со временем спонтанная поверхностная конвекция угасает, с одной стороны, вследствие снижения движущей силы процесса экстракции, с другой стороны (и в данном случае, что очень важно) – ввиду формирования структурно-механического барьера.

При средних временах контакта фаз (~ 20 мин) и невысокой концентрации соли Ln(III) в водной фазе формируется структурно-механический барьер (межфазная пленка), но локальный подвод дополнительной энергии в динамический межфазный слой путем колебательного воздействия оказывает негативное воздействие на его формирование. Скорость экстракции увеличивается в 1,2 – 1,5 раза.

Различие в свойства ДМС сказывается на величине коэффициента ускорения экстракции. В начальный момент времени механическая прочность межфазной пленки еще не велика как в случае элементов иттриевой, так и цериевой подгрупп, но если в случае элементов цериевой подгруппы пленка деформируется обратимо, то в случае элементов иттриевой подгрупп она частично разрушается (в случае использования гептана в качестве разбавителя), что и обуславливает большую величину эффекта интенсификации, наблюдаемую на рис. 3.60.

При временах больших 30 мин межфазная пленка достаточно прочная; она отделяет водную фазу от органической фазы и процесс экстракции подавлен. Однако вблизи вибратора наблюдается небольшая область межфазной поверхности не покрытая межфазной пленкой, через которую и осуществляется извлечение Ln(III) из водной фазы. В период разрушения структурированного ДМС скорость экстракции возрастает в 3 - 4 раза.

Роль колебательного воздействия состоит в локальном подводе дополнительной энергии в динамический межфазный слой, увеличению амплитуды колебаний на резонансной частоте, изменению гидродинамической обстановки на межфазной поверхности и в объемах фаз, а также изменению проницаемости ДМС. Развитие данных процессов приводит к увеличению коэффициента ускорения экстракции в системах с f-элементами и Д2ЭГФК.

Рассмотренные закономерности имеют место при экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК в поле механических колебаний. В случае извлечения РЗЭ растворами ТБФ следует отметить ряд особенностей.

При повышении начальной концентрации ТБФ в гептане с 0,1 до 0,5 М и в случае извлечения Nd(III), и в случае извлечения Er(III) коэффициент ускорения экстракции, при прочих равных условиях, уменьшается примерно в 4 раза при времени процесса 0-60 мин (рис. 3.67). Однако даже через 60 мин от момента приведения фаз в контакт коэффициент ускорения экстракции принимает значения $3 \div 4$, причем большее значение имеет система с Nd(III) и концентрацией ТБФ равной 0,1 М.

Влияние начальной концентрации соли РЗЭ в водном растворе на величину коэффициента ускорения экстракции выражено в меньшей степени, причем оно более заметно в первые 20 мин опыта. При временах более 30 мин величина коэффициента ускорения экстракции не превышает 1,5, даже при увеличении концентрации на порядок (рис. 3.68). Большее значение коэффициента ускорения экстракции присуще системам с меньшей концентрацией соли лантаноида, причем в случае системы с Er(III) в течение первых 20 мин влияние механических колебаний в межфазном слое выражено в большей степени.

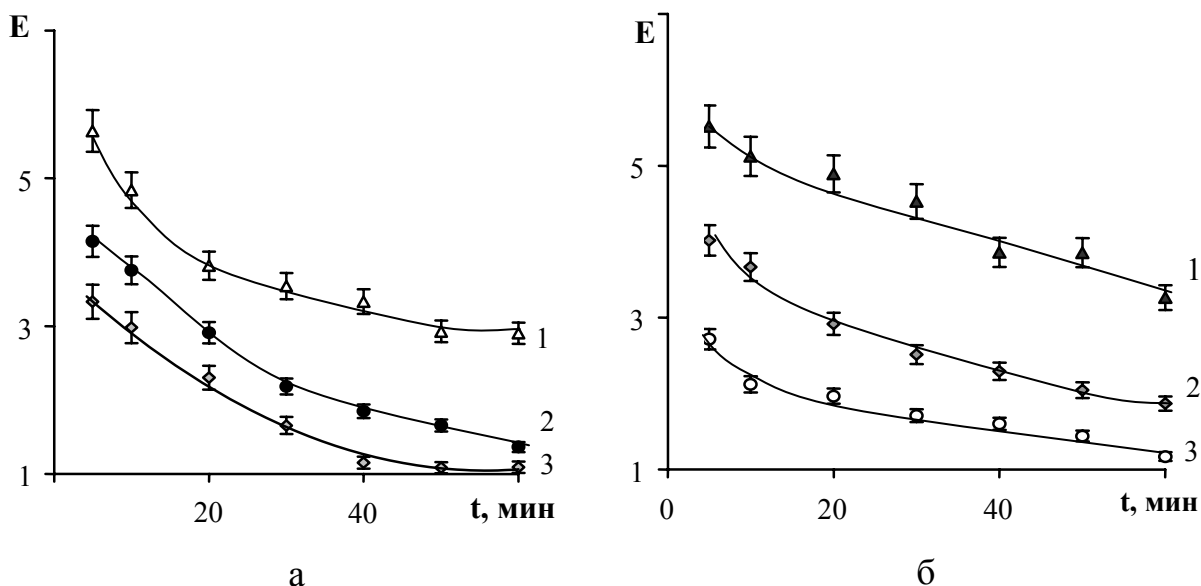


Рис. 3.67. Влияние начальной концентрации экстрагента на коэффициент ускорения экстракции. Водная фаза: 0,05 М раствор ErCl_3 (а) или NdCl_3 (б); рН 2,4. Органическая фаза 0,1 М (1), 0,2 М (2) и 0,5 М (3) раствор ТБФ в гептане. Частота резонансная.

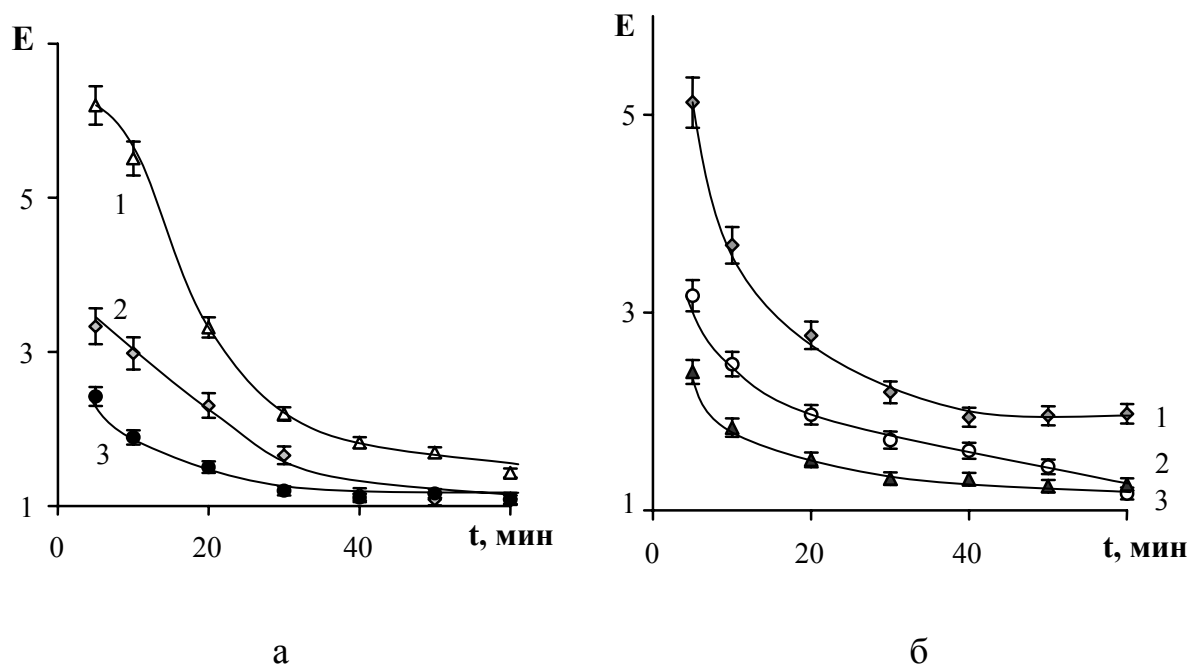


Рис. 3.68. Влияние начальной концентрации извлекаемого элемента на коэффициент ускорения экстракции. Водная фаза: 0,01 М (1), 0,05 М (2) или 0,1 М (3) раствор ErCl_3 (а) или NdCl_3 (б); рН 2,4. Органическая фаза: 0,05 М раствор ТБФ в гептане. Частота резонансная.

Влияние pH исходной водной фазы на величину коэффициента ускорения экстракции наиболее заметно в течение первых 30 мин и к концу опыта (60 мин) практически исчезает (рис. 3.69). Большее значение коэффициента ускорения экстракции наблюдается для систем с меньшим значением pH. Влияние природы лантаноида на величину коэффициента ускорения экстракции невелико.

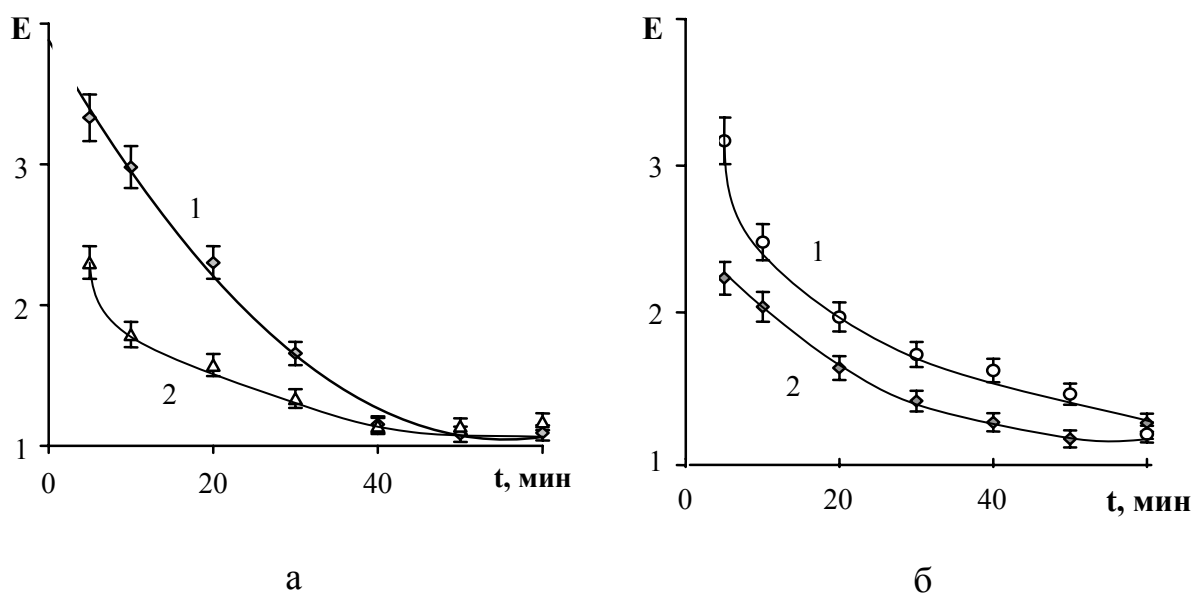


Рис. 3.69. Влияние начальной кислотности водного раствора на коэффициент ускорения экстракции. Водная фаза: 0,05 М раствор ErCl_3 (а) или NdCl_3 (б); pH 2,4 (1) или 5,3 (2).

Органическая фаза: 0,05 М раствор ТБФ в гептане.

Влияние природы разбавителя экстракционного реагента неоднозначно, хотя во всех случаях даже в конце опыта величина коэффициента ускорения экстракции больше 1 (рис. 3.70). Наибольшие значения коэффициента ускорения экстракции имеют место в системе, в которой органическая фаза гептан. Наиболее существенное различие наблюдается при временах менее 10 мин. Если в случае с Er(III) значения коэффициента ускорения экстракции одинаково для систем и с гептаном, и с толуолом (рис. 3.70а), то в системе с Nd(III) именно в этом диапазоне времени наблюдается наибольшее различие в величинах коэффициента ускорения экстракции, определяемых при одном и том же времени (рис. 3.70б). Система, в которой разбавителем является тетрахлорметан, характеризуется невысоким (примерно 1,3) значением ко-

эфициента ускорения экстракции мало изменяющимся во времени, начиная уже с 10 мин после приведения фаз в контакт.

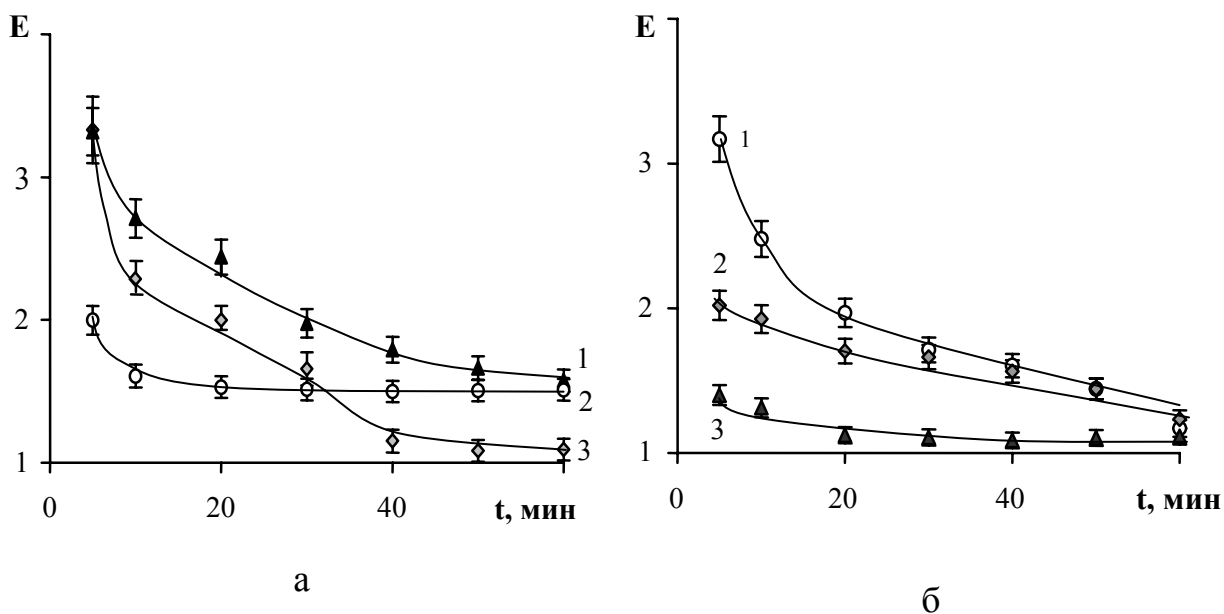


Рис. 3.70. Влияние природы разбавителя на коэффициент ускорения экстракции. Водная фаза: 0,05 М раствор $EgCl_3$ (а) или $NdCl_3$ (б); pH 2,4. Органическая фаза: 0,05 М раствор ТБФ в гептане (1), тетрахлорметане (2) или толуоле (3).

При интерпретации этих зависимостей следует учесть свойства переходного слоя. Оцененные по правилу Антонова величины межфазного натяжения при $20^{\circ}C$ находятся в согласии с изменением коэффициентов ускорения экстракции при временах более 30 мин. При малых временах следует учитывать особенности формирования динамического межфазного слоя. Влияние природы разбавителя (рис. 3.70) коэффициент ускорения экстракции обусловлено различной сольватирующей способностью ТБФ в гептане, толуоле или тетрахлорметане, и, как следствие, различной степенью блокировки межфазной поверхности.

О причинах снижения коэффициента ускорения экстракции в начале процесса, вызванных неравновесностью системы, было отмечено выше. Они были обнаружены при визуальных наблюдениях за межфазным слоем системы. Для примера на рис. 3.71 представлены фотографии, указывающие на развитие СПК.

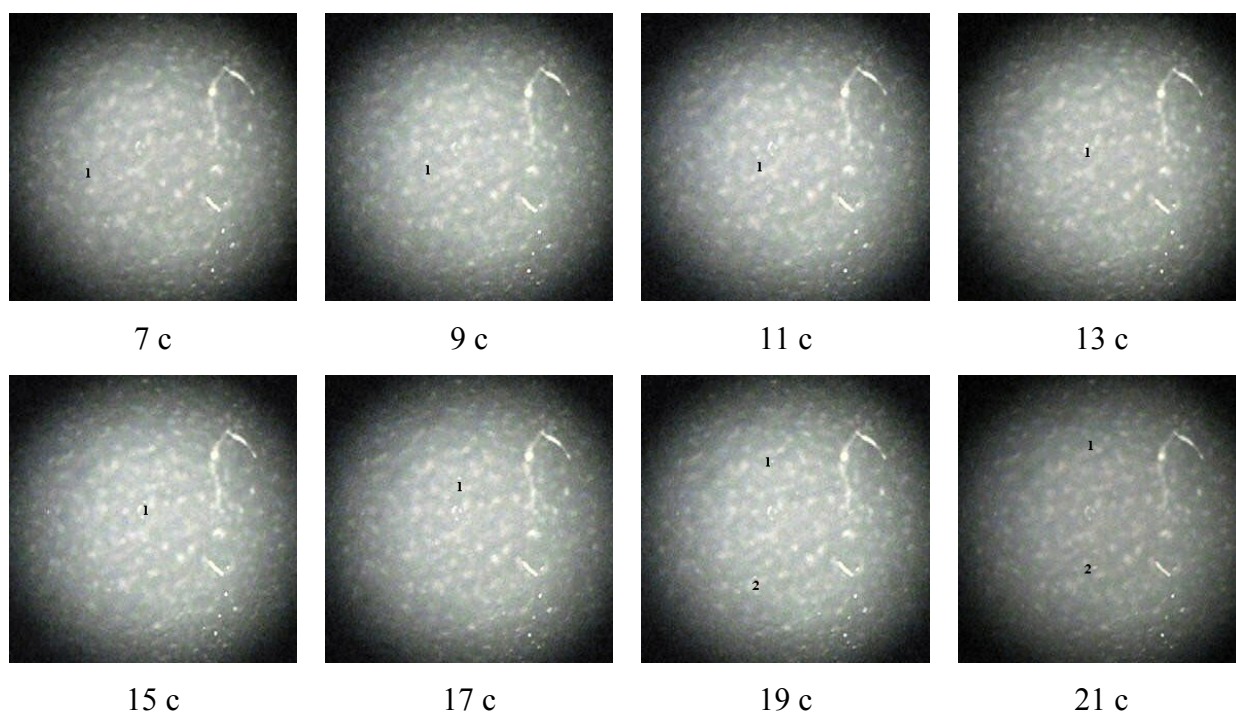


Рис. 3.71. Микрофотографическое изображение положения трассера на межфазной поверхности системы 0,05 М водный раствор NdCl_3 (рН 2,4) / 0,5 М раствор ТБФ в гептане через $(600 \times x)$ с от момента контакта фаз. Значение x представлено под рисунком. Увеличение микроскопа 14. Цифрами помечены трассеры, за перемещением которых наблюдали.

Другая причина снижения коэффициента ускорения экстракции была установлена при составлении балансовых уравнений. В системе с ТБФ, также как и с системе с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой, наблюдается накопление РЗЭ в межфазном слое, хотя величина накопления существенно меньше. В условиях наших экспериментов она не превышала 7 %. При этом фактор накопления, также как и коэффициент ускорения экстракции, уменьшается во времени (раздел 3.3.3).

Полученные зависимости укладываются в рамках рассмотренной модели, связанной с различной скоростью накопления РЗЭ в ДМС экстракционной системы и, как следствие, различной степенью блокировки межфазной поверхности. Кроме того, из рис. 3.67 – 3.69 можно заметить, что влияние природы лантаноида на величину коэффициента ускорения экстракции невелико. Формирующийся при экстракции Er(III) (Nd(III)) растворами ТБФ динамический межфазный слой является вязкоэластичным и дополнительная энергия диссипирует в этом слое.

Таким образом, процесс извлечения РЗЭ растворами ТБФ в разбавителе при наложении механических колебаний резонансной частоты на ДМС позволяет в начальные моменты времени повысить скорость экстракции в системе без принудительного перемешивания примерно в 5 раз. Со временем эффект снижается, и к 60 мин его величина составляет $1,2 \div 1,5$ раза. Сравнивая зависимости коэффициента ускорения экстракции при использовании в качестве экстракционных реагентов ТБФ и Д2ЭГФК, можно заметить, что процесс структурообразования в ДМС в случае Д2ЭГФК выражен в большей степени, чем в случае ТБФ. При использовании ТБФ в качестве экстрагента отсутствует область, где коэффициент ускорения экстракции возрастает, что обусловлено вязкоэластичным свойством ДМС, т.е. его деформируемостью в поле колебаний, а не разрушением, как в случае Д2ЭГФК.

3.3.3. Накопление редкоземельных элементов в ДМС экстракционной системы при колебательном воздействии

В разделе 3.2 было рассмотрено накопление РЗЭ в ДМС при их экстракции растворами Д2ЭГФК или ТБФ в отсутствие механического воздействия на ДМС. Эти исследования показали, что в ДМС может накапливаться до 30 % от первоначального количества РЗЭ в системе. На практике экстракционные процессы проводят при принудительном перемешивании или при вибрационном воздействии на систему. В связи с этим представляет интерес рассмотреть закономерности накопления РЗЭ в ДМС в условиях приближенных к тем, которые реализуются в колоннах с осцилляцией потоков.

Кинетические кривые накопления при локальном колебательном воздействии на ДМС несколько отличаются от таковых, полученных в отсутствие. Участок с постоянным значением накопления при экстракции Er(III) растворами Д2ЭГФК или менее выражен, или практически исчезает. Фактор накопления в зависимости от времени проходит через максимум, абсцисса которого точно не известна (в связи с отсутствием в интервале времен до 5 мин данных по концентрации извлеченного Ln(III) ввиду ее малости и трудности аналитического определения) (рис. 3.72).

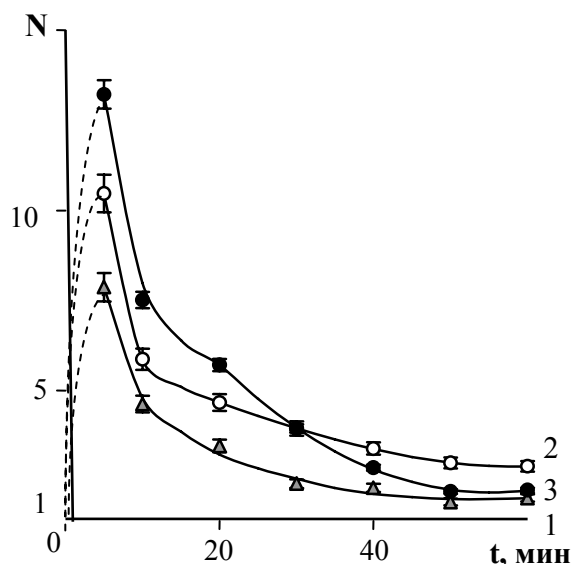


Рис. 3.72. Влияние частоты приложенных колебаний на фактор накопления. Водная фаза: 0,05 М раствор ErCl_3 ; pH 5,3. Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Напряжение на клеммах головки 0,824 В. Частота колебаний, кГц: 6,5 (1); 6,6 (2); 6,7 (3).

При увеличении амплитуды колебаний вибрирующего элемента наблюдается повышение накопления Er(III) в ДМС (рис. 3.73а), но со временем фактор накопления уменьшается (рис. 3.73б).

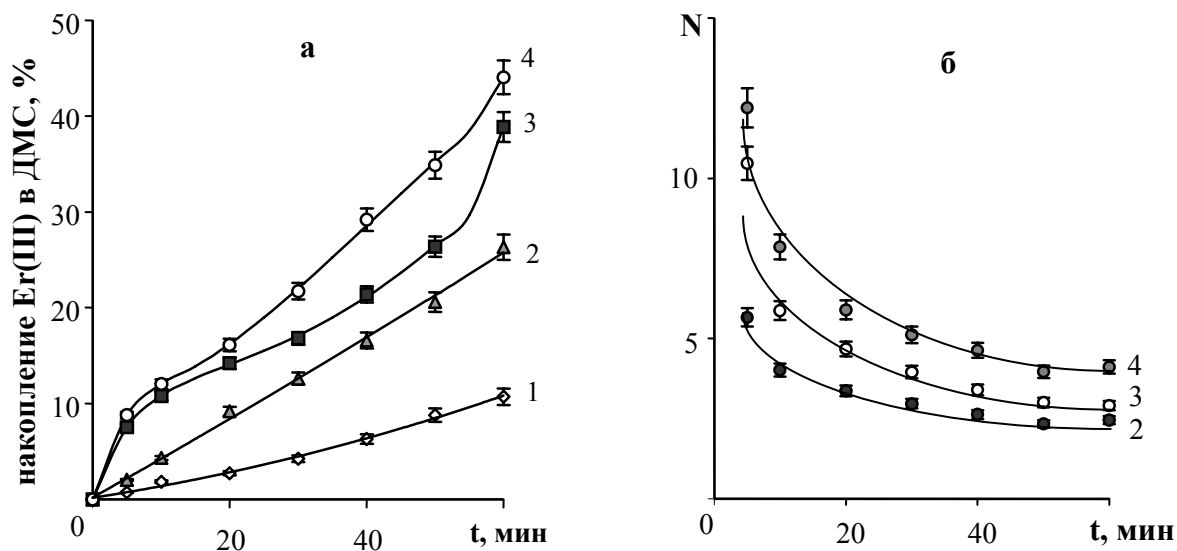


Рис. 3.73. Влияние напряжения на накопление Er(III) в ДМС (а) и на фактор накопления (б). Водная фаза: 0,05 М раствора ErCl_3 ; pH 5,3. Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Частота 6,6 кГц. Напряжение на клеммах электродинамической головки, В: 0(1); 0,42 (2); 0,82 (3); 1,42 (4).

Увеличение концентрации экстракционного реагента (Д2ЭГФК) по-разному влияет на накопление РЗЭ в ДМС и на фактор накопления. В системе с Er(III) увеличение концентрации Д2ЭГФК приводит к весьма заметному увеличению накопления (рис. 3.74а), при этом фактор накопления уменьшается во времени (рис. 3.74б).

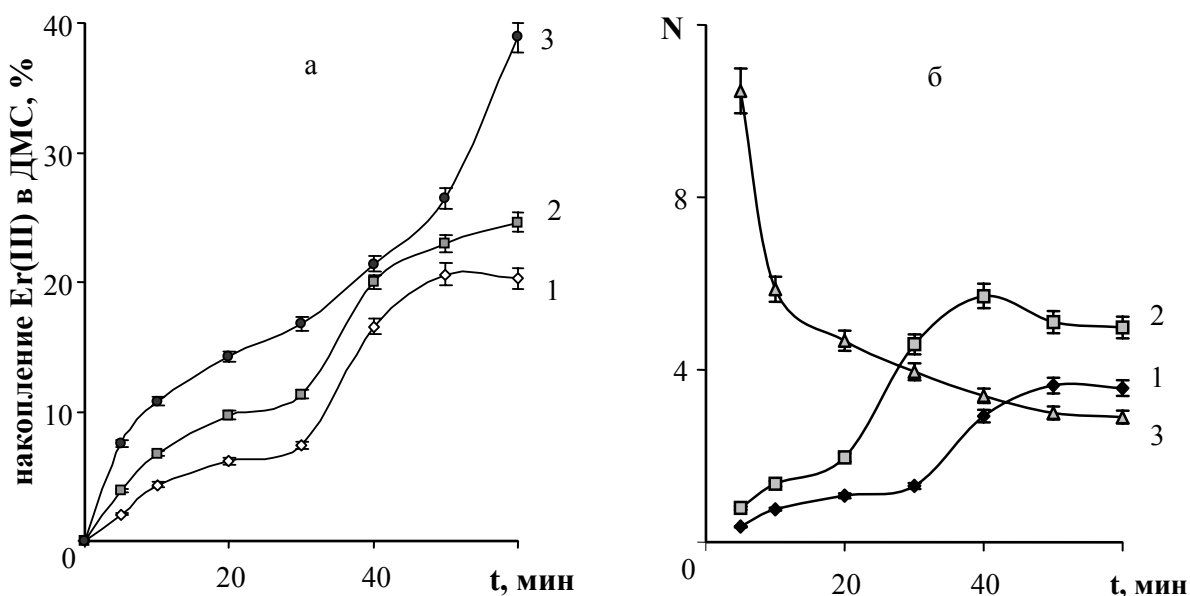


Рис. 3.74. Влияние исходной концентрации экстракционного реагента на процесс накопления Er(III) в ДМС (а) и на фактор накопления (б). Водная фаза: 0,05 М раствор ErCl_3 ; рН 5,3. Органическая фаза: 0,01 (1); 0,03 (2) или 0,05 М (3) Д2ЭГФК в гептане. Частота резонансная. Напряжение на клеммах головки 0,824 В.

В случае растворов с меньшей концентрацией Д2ЭГФК фактор накопления проходит через максимум, причем время достижения максимального значения фактора накопления уменьшается при увеличении концентрации Д2ЭГФК (рис. 3.74б). Это еще раз подтверждает гипотезу о прохождении через максимум кривой, соответствующей начальной концентрации Д2ЭГФК равной 0,05 М, хотя на рисунке представлена лишь ее нисходящая часть.

Аналогичное поведение наблюдается и для системы с No(III). По-видимому, такой характер зависимостей присущ всем элементам иттриевой подгруппы РЗЭ. В случае систем с элементами цериевой подгруппы (например, система с Pr(III)) увеличение концентрации Д2ЭГФК приводит к прояв-

лению участка с постоянным значением накопления (рис. 3.75а), указывая на квазистатичность процесса формирования структуры в ДМС. Фактор накопления с увеличением исходной концентрации экстракционного реагента также как и в случае представителей иттриевой подгруппы снижается (рис. 3.75б).

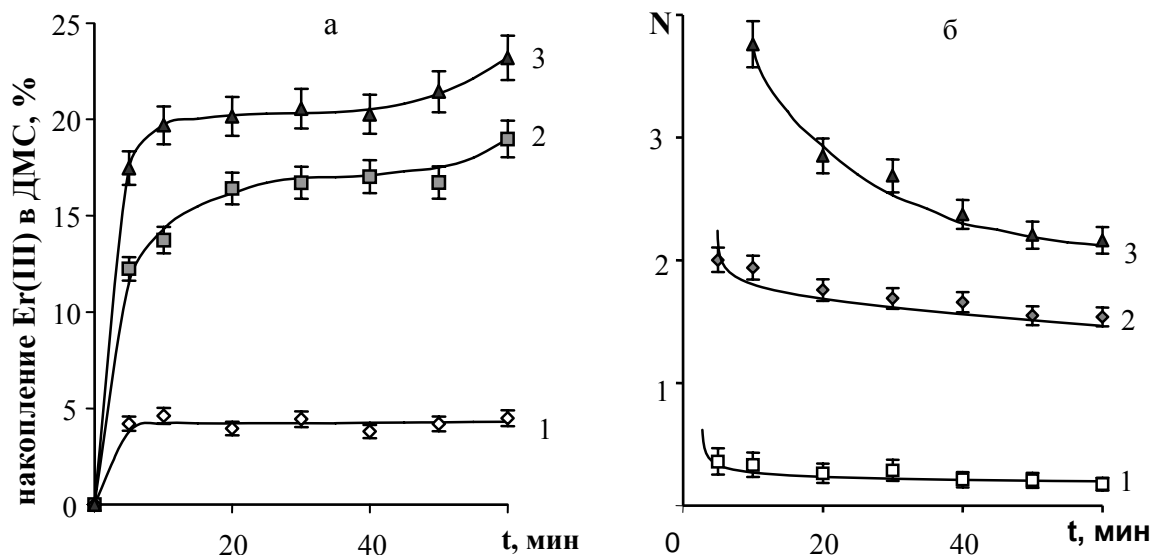


Рис. 3.75. Влияние исходной концентрации экстракционного реагента на процесс накопления Pr(III) в ДМС (а) и на фактор накопления (б). Водная фаза: 0,01 М раствор PrCl₃ рН 5,3. Органическая фаза: 0,01 (1); 0,03 (2) или 0,05 М (3) Д2ЭГФК в гептане. Частота резонансная. Напряжение на клеммах головки 0,824 В.

Влияние концентрации извлекаемого элемента на фактор накопления также зависит от природы извлекаемого элемента. В случае элементов иттриевой подгруппы (Er(III), Ho(III)) имеет место прохождение через максимум зависимости фактора накопления от времени, причем при увеличении исходной концентрации Ln(III) положение экстремума проявляется при меньшем времени (если $[Er(III)]^0 > 5 \cdot 10^{-3}$ М) или в изученном временном интервале вообще не наблюдается (рис. 3.76).

Для элементов цериевой подгруппы (например, Pr(III)) фактор накопления сложным образом зависит от времени (рис. 3.77). На зависимостях можно выделить три области: 5 - 10 мин фактор накопления возрастает, 10 - 40 мин - остается неизменным или несколько снижается, 40 - 60 мин - возрастает (или имеет тенденцию к возрастанию).

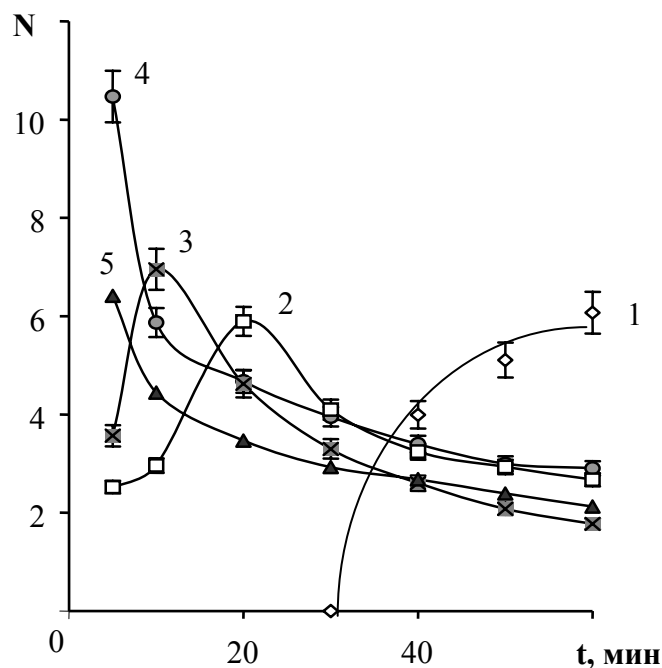


Рис. 3.76. Влияние исходной концентрации извлекаемого элемента на фактор накопления.

Водная фаза: 0,005 М (1); 0,01 М (2); 0,03 М (3); 0,05 М (4) или 0,1 М (5) раствор EtCl_3 рН 5,3. Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Частота резонансная. Напряжение на клеммах головки 0,824 В.

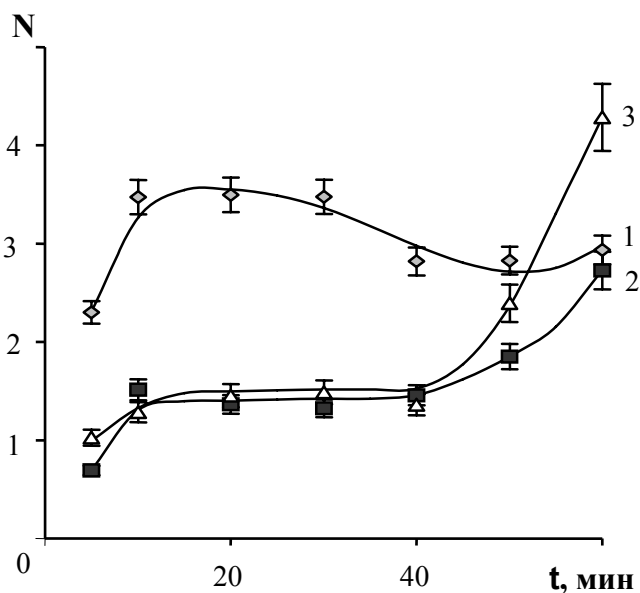


Рис. 3.77. Влияние исходной концентрации извлекаемого элемента на фактор накопления.

Водная фаза: 0,01 М (1); 0,05 М (2); 0,10 М (3) раствор PrCl_3 ; рН 5,3. Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Частота 6,7 кГц. Напряжение на клеммах головки 0,824 В.

В диапазоне рН = 2 ÷ 4 влияние механических колебаний на фактор

накопления одинаково (кривые 1,2 рис. 3.78) и во всем исследуемом диапазоне времен остается величиной постоянной.

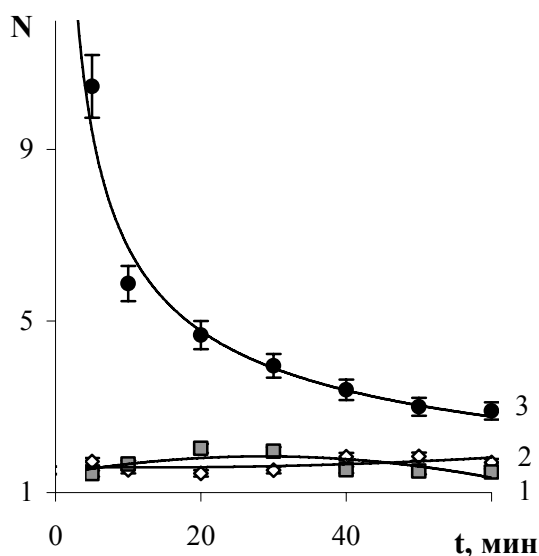


Рис. 3.78. Влияние исходной кислотности водной фазы на фактор накопления Er(III). Водная фаза: 0,05 М раствор ErCl_3 с рН 2,6 (1); 4,1 (2); 5,3 (3). Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Частота резонансная. Напряжение на клеммах головки 0,824 В.

Различие в кинетике накопления РЗЭ иттриевой и цериевой подгрупп (рис. 3.79) обусловлено, как было замечено ранее, различием в структуре формирующегося ДМС.

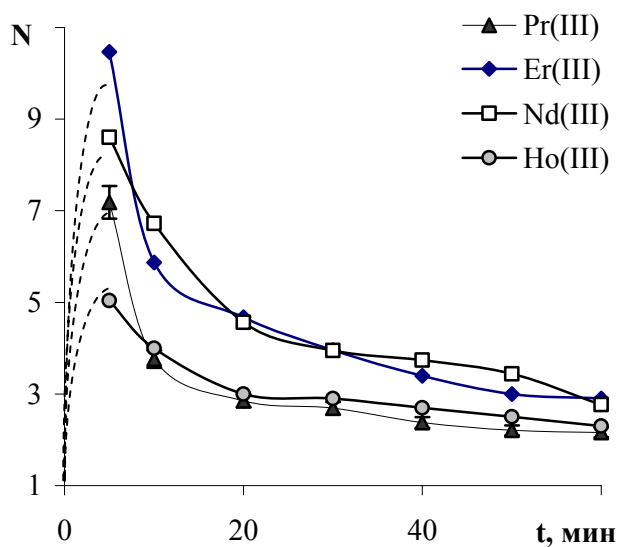


Рис. 3.79. Влияние природы извлекаемого элемента на фактор накопления.

Система: 0,01 М раствор соли РЗЭ / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

Существенное влияние на накопление оказывает растворитель. Все предыдущие данные относятся к системам, разбавителем в которых является гептан. В системах с толуолом фактор накопления меньше по величине и с увеличением времени возрастает (рис. 3.80а). Аналогичная ситуация и в случае экстракции Pr(III), причем наибольшее увеличение фактора накопления наблюдается при более высокой концентрации экстракционного реагента в диапазоне 30-40 мин от начала опыта (рис. 3.80б).

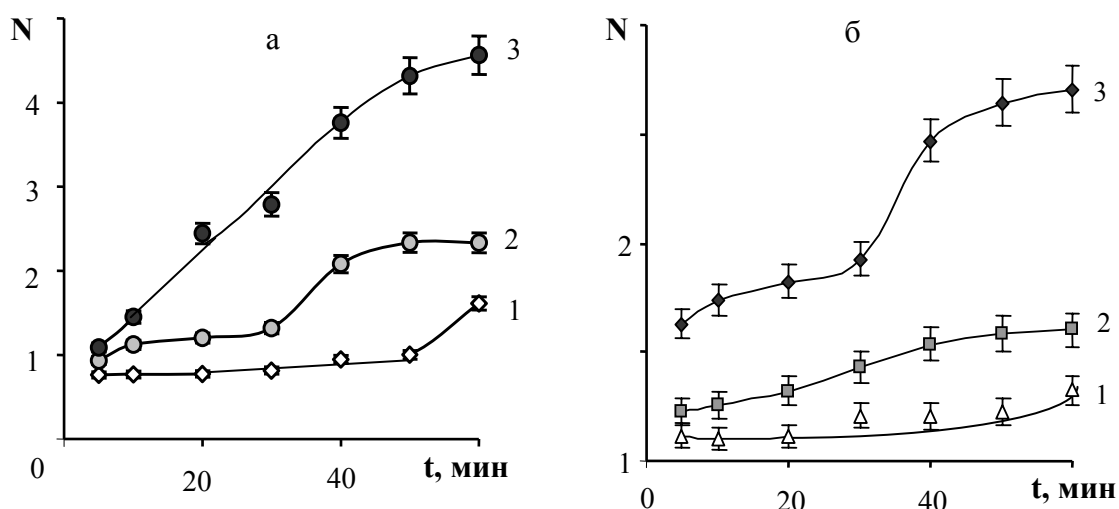


Рис. 3.80. Влияние исходной концентрации экстракционного реагента на фактор накопления. Водная фаза: 0,05 М ErCl_3 (а) или 0,01 М PrCl_3 (б) раствор pH 5,3. Органическая фаза: 0,01 (1); 0,03 (2) или 0,05 М (3) раствор Д2ЭГФК в толуоле.

Частота резонансная. Напряжение на клеммах головки 0,824 В.

В системах с тетрахлорметаном в качестве растворителя практически во всех случаях прослеживается максимальная зависимость фактора накопления от времени (рис. 3.81 – 3.83), подтверждая ранее сделанное предположение об экстремальной зависимости фактора накопления от времени.

Представленные результаты отражают основные закономерности накопления Ln(III) в ДМС в процессе их извлечения при колебательном воздействии на ДМС.

В первом приближении формирование ДМС можно рассматривать как совокупность последовательных и параллельных процессов, связанных с

возникновением нерастворимого ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, образованием частиц, далее агрегатов, полимеров и последующим растворением в результате взаимодействия ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида со свободным экстракционным реагентом.

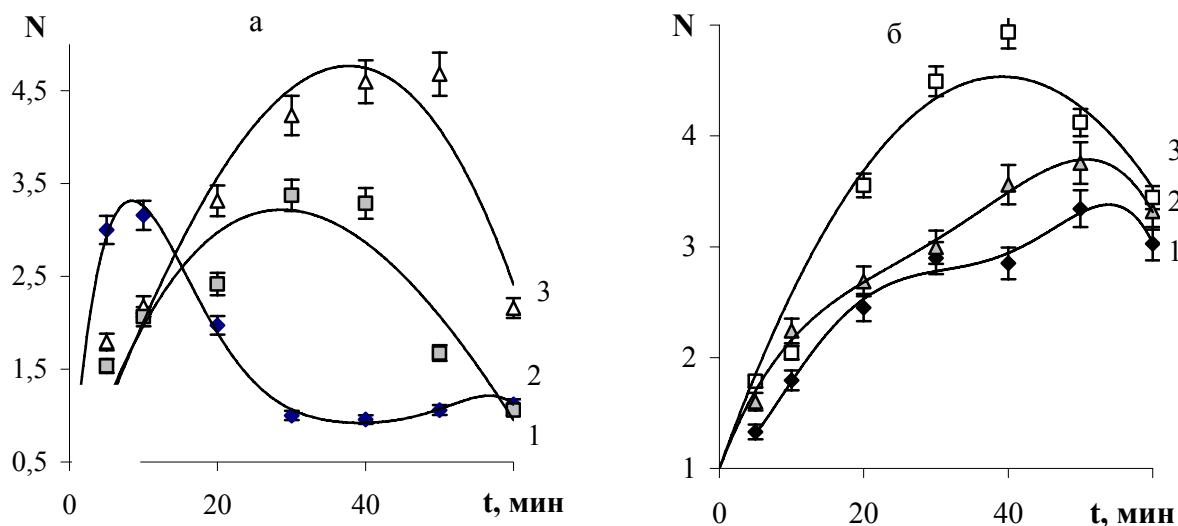


Рис. 3.81. Влияние исходной концентрации экстракционного реагента на фактор накопления. Водная фаза: 0,05 М ErCl_3 (а) или 0,01 М PrCl_3 (б) раствор рН 5,3.

Органическая фаза: 0,01 (1); 0,03 (2) или 0,05 М (3) раствор Д2ЭГФК в тетрахлорметане.

Частота резонансная. Напряжение на клеммах головки 0,824 В.

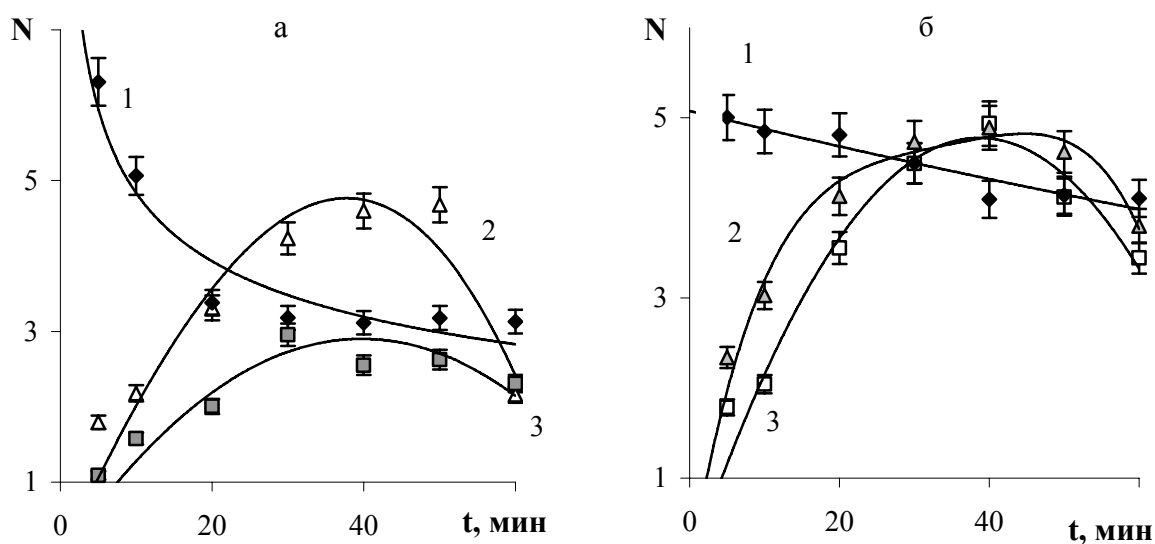


Рис. 3.82. Влияние исходной концентрации извлекаемого элемента на фактор накопления. Водная фаза: 0,01 М (1); 0,05 М (2) или 0,1 М (3) раствор ErCl_3 (а) или PrCl_3 (б) рН 5,3. Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в тетрахлорметане.

Частота резонансная. Напряжение на клеммах головки 0,824 В.

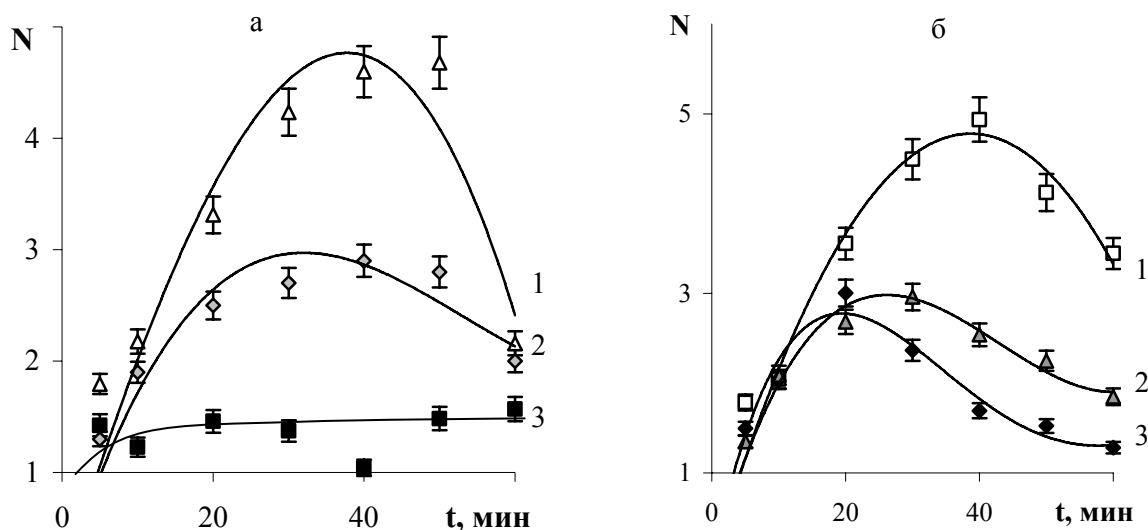


Рис. 3.83. Влияние начальной кислотности водного раствора на фактор накопления.

Водная фаза: $0,05 \text{ M ErCl}_3$ (а) или $0,01 \text{ M PrCl}_3$ (б); pH 5,3 (1); 4,1 (2) и 2,4 (3).

Органическая фаза: $0,05 \text{ M}$ раствор Д2ЭГФК в тетрахлорметане. Частота резонансная.

Напряжение на клеммах головки $0,824 \text{ В}$.

Сразу после приведения фаз в контакт возникает интенсивная спонтанная поверхностная конвекция и здесь роль колебательного воздействия незначительна. Но СПК быстро угасает, а колебания остаются и препятствуют процессу структурообразования в ДМС. В поле колебаний разрушаются временные контакты, которые возникают в отсутствие колебательного воздействия.

Наряду с коагуляцией в этих системах протекает процесс полимеризации. Образующиеся полимеры вида $(\text{Ln}(\text{Д2ЭГФ})_3)_n$ образуют пространственную сетку ввиду гелеобразования, что особенно характерно для элементов иттриевой подгруппы и воздействие механических колебаний резко падает.

В случае использования в качестве экстракционного реагента ТБФ (как и для Д2ЭГФК) фактор накопления со временем также проходит через максимум рис. 3.84 – 3.86. Положение точки максимума не всегда известно, ввиду низкого накопления РЗЭ в ДМС в отсутствие колебательного воздействия на ДМС. Фактор накопления зависит от начальной концентрации ТБФ (рис. 3.84), начальной концентрации извлекаемого элемента (рис. 3.85), начальной кислотности водной фазы (рис. 3.86) и природы разбавителя (рис. 3.87).

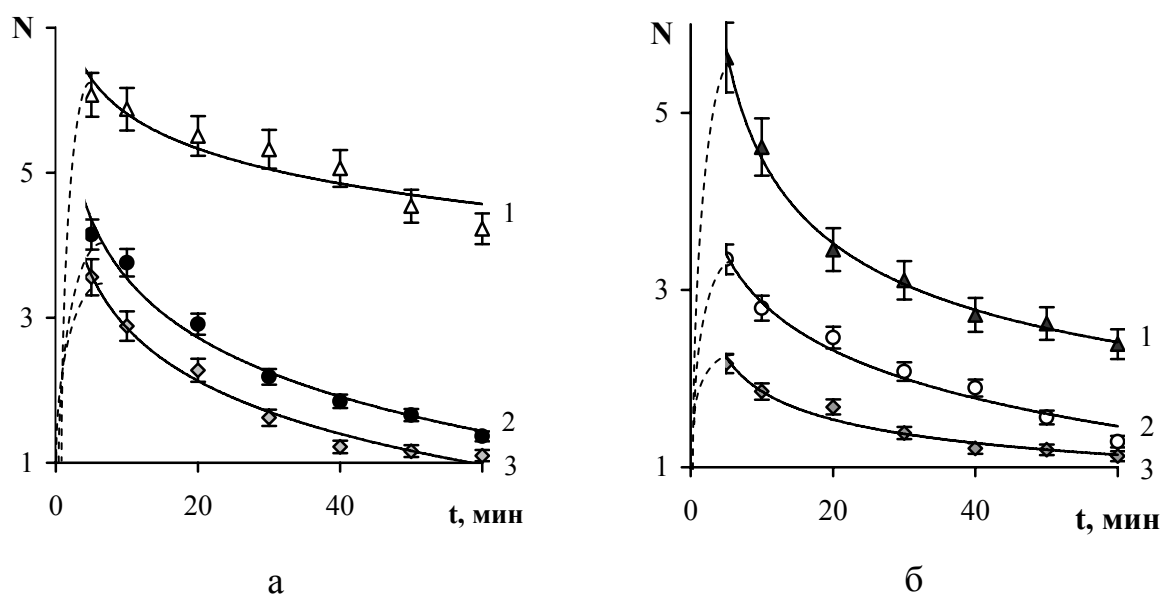


Рис. 3.84. Влияние начальной концентрации экстрагента на фактор накопления. Водная фаза: 0,05 М раствор ErCl_3 (а) или NdCl_3 (б); рН 2,4. Органическая фаза 0,1 М (1), 0,2 М (2) и 0,5 М (3) раствор ТБФ в гептане. Частота резонансная.

Повышение начальной концентрации ТБФ приводит к понижению фактора накопления (рис. 3.84), что обусловлено уменьшением градиентов межфазного натяжения, приводящих к снижению интенсивности СПК. Следует заметить, что при экстракции Nd(III) 0,5 М раствором ТБФ фактор накопления близок к 1 уже через 30 мин после начала опыта (рис. 3.84б). При экстракции Er(III) 0,1 М раствором ТБФ фактор накопления в течение всего времени опыта (60 мин) остается высоким (больше 5), указывая на длительность процесса формирования структуры в межфазном слое. При исходной концентрации ТБФ в органической фазе равной 0,2 М фактор накопления в этом же диапазоне времени не снижается меньше 2.

Увеличение начальной концентрации извлекаемого элемента от 0,01 М до 0,05 М (рис. 3.85) приводит к изменению фактора накопления в диапазоне времен примерно 5-15 мин, во временном интервале 15-60 мин фактор накопления с ростом начальной концентрации Ln(III) остается постоянным, что указывает на квазистатичность процесса формирования структуры в ДМС в поле механических колебаний. Увеличение начальной концентрации Ln(III) до 0,1 М приводит к повышению фактора накопления примерно в 2 раза. По-

лученная зависимость, возможно, обусловлена изменением площади межфазной поверхности вследствие протекания в системе процесса частичного диспергирования, связанного с движением вибрирующего элемента.

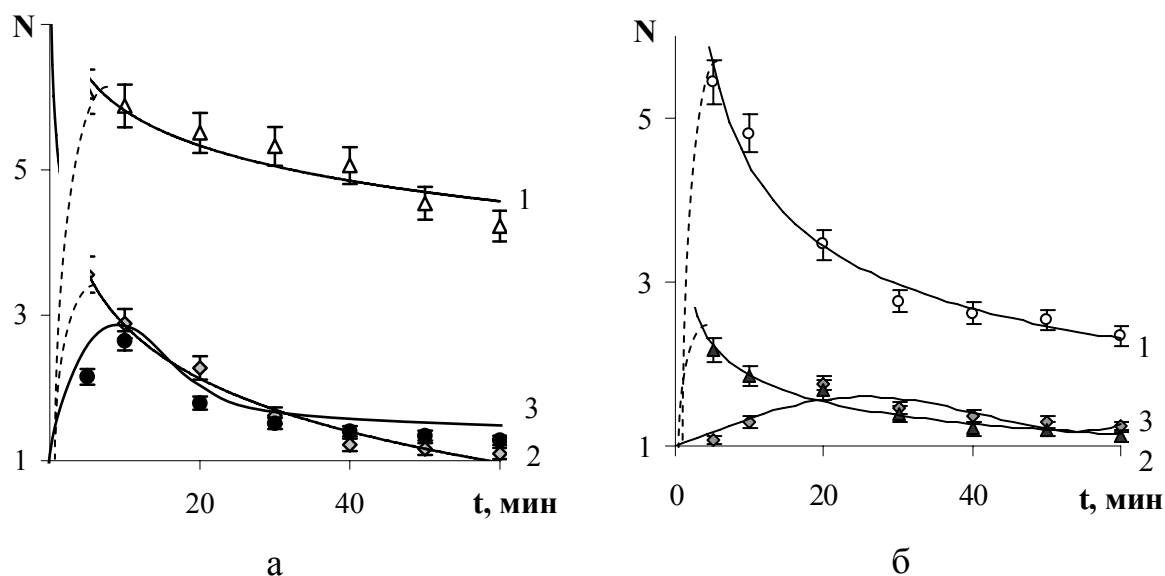


Рис. 3.85. Влияние начальной концентрации извлекаемого элемента на фактор накопления. Водная фаза: 0,1 М (1), 0,05 М (2) или 0,01 М (3) раствор ErCl_3 (а) или NdCl_3 (б); рН 2,4. Органическая фаза 0,5 М раствор ТБФ в гептане. Частота резонансная.

Понижение кислотности среды снижает фактор накопления в исследуемом диапазоне времен практически до 1 (рис. 3.86).

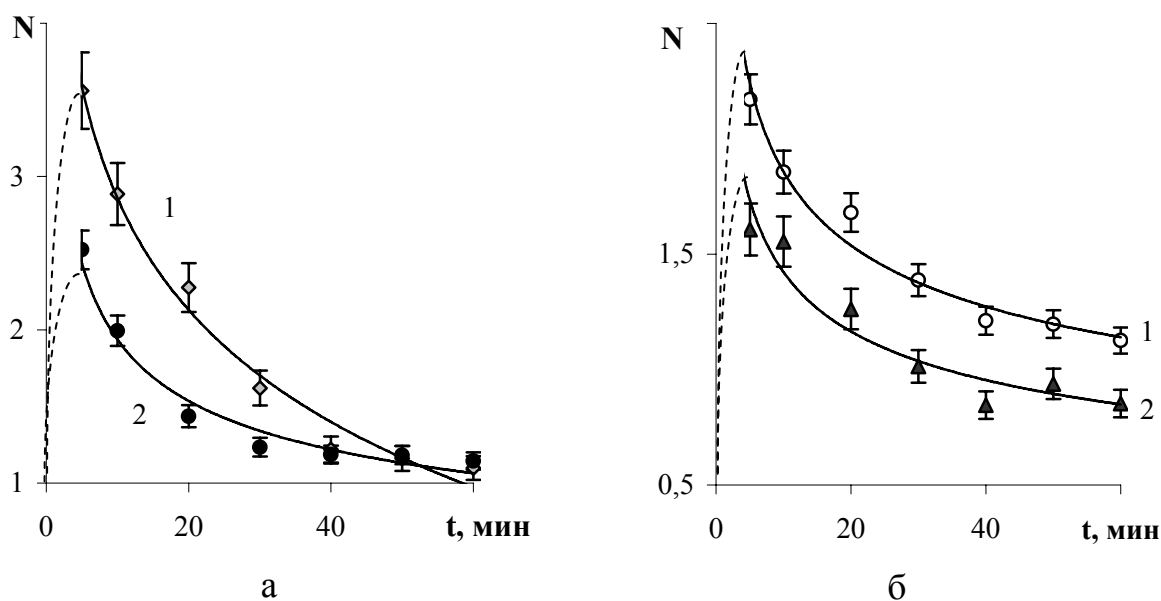


Рис. 3.86. Влияние начальной кислотности водного раствора на фактор накопления. Водная фаза: 0,05 М раствор ErCl_3 (а) или NdCl_3 (б); рН 2,4 (1) или 5,3 (2). Органическая фаза 0,5 М раствор ТБФ в гептане. Частота резонансная.

Аналогичный ход зависимостей имеет место и при использовании толуола и тетрахлорметана в качестве разбавителей ТБФ. Влияние природы разбавителя на фактор накопления представлено на рис. 3.87.

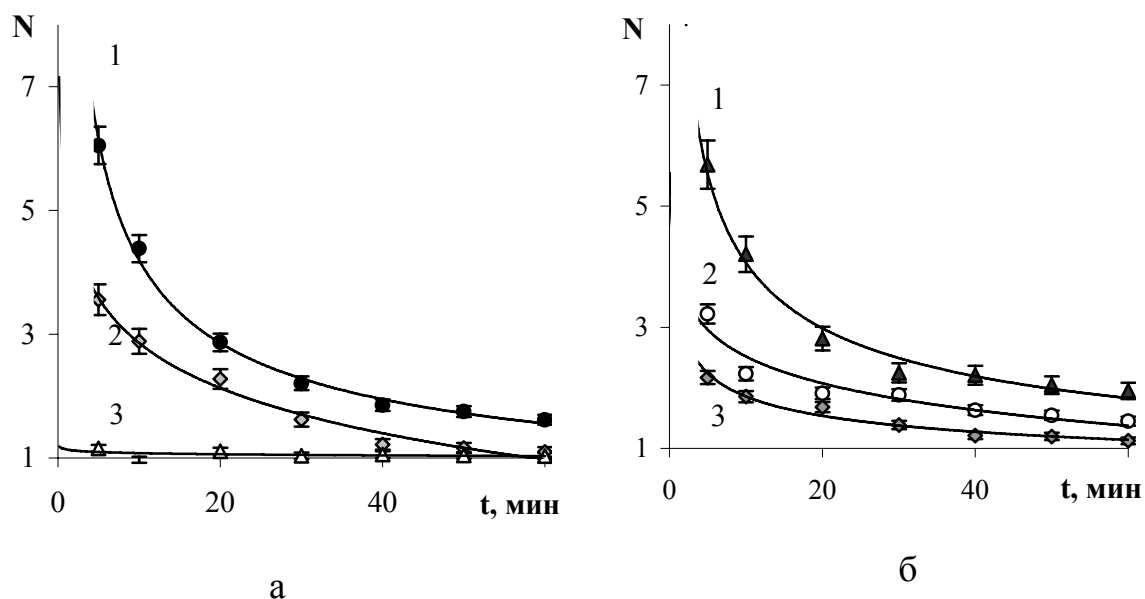


Рис. 3.87. Влияние природы разбавителя на фактор накопления. Водная фаза: 0,05 М раствор $ErCl_3$ (а) или $NdCl_3$ (б); pH 2,4. Органическая фаза 0,5 М раствор ТБФ в толуоле (1), гептане (2) или тетрахлорметане (3). Частота резонансная.

В поле механических колебаний резонансной частоты максимальная величина фактора накопления наблюдается при использовании в качестве разбавителя ТБФ толуола. В данном случае интенсивность СПК минимальна (наименьший градиент межфазного натяжения) и механические колебания способствуют удерживанию экстрагируемого соединения в переходной области.

Рассмотренные экспериментальные данные относились к постановке эксперимента в статичной системе. Степень извлечения РЗЭ в данном случае не велика: в отсутствие колебательного воздействия на ДМС она не превышает 3 %; в поле механических колебаний резонансной частоты степень извлечения не более 10 %.

Для того чтобы увеличить степень извлечения $Ln(III)$ и приблизить применимость метода к практической реализации была проведена оценка влияния механических колебаний на извлечение РЗЭ в проточной системе.

3.3.4. Влияние механических колебаний на массоперенос РЗЭ и их накопление в ДМС в проточной системе

Интенсифицирующее влияние локального подвода механической энергии резонансной частоты в ДМС на массоперенос РЗЭ сохраняется и в случае проточной системы, однако величина эффекта ниже, чем в статичной (табл. 3.5). Небольшая площадь межфазной поверхности, в данной постановке экспериментов, не позволяет интерпретировать полученные результаты с точки зрения распространения и взаимодействия волн на межфазной границе. Влияние дополнительного подвода механической энергии в ДМС на процесс извлечения РЗЭ следует рассматривать в рамках колебательного процесса в переходной области.

При движении водной и органической фаз в одном направлении степень обновления межфазной поверхности выше, чем в статичной системе. Кроме того, движущиеся потоки жидкости могут приводить к частичному уносу межфазных образований из ДМС в органическую фазу и последующему их растворению в ней. Замеченное явление также приводит к увеличению степени обновления поверхности и, как следствие, повышению степени извлечения РЗЭ и скорости экстракции.

Таблица 3.5.

Влияние механических колебаний на массоперенос РЗЭ и их накопление в ДМС.

Система: 0,05 М раствор Ln(III) рН 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в разбавителе.

Время эксперимента 2 часа.

Ln(III)	Разбавитель	E	N	Степень извлечения, %		Накопление в ДМС, %	
				без колебаний	с колебаниями	без колебаний	с колебаниями
Pr(III)	гептан	1,2	2,9	14,8 ± 1,0	17,0 ± 0,9	1,98 ± 0,14	5,71 ± 0,04
Ho(III)	гептан	1,9	3,1	11,3 ± 0,8	21,6 ± 1,0	1,18 ± 0,08	3,61 ± 0,03
Yb(III)	гептан	2,1	3,6	12,2 ± 1,0	25,8 ± 1,1	1,07 ± 0,09	3,85 ± 0,03
Ho(III)	толуол	1,7	1,9	5,8 ± 0,05	9,7 ± 0,8	1,84 ± 0,07	3,50 ± 0,03
Ho(III)	тетрахлорметан	1,3	1,7	7,3 ± 0,05	9,6 ± 0,8	1,41 ± 0,05	2,41 ± 0,03

Важной особенностью конструкции вибрирующего элемента является условие создания поперечного колебательного смещения частиц, которое способно трансформироваться в однонаправленное движение, увеличивая тем самым конвективный перенос элементов жидкости. Влияние локального подвода энергии в виде механических колебаний резонансной частоты оказывается несущественным в случае извлечения Pr(III) растворами Д2ЭГФК в гептане или Ho(III) растворами Д2ЭГФК в тетрахлорметане. В данном случае скорость извлечения удастся увеличить на 20-30 %. Это связано с гелеобразными свойствами межфазных образований, т.е. с более легкой деформируемостью ДМС, даже в отсутствие механического воздействия на ДМС. При большей доли кристалличности в структуре ДМС (экстракция Ho(III) или Yb(III) растворами Д2ЭГФК в гептане) коэффициент ускорения экстракции увеличивается примерно в 2 раза. Колебательное движение вибрирующего элемента приводит к разрушению межфазной пленки и дополнительному пробросу межфазных образований в органическую фазу, а, следовательно, более эффективному осуществлению процесса извлечения РЗЭ.

В проточной системе наблюдается более низкое накопление Ln(III) в ДМС, чем в статичной, что обусловлено большей скоростью обновления поверхности, частичным уносом межфазных образований и более высокой локальной концентрацией Д2ЭГФК.

Поскольку жидкостную экстракцию обычно проводят в эмульсионном режиме, то представляло интерес оценить влияние механических колебаний на скорость процесса извлечения РЗЭ в режиме перемешивания фаз. Представленные на рис. 3.88 зависимости показывают, что одновременное влияние и механических колебаний, и перемешивания фаз позволяет повысить скорость экстракции по сравнению с действием одного фактора. Замеченный эффект можно объяснить следующим. В начальные моменты времени, когда в системе возникает СПК, интенсивность возмущений на межфазной поверхности высока, вследствие возникновения в системе резонанса (обусловленного воздействием механических колебаний) и одновременного перемешивания

фаз. В области отсутствия СПК, механические колебания приводят к образованию вблизи вибратора локальной зоны свободной от межфазных образований, а перемешивание фаз увеличивает ее площадь за счет образования эмульсии и приводит к ее обновлению.

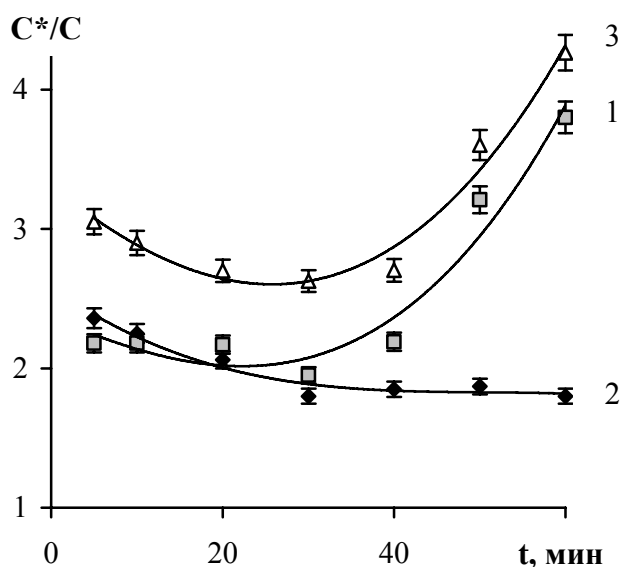


Рис. 3.88. Временная зависимость соотношения концентраций Eг(III) в органической фазе при наложении на систему механического воздействия (C^*) и их отсутствии (C): колебательное воздействие (1), перемешивание водной и органической фаз с частотой 60 мин^{-1} (2), одновременное воздействие (3). Система: $0,05 \text{ М}$ раствор EгCl_3 ($\text{pH } 5,3$) – $0,05 \text{ М}$ раствором Д2ЭГФК в гептане.

Принцип работы вибрационных экстракторов, применяемых в настоящее время в химической технологии, основан на введении дополнительной энергии путем подвода к вибрирующим устройствам (помещенным внутри или вне экстрактора) возвратно-поступательных движений (колебаний). Более экономичным является способ, в котором движущиеся части находятся за пределами аппарата. Пульсации обеспечивают лучшее дробление диспергируемой фазы на капли, что приводит к увеличению поверхности контакта фаз и повышению скорости процесса извлечения вещества. Достоинством вибрационных экстракторов является также создание в аппарате интенсивного перемешивания, увеличение времени пребывания диспергируемой фазы и ее задержки в колонне. Отделение аппарата от вибратора приводит к облегчению в обслуживании экстракционной установки, особенно это важно в тех

случаях, когда недопустимо соприкосновение обслуживающего персонала с контактирующими жидкостями (например, при экстракции урана). Однако вибрационная аппаратура имеет и ряд недостатков: ограниченность диаметра экстракторов (не более 600 - 800 мм), большой расход энергии на сообщение колебательного воздействия большим объемам жидкости в экстракторе [371]. В работе [372] Соловьев А.В. осуществил расчет энергетических характеристик вибрационных экстракторов и определил оптимальные гидродинамические условия. При резонансной частоте, равной 1,43 Гц, интенсивности 860 мм/мин и амплитуде вибраций 10 мм потребляемая мощность в 1,7 раза меньше, чем при других частотах диапазона $1 \div 3,6$ Гц.

В рамках совершенствования процесса экстракции В.В. Тарасовым [205, 207, 208] был предложен подход, основанный на локальном подводе механической энергии в переходную область экстракционной системы. При переменных воздействиях гибкой ленты, движущейся вдоль межфазной поверхности с частотой в интервале $0 - 2$ с⁻¹ с размахом движения 0 - 20 мм, в начальные моменты времени коэффициент массопереноса увеличивался почти в 4 раза. Однако с течением времени эффект интенсификации процесса экстракции снижается.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы. Локальный подвод энергии в ДМС оказывается более эффективным методом интенсификации процесса извлечения РЗЭ, чем перемешивание фаз или повышение температуры (раздел 3.1). Впервые исследован диапазон частот 3-15 кГц и показано, что локальный подвод энергии в ДМС в виде механических колебаний резонансной частоты позволяет повысить коэффициент ускорения экстракции в период формирования структуры в ДМС в 3-5 раз, а в период развития в системе СПК – в 4-5 раз. Основным элементом является вибрирующий элемент, колеблющийся с резонансной частотой и вызывающий тангенциальное движение в переходной области, приводящие к разрушению структуры в ДМС. В работе впервые определены параметры, влияющие на резонансную частоту. Подвод механической энергии на частоте, рав-

ной или близкой к резонансной, позволяет не только повысить скорость экстракции, но и в значительной мере сэкономить энергоресурсы, так как часть энергии необходимой, на увеличение скорости массопередачи, генерируется в самой системе. Следует отметить, что подбору условий проведения процесса извлечения РЗЭ в поле механических колебаний следует уделять существенное внимание. Это обусловлено следующими особенностями. Механические колебания не всегда способны повышать скорость экстракции, в некоторых случаях они могут подавлять процесс извлечения РЗЭ. Например, это имеет место при использовании вибрирующего элемента в виде прямоугольной пластины (рис. 3.35). В данном случае имеет место сложение двух волн, генерируемых навстречу друг другу (возникает интерференция волн, вызывающая усиление колебаний в одних точках и ослабление в других). Важный случай интерференции волн наблюдается при наложении двух встречных плоских волн с одинаковой амплитудой. В результате возникает стоячая волна, которая не переносит энергию, и такой колебательный процесс не позволяет повысить скорость массопереноса вещества.

Полученные закономерности позволяют утверждать, что скорость экстракции РЗЭ и их накопление в ДМС зависит от интенсивности межфазных явлений, поэтому представляет интерес более подробно остановиться на их рассмотрении и анализе.

4. МЕЖФАЗНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ И ВЛИЯНИЕ НА НИХ МЕХАНИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ

Изменение структуры и свойств динамического межфазного слоя при локальном воздействии механических колебаний является не единственной причиной повышения скорости процесса экстракции РЗЭ. Другим фактором, влияющим на массообмен в поле механических колебаний, является изменение интенсивности межфазных процессов. Развитие в системе СПК, протекающие процессы адсорбции, структурообразования, эмульгирования зависят от колебательного воздействия на ДМС.

4.1. Интенсивность спонтанной поверхностной конвекции

При контакте двух несмешивающихся жидкостей и наличии в одной из них распределяемого компонента возникают градиенты поверхностного натяжения, порождающие энергетическую неоднородность межфазной поверхности и, как следствие, возникновение и развитие СПК. Возникновение СПК имеет вероятностный характер, но ее развитие вполне детерминировано.

На рис. 4.1 представлена зависимость модуля поверхностной скорости течения жидкости, характеризующей интенсивность СПК, в модельной системе при рекстракции азотной кислоты. Здесь прослеживается влияние исходной концентрации кислоты в экстракте (а, следовательно, движущей силы, т.к. в исходном состоянии кислота в водной фазе отсутствует) на интенсивность СПК развивающейся в системе. Так как процедура приведения фаз в контакт во всех опытах одинакова, то различие в величинах модулей поверхностных скоростей течения жидкости в динамическом межфазном слое в первые 20 с опыта обусловлено различием движущей силы в этих экспериментах.

Анализ фотографий и видеоизображений, полученных в результате наблюдения за процессом рекстракции азотной кислоты (исходная концентрация в толуоле $2.9 \cdot 10^{-3}$ М) указывает на существование ячеистой конвекции (~ 180 с от начала опыта).

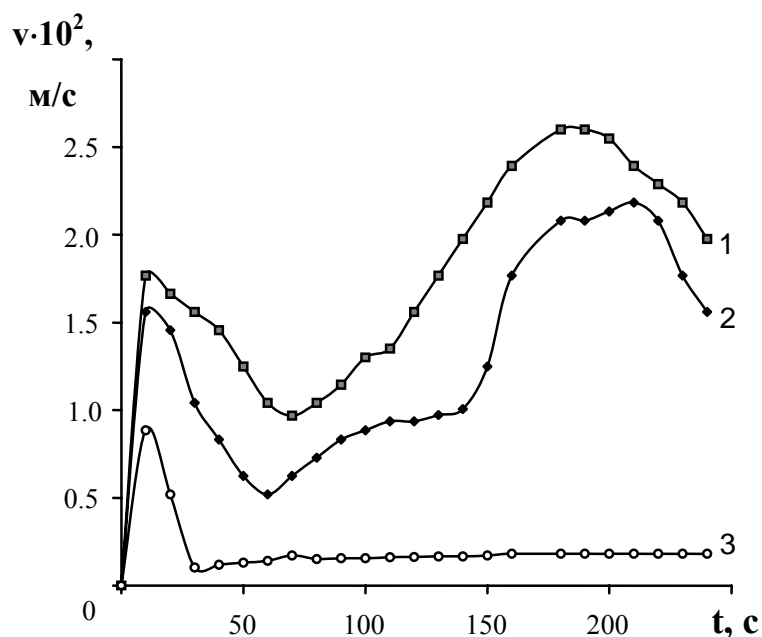


Рис. 4.1. Зависимость модуля поверхностной скорости движения частиц жидкости в межфазном слое от времени. Система: толуол, HNO_3 /вода. Ячейка диаметром 56 мм. Концентрация азотной кислоты в экстракте, моль/л: 1 – $8.3 \cdot 10^{-3}$, 2 – $2.9 \cdot 10^{-3}$, 3 – $1 \cdot 10^{-3}$.

С течением времени размер конвективной ячейки уменьшается от 9 до 1,6 мм (рис. 4.2а). При рекстракции азотной кислоты из экстракта с концентрацией $8,3 \cdot 10^{-3}$ М в толуоле примерно через 40 с от начала эксперимента наблюдаются эрупции в виде интенсивных выбросов части водной фазы в органическую (рис. 4.2б).

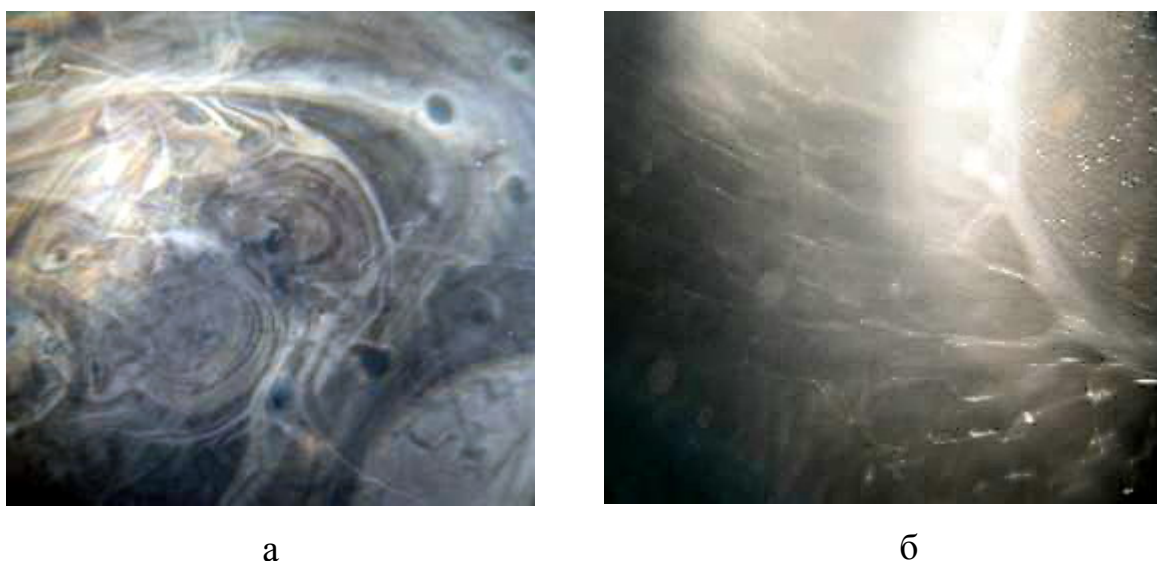


Рис. 4.2. Фотографические изображения динамического межфазного слоя при рекстракции азотной кислоты.

При интерпретации изучаемой зависимости модуля скорости течения жидкости от времени можно воспользоваться подходом, разработанным авторами работы [63]. Скорость течения жидкости в межфазном слое (u) определяется в основном перепадом поверхностного натяжения ($\Delta\sigma$) и вязкостью жидкостей, представляющих органическую (η_1) и водную (η_2) фазы, т.е.

$$u \sim \frac{\Delta\sigma \cdot l}{\eta_1 \cdot L_1 \cdot k_1 + \eta_2 \cdot L_2 \cdot k_2},$$

где l – характерная длина циркуляционной ячейки, L_i – высота ячейки, k_i – некоторый коэффициент, определяемый геометрией ячейки (подстрочный индекс $i = 1$ относится к органической фазе, подстрочный индекс $i = 2$ – к водной фазе).

Напряжение сдвига ($d\sigma/dx$) связано с градиентом концентрации (dc/dx) и поверхностной активностью ($d\sigma/dc$) перераспределяемого компонента

$$\left(\frac{d\sigma}{dx} = \frac{d\sigma}{dc} \cdot \frac{dc}{dx} \right).$$

Азотная кислота является слабым, поверхностно-инактивным веществом, но вместе с ней в системе перераспределяется вода и разбавитель, которые изменяют локальный состав системы в динамическом межфазном слое. Если считать правило Антонова применимым в этой ситуации, то можно показать, что основной вклад в изменение межфазного натяжения вносит уменьшение поверхностного натяжения воды при ее насыщении разбавителем и, вероятнее всего, именно ее неоднородное распределение в динамическом межфазном слое обуславливает временно возникающие градиенты межфазного натяжения. Рассматривая временные сечения и учитывая, что перераспределение компонентов происходит в системе с пространственно-ограниченными фазами (при этом изменяется концентрация на тыльной границе фазы, стремясь к равновесной), и ячеистая структура сохраняется, уменьшение модуля поверхностной скорости течения жидкости нетрудно связать со снижением движущей силы процесса. Более сложным является объяснение стадии нарастания модуля поверхностной скорости течения жид-

кости в интервале времени 70-180 с (рис. 4.1). По-видимому, это связано с переносом из глубин фаз к межфазной поверхности свежих порций экстракта и водного раствора, создающих неоднородность концентрационного поля в динамическом межфазном слое более высокую, чем та, которая возникает при наслаивании органической фазы на водную в начале опыта.

Системы с РЗЭ существенно сложнее, так как в них возникновение, развитие и угасание СПК связано не только с перераспределением компонентов, но и протеканием химических реакций, фазовым разделением и структурообразованием в динамическом межфазном слое. Наличие эрупции в межфазной области при экстракции никеля Д2ЭГФК в начальный момент времени после контактирования фаз было отмечено в работе [39].

На рис. 4.3 представлены временные зависимости модуля поверхностной скорости течения жидкости при экстракции эрбия (III) 0,05 М раствором Д2ЭГФК (НР) в гептане. При низкой концентрации ErCl_3 в водной фазе ($2,5 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и при избытке экстракционного реагента (отношение исходной концентрации Д2ЭГФК к концентрации Er(III) составляет 20 и 10 соответственно) наблюдается интенсивная СПК. Это связано с тем, что фронт реакции 1 “уходит” достаточно далеко в водную фазу, так как Д2ЭГФК глубже проникает в водную фазу, поскольку не вся расходуется на реакцию с РЗЭ в приграничных слоях водной фазы. Возникающие частицы малорастворимой соли ди-(2-этилгексил)фосфата эрбия практически не удерживаются в межфазном слое и седиментируют, впоследствии образуют частицы новой фазы и обуславливают микрогетерогенность системы. Дополнительное сопротивление, тормозящее СПК, в этом случае не возникает (рис. 4.4а).

При более высоких концентрациях Er(III) ($0,02 \div 0,1$ моль/л) интенсивность СПК быстро угасает. В этом случае, так как фронт реакции “прижат” к межфазной поверхности, малорастворимая соль ди-(2-этилгексил)фосфата эрбия накапливается в ДМС (рис. 4.4 б,в). Полученные данные согласуются с результатами исследований кинетики экстракции РЗЭ (рис. 3.5).

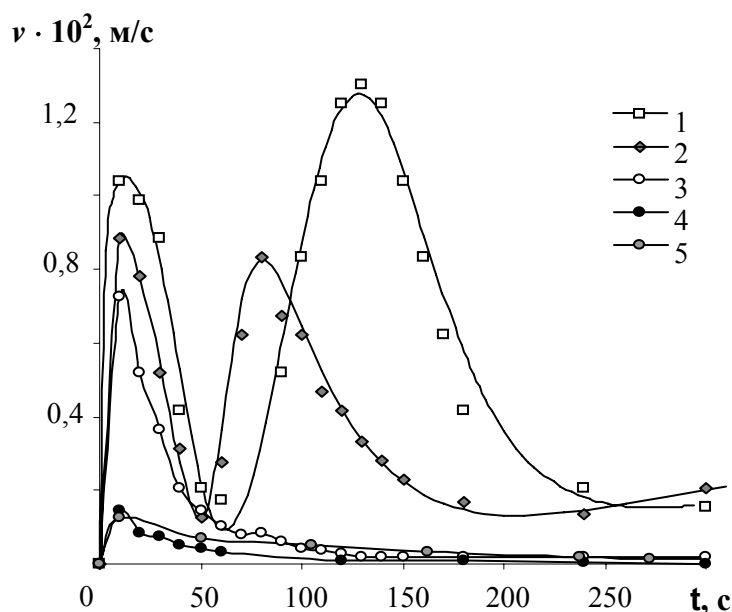


Рис. 4.3. Зависимость модуля поверхностной скорости движения частиц жидкости в межфазном слое в системах водный раствор EгCl_3 ($\text{pH} \approx 5.2$) / 0,05 М раствором Д2ЭГФК в гептане. Ячейка диаметром 56 мм. Начальная концентрация EгCl_3 в водной фазе $2.5 \cdot 10^{-3}$ (1); $5 \cdot 10^{-3}$ (2); $2 \cdot 10^{-2}$ (3); $5 \cdot 10^{-2}$ и 0,1 М (5).

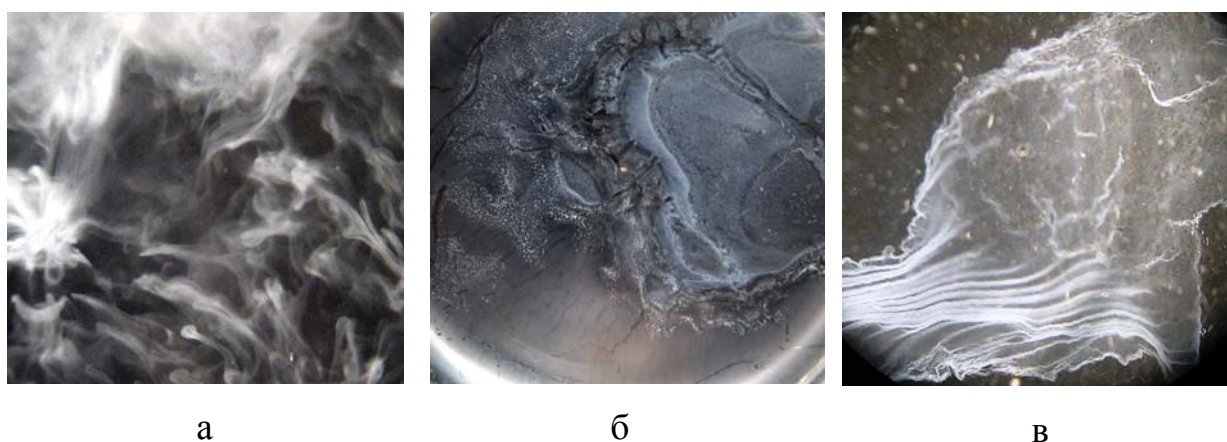


Рис. 4.4. Фотографические изображения динамического межфазного слоя при экстракции 0,025 М (а); 0,05 М (б) и 0,1 М (в) Eг(III) 0,05 М раствором Д2ЭГФК в гептане.

Время образования структуры в ДМС сокращается, но при этом увеличивается доля ДМС, где протекает структурообразование. Динамический межфазный слой гетерогенный, с изменяющимися свойствами, в частности, модуль поверхностной скорости течения жидкости резко снижается. Следовательно, структурообразование в ДМС приводит к слабому обновлению

межфазной поверхности и угасанию СПК. Анализ полученных изображений показывает, что в межфазном слое образуются области с гелеподобной структурой и кристаллической фазой.

Твердая стенка оказывает существенное влияние на развитие СПК. В ячейке диаметром 56 мм интенсивность СПК выше, чем в случае, когда используется ячейка меньшего диаметра (37 и 25 мм) (рис. 4.5).

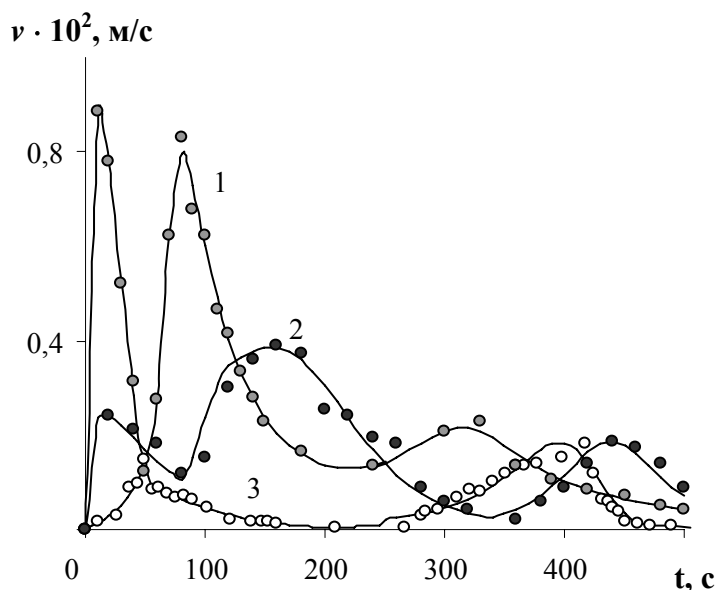


Рис. 4.5. Зависимость модуля поверхностной скорости движения частиц жидкости в межфазном слое в системах $5 \cdot 10^{-3}$ М водный раствор ErCl_3 ($\text{pH} \approx 5.2$)/ 0.05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Диаметр экспериментальной ячейки, мм: 56 (1), 37 (2), 25 (3).

Интенсивность СПК зависит от природы растворителя (рис. 4.6), что, по-видимому, связано с различной растворимостью сольвата $\text{ErR}_3 \cdot n\text{HR}$, образующегося по реакции 2 (с. 12). Так как растворимость соли ErR_3 в растворе Д2ЭГФК в толуоле за время опыта ниже, то она удерживается в ДМС и частично растворяется. При использовании гептана в качестве растворителя кристалличность межфазного слоя выше, чем в случае толуола и тетрахлорметана. На межфазной поверхности имеются локальные зоны, неподверженные возникновению структурно-механического барьера, что обуславливает более интенсивную СПК. В системах, растворителем в которых является тетрахлорметан, интенсивность СПК выше, чем в случае толуола и гептана, что обу-

словлено избыточным количеством Д2ЭГФК. Дополнительное содержание Д2ЭГФК в системе приводит к образованию кислой соли ди-(2-этилгексил)фосфата эрбия по реакции 2 и ее переходу в органическую фазу, что приводит к понижению накопления ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида в ДМС.

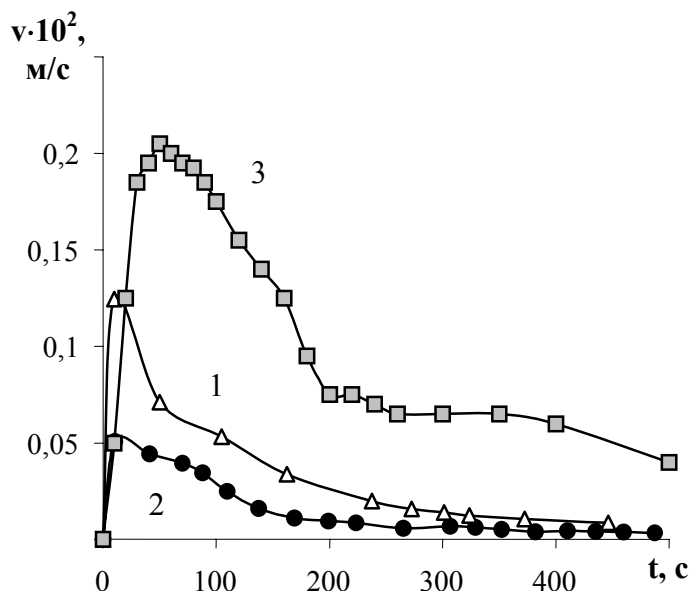


Рис. 4.6. Влияние природы растворителя на модуль поверхностной скорости движения частиц жидкости в межфазном слое. Система: 0,05 М водный раствор ErCl_3 ($\text{pH} \approx 5,2$) / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (1), толуоле (2) или тетрахлорметане (3).

Интенсивность СПК зависит от природы экстрагируемого элемента. В случае экстракции Er(III) (иттриевая подгруппа) интенсивность СПК ниже, чем при экстракции Pr(III) (цериевая подгруппа) (рис. 4.7), что подтверждает различие структур формирующихся в ДМС.

При использовании в качестве экстракционного реагента ТБФ интенсивность СПК значительно ниже, чем в случае Д2ЭГФК (рис. 4.8), что обусловлено рядом причин. С одной стороны, это связано с более высокой поверхностной активностью Д2ЭГФК по сравнению с ТБФ. С другой стороны, более высокая начальная концентрация ТБФ (по сравнению с Д2ЭГФК) приводит к более высокой вязкости межфазных образований.

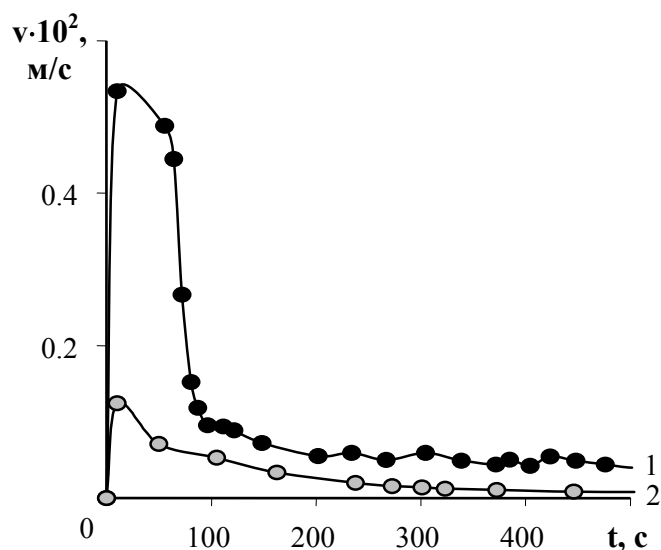


Рис. 4.7. Влияние природы экстрагируемого элемента на модуль поверхностной скорости движения частиц жидкости в межфазном слое. Система: 0,05 М водный раствор LnCl_3 ($\text{pH} \approx 5.2$) / 0.05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Диаметр экспериментальной ячейки 56 мм. Экстрагируемый элемент: 1 – Pr(III), 2 – Er(III).

Снижение модуля поверхностной скорости движения частиц жидкости в межфазном слое со временем обусловлено уменьшением градиента концентрации и формированием структуры в межфазном слое.

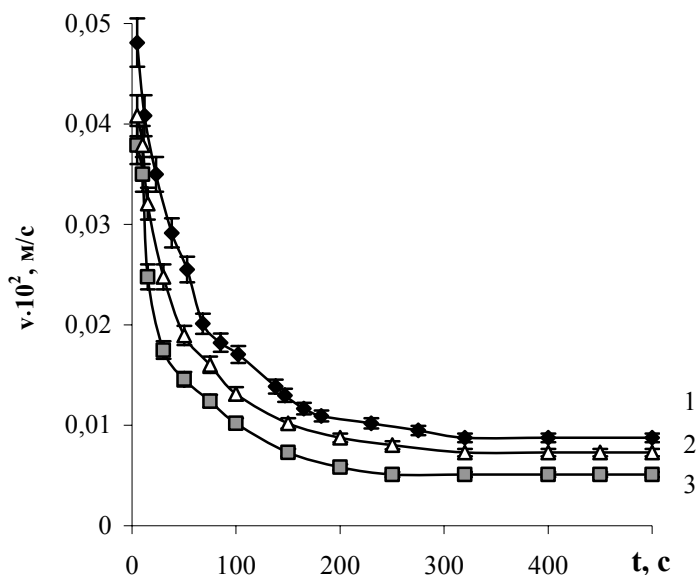


Рис. 4.8. Влияние природы разбавителя на модуль поверхностной скорости движения частиц жидкости в межфазном слое. Система: 0,05 М водный раствор ErCl_3 ($\text{pH} \approx 5.2$) / 0.5 М раствор ТБФ в гептане (1), тетрахлорметане (2) или толуоле (3). Диаметр экспериментальной ячейки 56 мм.

СПК – это сложное движение жидкостей, которое может проявляться в виде волнообразования на межфазной поверхности. Представленные в табл. 4.1. данные для систем разбавитель/вода показывают, что наибольшей интенсивностью волнового движения характеризуется система с гептаном в качестве разбавителя, наименьшей – с толуолом. В таком же ряду изменится и величина межфазного натяжения. Ранее уже отмечалось, что интенсивность СПК определяется величиной градиентов межфазного натяжения, возникающих на межфазной поверхности, и различием кинематической вязкости контактирующих жидкостей. По-видимому, из изученных систем в системе с гептаном возникающие градиенты имеют максимальное значение [81].

Введение в систему Д2ЭГФК (экстрагента, обладающего поверхностно-активными свойствами [38, 163]), приводит к снижению частоты осцилляций и их интенсивности. Адсорбируясь на межфазной поверхности Д2ЭГФК, формирует слои с определенными эластичными свойствами, вызывающими способность сопротивляться периодическому расширению и сжатию поверхности, что сопровождается уменьшением интенсивности волнообразования. Кроме того, в результате введения в систему Д2ЭГФК изменяется структура потока жидкости под поверхностью, что вызывает увеличение энергии диссипации за счет вязкого трения, а, следовательно, увеличивает затухание волны. Соотношение между поверхностными свойствами и затуханием волны рассмотрены В.Г. Левичем [87].

В процессе экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК образуется ди-(2-этигексил)фосфат лантаноида, также обладающий поверхностно-активными свойствами, поэтому наблюдаемый спектральный состав СПК сдвигается в область более низких частот, что указывает на изменение межфазного натяжения вследствие адсорбции экстракционного реагента и ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида на межфазной поверхности. При низкой концентрации извлекаемого элемента интенсивность волнообразования велика, что обусловлено обновлением межфазной поверхности вследствие протекания процесса седиментации. При высоких концентрациях РЗЭ интенсивность резко падает вследствие формирования конденсационной структуры в ДМС. Неко-

торые частоты (отмеченных курсивом) в течение 30 мин от начала опыта уменьшаются, а затем остаются постоянными, что указывает на незавершенность процесса формирования ДМС (в табл. 4.1. приведены постоянные значения частот).

Таблица 4.1.

Спектральный состав спонтанной поверхностной конвекции

Толуол/вода [81]		H ₂ O - 0,05 М Д2ЭГФК в толуоле		0,01 М LnCl ₃ -H ₂ O-0,05М Д2ЭГФК в толуоле		0,1 М LnCl ₃ -H ₂ O-0,05М Д2ЭГФК в толуоле	
f, кГц	I, мВ	f, кГц	I, мВ	f, кГц	I, мВ	f, кГц	I, мВ
4,97	~ 3,0	4,80	~ 2,0	4,80	~ 2,5	4,60	~ 1,0
5,95	~ 5,0	<i>5,40</i>	~ 4,0	<i>4,90</i>	~ 5,0	<i>4,80</i>	~ 1,5
7,55	~ 3,0	7,12	~ 1,5	7,00	~ 1,8	6,80	~ 0,8
8,70	~ 3,0	8,20	~ 2,0	8,10	~ 2,5	7,80	~ 0,8
10,50	~ 2,0	10,1	~ 1,5	10,0	~ 1,7	9,70	~ 0,7
Гептан/вода [81]		H ₂ O - 0,05 М Д2ЭГФК в гептане		0,01 М LnCl ₃ -H ₂ O-0,05М Д2ЭГФК в гептане		0,1 М LnCl ₃ -H ₂ O-0,05М Д2ЭГФК в гептане	
6,15	~ 6,0	5,95	~ 4,0	5,90	~ 6,0	5,70	~ 2,0
7,40	~ 15,0	<i>6,80</i>	~ 8,0	<i>6,70</i>	~ 10,0	<i>6,60</i>	~ 4,0
8,80	~ 6,0	8,50	~ 4,0	8,10	~ 7,0	7,80	~ 2,0
9,00	~ 6,0	8,70	~ 4,0	8,50	~ 7,0	8,20	~ 2,5
11,90	~ 6,0	11,0	~ 4,0	11,40	~ 7,0	11,30	~ 2,5
CCl ₄ /вода [81]		H ₂ O - 0,05 М Д2ЭГФК в CCl ₄		0,01 М LnCl ₃ -H ₂ O-0,05М Д2ЭГФК в CCl ₄		0,1 М LnCl ₃ -H ₂ O-0,05М Д2ЭГФК в CCl ₄	
5,60	~ 6,0	5,40	~ 4,0	5,40	~ 4,0	5,30	~ 1,5
6,70	~ 6,0	<i>6,40</i>	~ 5,0	<i>6,20</i>	~ 5,0	<i>5,80</i>	~ 3,0
7,80	~ 6,0	7,60	~ 4,0	7,50	~ 4,0	7,40	~ 4,0
8,60	~ 3,0	8,40	~ 1,0	8,40	~ 1,0	8,40	~ 0,8
10,95	~ 3,0	10,70	~ 1,0	10,70	~ 1,0	10,70	~ 0,8

Кроме того, следует заметить, что некоторые частоты осциллируют по интенсивности во времени. Это обусловлено следующим: с одной стороны в ячейке конусообразной формы возможно отражение волн от стенок ячейки и взаимодействие между ними, т.е. интерференция. С другой стороны, наличие локальных градиентов межфазного натяжения и плотности также может привести к изменению интенсивности волнообразования на межфазной поверхности. Спектральный состав СПК не изменяется при положении датчика в 2 и 7 мм от стенки ячейки, но изменяется интенсивность волнообразования на замеченных частотах, что подтверждает предположение об интерференции волн.

ТБФ является полярным соединением с высоким дипольным моментом и обладает более низкой адсорбционной способностью, чем ДЭГФК, поэтому его введение в экстракционную систему приводит к менее заметному снижению частот в спектральном составе СПК (табл. 4.2). Кроме того, значительно ниже и интенсивность волнообразования на межфазной поверхности. Полученные данные согласуются с зависимостями модуля поверхностной скорости движения частиц жидкости в ДМС (рис. 4.8). В экстракционных системах с ТБФ также наблюдаются частоты, интенсивность которых осциллирует, что согласуется с ранее сделанным предположением об интерференции волн и локальных изменениях градиентов плотности и межфазного натяжения.

Таблица 4.2.

Интенсивность волнообразования для систем с толуолом, гептаном и тетрахлорметаном в качестве разбавителя ТБФ

Толуол/вода		H ₂ O - 0,5 М ТБФ в толуоле		0,01 М LnCl ₃ -H ₂ O-0,5 М ТБФ в толуоле		0,1 М LnCl ₃ -H ₂ O-0,5 М ТБФ в толуоле	
f, кГц	I, мВ	f, кГц	I, мВ	f, кГц	I, мВ	f, кГц	I, мВ
4,97	~ 3,0	4,90	~ 2,7	4,90	~ 2,3	4,85	~ 0,8
5,95	~ 5,0	5,80	~ 4,8	5,80	~ 4,5	5,70	~ 1,3
7,55	~ 3,0	7,30	~ 2,5	7,20	~ 1,6	7,05	~ 0,7
8,70	~ 3,0	8,60	~ 2,5	8,50	~ 2,2	8,30	~ 0,7
10,50	~ 2,0	10,50	~ 2,0	10,50	~ 1,5	10,50	~ 0,6

Гептан/вода		H ₂ O - 0,5 М ТБФ в гептане		0,01 М LnCl ₃ -H ₂ O-0,5 М ТБФ в гептане		0,1 М LnCl ₃ -H ₂ O-0,5 М ТБФ в гептане	
6,15	~ 6,0	5,95	~ 4,0	5,90	~ 5,7	5,70	~ 1,8
7,40	~ 15,0	6,80	~ 8,0	6,70	~ 8,0	6,60	~ 3,2
8,80	~ 6,0	8,50	~ 4,0	8,10	~ 5,0	7,80	~ 1,7
9,00	~ 6,0	8,70	~ 4,0	8,50	~ 5,0	8,20	~ 2,2
11,90	~ 6,0	11,0	~ 4,0	11,40	~ 5,0	11,30	~ 2,2
CCl ₄ /вода		H ₂ O - 0,5 М ТБФ в CCl ₄		0,01 М LnCl ₃ -H ₂ O-0,5 М ТБФ в CCl ₄		0,1 М LnCl ₃ -H ₂ O-0,5 М ТБФ в CCl ₄	
5,60	~ 6,0	5,50	~ 5,0	5,50	~ 3,5	5,45	~ 1,5
6,70	~ 6,0	6,30	~ 5,5	6,10	~ 4,3	5,90	~ 2,7
7,80	~ 6,0	7,70	~ 4,5	7,70	~ 3,3	7,60	~ 3,3
8,60	~ 3,0	8,50	~ 2,0	8,80	~ 0,9	8,50	~ 0,5
10,95	~ 3,0	10,85	~ 2,0	10,80	~ 0,9	10,75	~ 0,5

Поскольку СПК может проявляться в виде волнообразования на межфазной поверхности, рассмотрим влияние толщины контактирующих фаз на величину коэффициента массоотдачи, который в процессе рекстракции кислоты характеризует интенсивность СПК.

Допустим, что возмущение межфазной поверхности мало и распространяется в виде двухмерной бегущей волны вдоль оси x . Массоперенос вещества из водной ($0 < z < h_1$) в органическую фазу ($0 > z > -h_2$) протекает в диффузионном режиме, а лимитирующей фазой является органическая. Волнообразование учитываем включением в уравнение одномерной нестационарной молекулярной диффузии члена, описывающего конвективный перенос частицы жидкости в нормальном к межфазной поверхности направлении (ось z).

В выражении для нормальной составляющей скорости частицы невязкой жидкости [87] оставим лишь первый член разложения функции

$\sinh(k(h-z))$, что допустимо при малых значениях аргумента. Решение сформулированной задачи запишем для коэффициента массоотдачи, определяемого вблизи межфазной поверхности

$$k_t = \frac{2D}{h} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left[F^2(u(z)) \cdot F(t) - \int_0^h F(u(z)) \cdot dz \cdot F(t) \cdot F'(u(z)) \right],$$

где $F(u(z)) = \sin(n \cdot \pi \cdot u(z)/h)$; $F(t) = \exp(-D \cdot \pi^2 \cdot n^2 \cdot y(t)/h^2)$;

$$y(t) = \int_0^t \exp\left(-\frac{2 \cdot a \cdot k}{\sinh(k \cdot h_1)}\right) \cdot \cos(k \cdot x - \omega \cdot \tau) d\tau;$$

$$u(z) = (h-z) \cdot \exp\left(-\frac{a \cdot k}{\sinh(k \cdot h_1)}\right) \cdot \cos(k \cdot x - \omega \cdot t),$$

где D – коэффициент диффузии распределяемого компонента в органической фазе, a – амплитуда, k – волновое число, ω – частота, t – время.

Расчеты показывают некоторое снижение коэффициента массоотдачи с увеличением высоты фазы, что согласуется с экспериментальными данными, которые приведены в табл. 4.3. Следует заметить, что рассмотренный подход является приближенным, т.к. возникающие волны являются трехмерными нерегулярными образованиями и, кроме того, взаимодействуют между собой.

Таблица 4.3.

Зависимость эффективного коэффициента массоотдачи от высоты органической фазы.

Система: 0,05 М раствор Ег(III) рН 5,3 / 0,05 М Д2ЭГФК в гептане

t, мин	Коэффициента массоотдачи $k \cdot 10^3$, см/с		
	h = 0,2 см	h = 0,4 см	h = 0,8 см
5	1,31	0,57	0,30
20	0,50	0,20	0,10
40	0,13	0,06	0,03

Дать четкое объяснение влиянию волнообразования на процесс массопереноса весьма затруднительно, так как для этого необходимо знать длину волны, амплитуду, коэффициент затухания и другие характеристики волны, а

также их изменение в зависимости от свойств среды. Кроме того, в зависимости от условий эксперимента, например от конструкции ячейки, некоторые из характеристик волны также могут изменяться.

Таким образом, интенсивность СПК при экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК ниже, чем при рекстракции азотной кислоты, так как на возникновение и развитие СПК заметное влияние оказывает формирование частиц твердой фазы в результате протекания химической реакции и образования малорастворимой соли ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, ее накопление в ДМС и последующее структурообразование. При низкой концентрации соли РЗЭ в исходном водном растворе модуль поверхностной скорости течения жидкости в межфазном слое имеет высокое значение, так как частицы малорастворимой соли ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида седиментируют и межфазная поверхность обновляется. При высоких концентрациях РЗЭ модуль поверхностной скорости течения жидкости существенно ниже, что связано с накоплением ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида и структурообразованием в ДМС. Интенсивность СПК при экстракции РЗЭ в системах с тетрахлорметаном, выше, чем в системах с гептаном или толуолом, и выше для элемента цериевой подгруппы в случае одного и того же растворителя. Спектральный состав СПК отображает поведение межфазной поверхности, а, следовательно, может являться характеристикой процессов, протекающих в межфазном слое. Доминантная частота характеризует одну из мод проявления СПК и близка к резонансной частоте.

4.2. Влияние механических колебаний на адсорбцию экстрагента на межфазной поверхности жидкость/жидкость в режиме СПК

Являясь поверхностно-активной, Д2ЭГФК адсорбируется на межфазной поверхности, вызывая дополнительное сопротивление массопереносу кислоты. Вместе с тем неравномерность распределения Д2ЭГФК на межфазной поверхности вызывает появление градиентов поверхностного натяжения, которые при достижении определенного значения вызывают спонтанную по-

верхностную конвекцию, что должно приводить к увеличению эффективного коэффициента массоотдачи. Конкуренция двух указанных явлений: с одной стороны – адсорбция ПАВ и блокировка поверхности, с другой стороны – СПК и, возможно, неустойчивости Релея-Тэйлора, в итоге приводят к тому, что находимый из опытов эффективный коэффициент массоотдачи в начале возрастает, затем снижается и далее это повторяется, но уже менее выражено (рис. 4.9), а именно, с меньшей амплитудой.

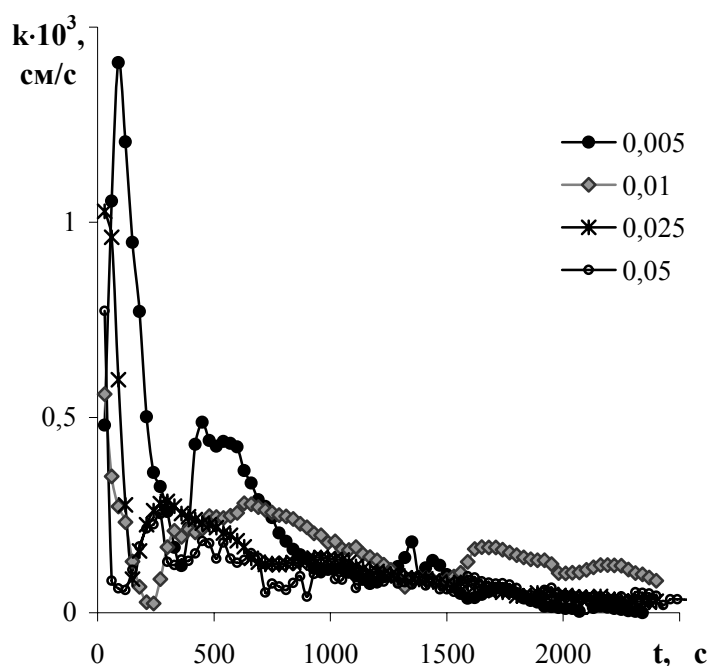


Рис. 4.9. Влияние начальной концентрации Д2ЭГФК на скорость распределения кислоты. Концентрация Д2ЭГФК (М) указана в легенде. Разбавитель - толуол.

Осцилляционная зависимость коэффициента массоотдачи от времени сохраняется в случае, если растворителем экстракционного реагента является гептан (рис. 4.10) или тетрахлорметан (рис. 4.11). Максимальный коэффициент массоотдачи наблюдается при использовании гептана в качестве растворителя Д2ЭГФК, что обусловлено наибольшей величиной межфазного натяжения. Низкие значения коэффициентов массоотдачи свыше 1000 с от начала опыта указывают на формирование в системе адсорбционного слоя Д2ЭГФК, блокирующего межфазную поверхность и снижающего скорость рекстракции Д2ЭГФК.

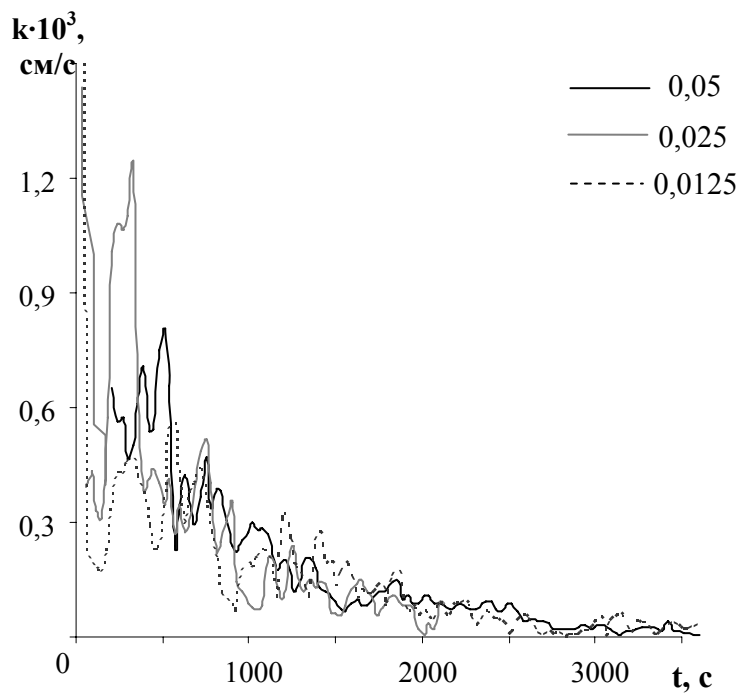


Рис. 4.10. Влияние начальной концентрации Д2ЭГФК на скорость распределения кислоты.

Концентрация Д2ЭГФК (М) указана в легенде.

Разбавитель – гептан.

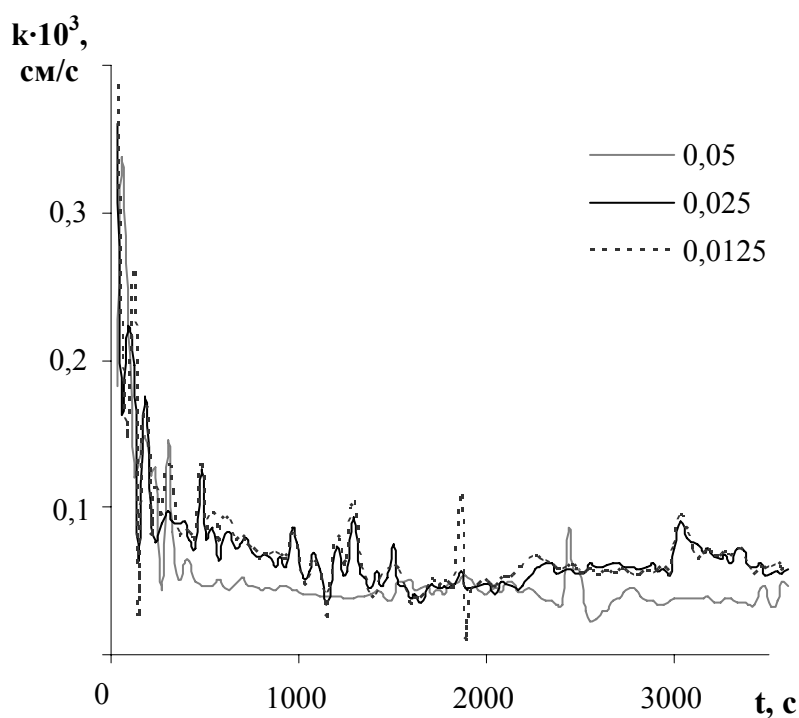


Рис. 4.11. Влияние начальной концентрации Д2ЭГФК на скорость распределения кислоты.

Концентрация Д2ЭГФК (М) указана в легенде.

Разбавитель – тетрахлорметан.

Зависимости эффективного коэффициента массоотдачи при резкстрак-

ции азотной кислоты из растворов ТБФ также осциллируют во времени (рис. 4.12 – 4.14), однако величина осцилляций значительно ниже.

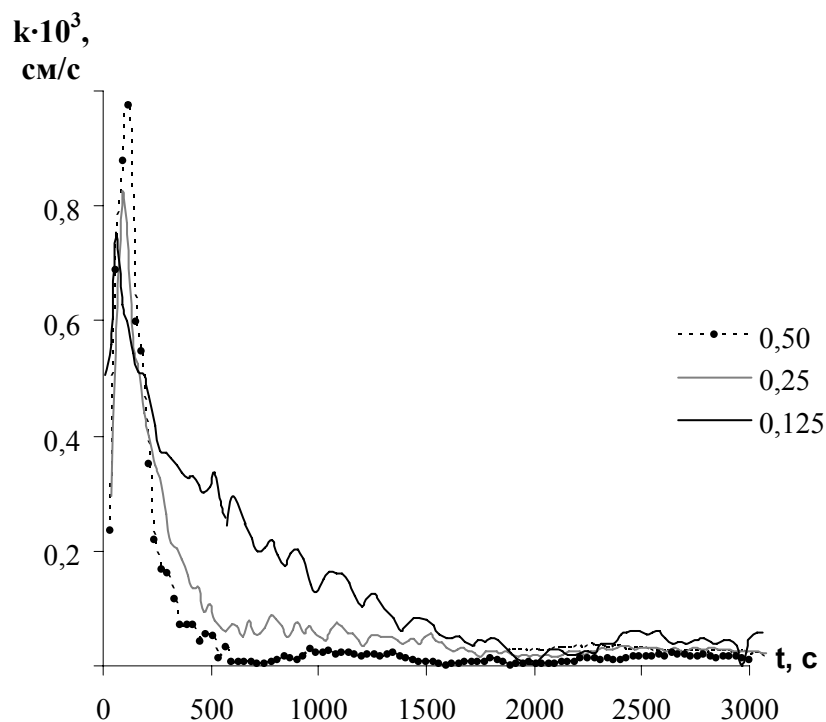


Рис. 4.12. Влияние начальной концентрации ТБФ на скорость рекстракции кислоты.

Концентрация ТБФ (М) указана в легенде. Разбавитель – гептан.

Концентрация азотной кислоты в экстракте $1,1 \cdot 10^{-3}$ М.

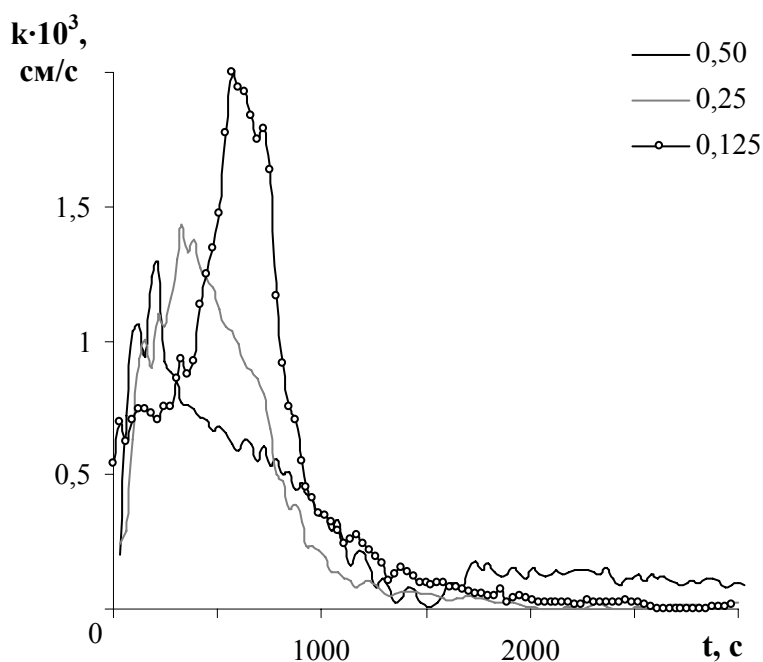


Рис. 4.13. Влияние начальной концентрации ТБФ на скорость рекстракции кислоты.

Концентрация ТБФ (М) указана в легенде. Разбавитель – толуол.

Концентрация азотной кислоты в экстракте $1,1 \cdot 10^{-3}$ М.

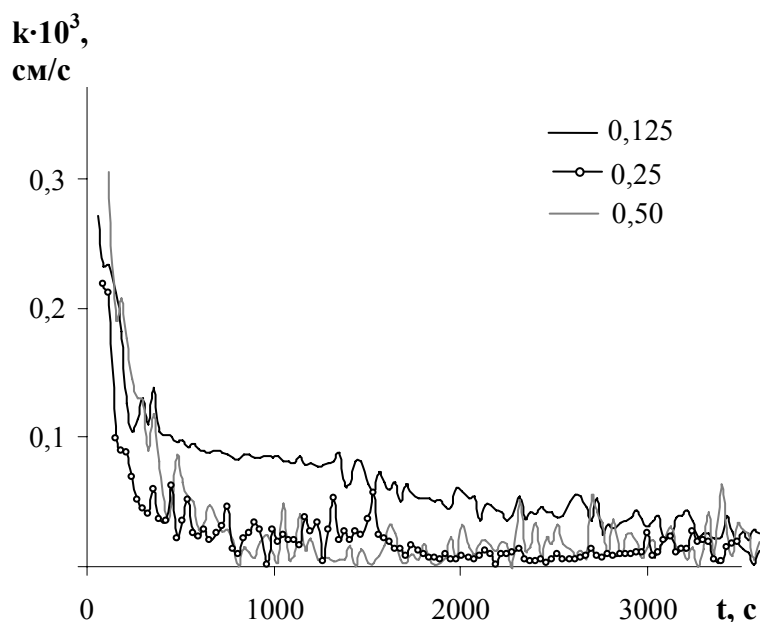


Рис. 4.14. Влияние начальной концентрации ТБФ на скорость рекстракции кислоты. Концентрация ТБФ (М) указана в легенде. Разбавитель – тетрахлорметан.

Концентрация азотной кислоты в экстракте $1,1 \cdot 10^{-3}$ М.

Поверхностная активность ТБФ ниже и лучше его растворимость в воде, чем Д2ЭГФК. Следовательно, неустойчивость межфазной поверхности жидкость/жидкость ниже.

Максимальные значения коэффициента массоотдачи также наблюдаются для гептановых растворов. Повышение коэффициента массоотдачи для толуольных растворов в диапазоне времен 200 - 700 с при концентрациях ТБФ 0,125 и 0,25 М связано с протеканием процесса частичного диспергирования, визуально наблюдаемого по помутнению органической фазы.

В качестве примера на рис. 4.15 представлены зависимости коэффициента массоотдачи при рекстракции азотной кислоты (поверхностно-инактивного вещества) из гептановых, толуольных растворов или растворов тетрахлорметана. На зависимостях осцилляции не наблюдаются, а, следовательно, сделанное предположение о влиянии адсорбции экстрагента на интенсивность развития в системе СПК является правомерным.

Локальный подвод механической энергии приводит к повышению эффективного коэффициента массоотдачи (рис. 4.16). Это обусловлено следующим.

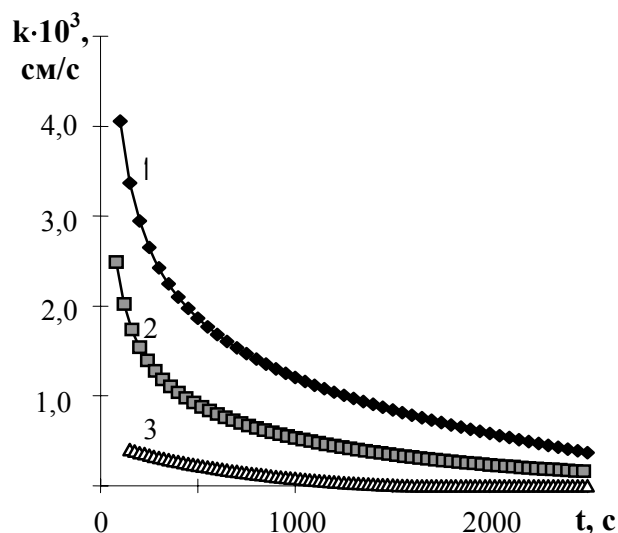


Рис. 4.15. Влияние природы разбавителя на процесс рекстракции азотной кислоты из гептановых (1), толуольных растворов (2) или растворов тетрачлорметана (3) в воду, насыщенную разбавителем. Концентрация азотной кислоты в экстракте $1,1 \cdot 10^{-3}$ М.

Механические колебания препятствует процессу адсорбции вещества на межфазной поверхности, поскольку приводят к изменению степени блокировки поверхности, обусловленной увеличением скорости движения потоков жидкости в межфазной области. С другой стороны, локальный подвод энергии в ДМС приводит к увеличению площади межфазной поверхности вследствие повышения амплитуды волнообразования.

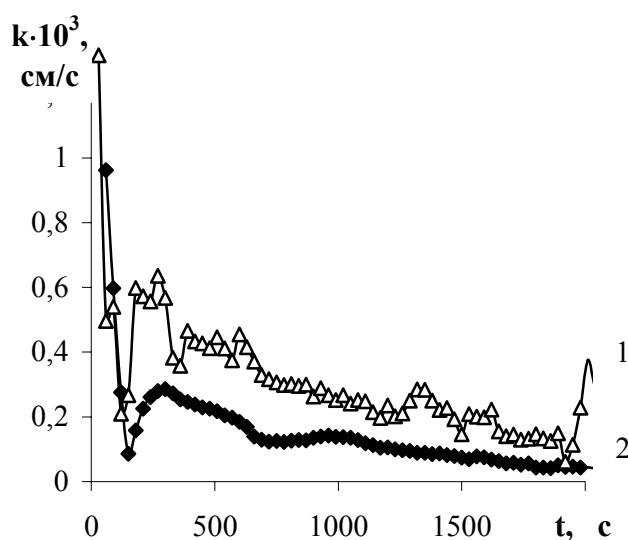


Рис. 4.16. Зависимость эффективного коэффициент массотдачи от времени при наложении на систему механических колебаний резонансной частоты (1) и их отсутствии (2).

Система 0,05 М раствор Д2ЭГФК в толуоле / вода, насыщенная толуолом.

Увеличение начальной концентрации Д2ЭГФК (рис. 4.17) в поле механических колебаний резонансной частоты вызывает снижение амплитуды осцилляций на зависимостях эффективного коэффициента массоотдачи от времени. Степень блокировки межфазной поверхности увеличивается и энергии механических колебаний уже недостаточно для ее обновления.

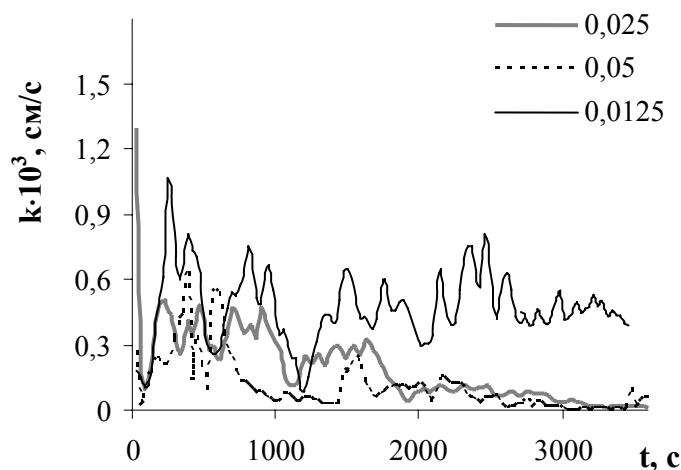


Рис. 4.17. Влияние начальной концентрации Д2ЭГФК на скорость распределения кислоты. Концентрация Д2ЭГФК (М) указана в легенде. Разбавитель – гептан.

При изучении процесса рекстракции азотной кислоты из растворов ТБФ в поле механических колебаний резонансной частоты осцилляции на зависимостях эффективного коэффициента массопереноса от времени практически не прослеживаются при использовании толуола (рис. 4.18 б) и тетрахлорметана (рис. 4.18 в) в качестве разбавителей экстрагента. Следовательно, влияние адсорбции ТБФ на массоперенос кислоты оказывается незначительным. В случае использования гептана в качестве разбавителя ТБФ (рис. 4.18 а) в первые 1000 с от начала опыта различие в ходе кривых существенное. Полученные зависимости можно объяснить повышением роли частичного диспергирования, обусловленного движением вибрирующего элемента вверх-вниз.

Адсорбция экстракционных реагентов оказывает существенное влияние на интенсивность СПК, вследствие изменения гидродинамической обстановки в приповерхностных слоях, как это имеет место при введении ПАВ в системах с «физическим» распределением.

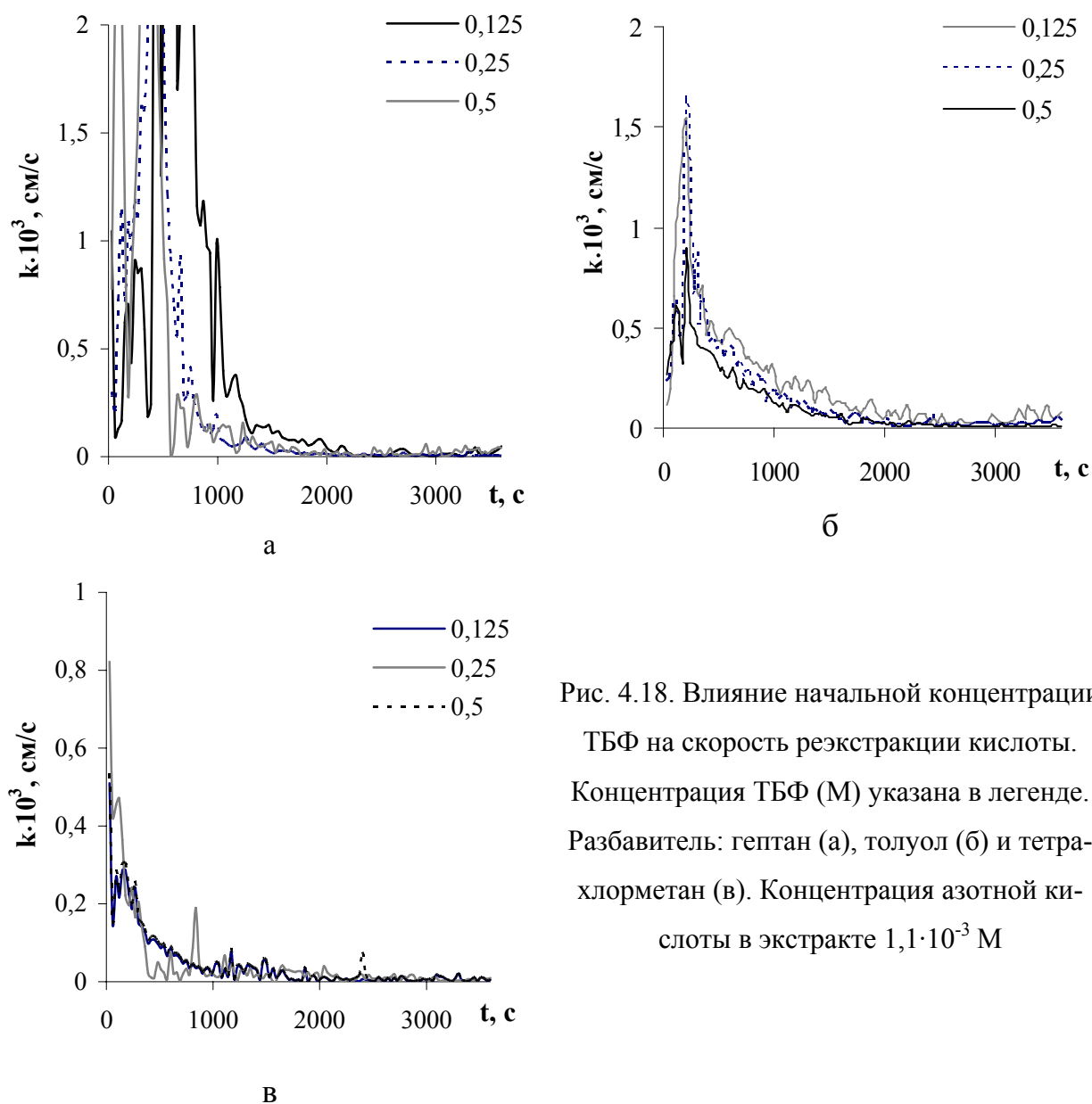


Рис. 4.18. Влияние начальной концентрации ТБФ на скорость реэкстракции кислоты. Концентрация ТБФ (М) указана в легенде. Разбавитель: гептан (а), толуол (б) и тетра-хлорметан (в). Концентрация азотной кислоты в экстракте $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Таким образом, колебательное воздействие на ДМС снижает адсорбцию экстрагента на межфазной поверхности, что приводит к повышению коэффициента массоотдачи. Полученные закономерности могут быть объяснены снижением степени блокировки границы раздела жидкость/жидкость, т.е. появлением в переходной области более интенсивных потоков жидкости.

Поскольку одной из причин непостоянства коэффициента массоотдачи во времени является частичное диспергирование, то представляет теоретический интерес оценить возможность его проявления при наличии и отсутствии колебательного воздействия на ДМС.

4.3. Оценка возможности частичного диспергирования гетерогенной жидкостной системы при развитии СПК

Проведем оценку возможности частичного диспергирования гетерогенной жидкостной системы при развитии СПК. В момент приведения в контакт двух несмешивающихся жидкостей, содержащих распределяемый компонент, обладающий поверхностной активностью, в системе возникает СПК, обусловленная градиентами поверхностного натяжения. СПК является сложным движением жидкостей и формально может быть рассмотрена в рамках колебаний элементов межфазного слоя. Можно предположить, что развитие СПК может приводить к частичному диспергированию жидкости.

Элемент межфазного слоя, плотность которого ρ , колеблется с частотой ω . Вязкость (η) формирующегося переходного слоя учтем через коэффициент затухания $\beta = \eta \cdot k^2$, где k – волновое число. Полагая, что амплитуда колебаний мала, полную энергию колебаний элемента межфазного слоя определим уравнением [87, 331]

$$E_{\text{полн}} = \frac{\rho \cdot A^2 \cdot \omega^2}{2k},$$

где $A = A_0 \cdot \exp(-\beta \cdot t)$ и A_0 – начальная амплитуда колебаний.

Рассчитанные значения энергии элемента межфазного слоя для времени контакта фаз (t) представлены в табл. 4.4. Параметры, характеризующие колебательный процесс, используемые при расчетах, оценены экспериментально.

Энергию, затрачиваемую на процесс диспергирования, рассчитаем на основании следующего подхода. Будем считать, что капля имеет сферическую форму радиуса R и ее рост связан с изменением l и α (рис. 4.19), тогда площадь поверхности капли можно рассчитать по выражению

$$S = \frac{\pi \cdot R^2 \cdot \alpha}{360} + \frac{1}{2} \cdot l \cdot \sqrt{R^2 - \left(\frac{l}{2}\right)^2}$$

Знак «-» ставится в случае, если угол α принимает значения меньше 180° , а знак «+» если больше 180° .

Таблица 4.4.

Изменение энергии волнообразования во времени.

Расчет при значениях констант: частота 5900 Гц; $\rho = 890 \text{ кг/м}^3$;

$$k = 0,18 \text{ м}, \beta = 0,36 \cdot 10^{-2}, S = 6,07 \text{ см}^2.$$

t, мин	A·10 ³ , м	E, Дж
0	1,00	2,53
10	0,70	1,23
20	0,49	0,60
30	0,34	0,29
40	0,24	0,14
50	0,17	0,07

Хорда l определяется по выражению

$$l = 2 \cdot R \cdot \sin(\alpha/2)$$

Так как площадь поверхности капли увеличивается пропорционально $t^{2/3}$ и имеет место рост числа капель с постоянной скоростью, то площадь растущих капель определится в виде:

$$S = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\pi \cdot R_i^2 \cdot \alpha_i}{360} \mp \frac{1}{2} \cdot l \cdot \sqrt{R_i^2 - \left(\frac{l_i}{2}\right)^2} \right) \cdot t^{2/3} \cdot \sin(\omega \cdot t)$$

где ω' – частота появления капли.

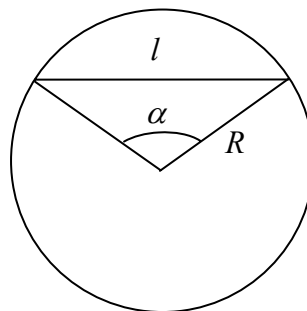


Рис. 4.19. Схема капли.

Энергия, необходимая для возникновения, роста и отрыва капли в первом приближении может рассматриваться как сумма той части, которая связана с изменением межфазной поверхности, и той части, которая связана с проникновением одной жидкости в другую. Последнюю можно определить как потенциальную энергию капли, когда ее центр достигает некоторого значения h , близкого к радиусу капли. Тогда

$$E_{\text{дисп}} = \sigma \cdot S + \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot (\rho_1 - \rho_2)_k \cdot g \cdot h$$

где σ - межфазное натяжение, ρ_1, ρ_2 - плотности фаз, g - ускорение свободного падения.

На рис. 4.20 представлена зависимость энергии, необходимой для появления, роста, отрыва капли от межфазной поверхности.

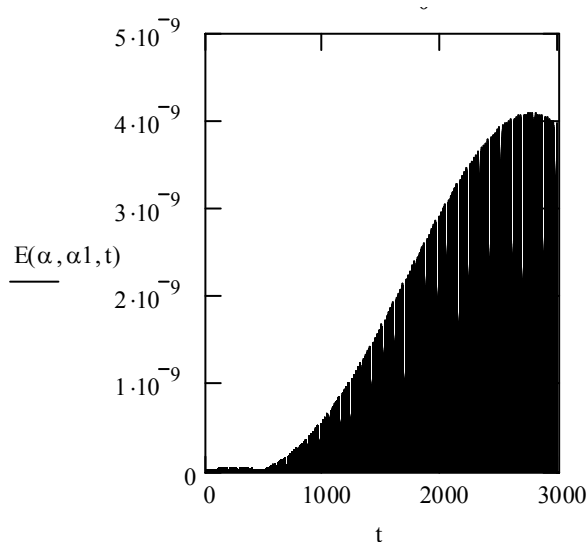


Рис. 4.20. Зависимость энергии затраченной на диспергирование капли.

Расчет при значениях констант $h = 2 \cdot 10^{-3}$ м, $\sigma = 35,2 \cdot 10^{-3}$ Н/м; $R = 144 \cdot 10^{-9}$ м.

Сравнение полученных значений энергии показывает, что энергии, создаваемой в системе вследствие развития СПК в момент контакта двух несмешивающихся жидкостей и в течение определенного момента времени, достаточно для протекания процесса диспергирования одной жидкости в другой. Однако с течением времени вероятность процесса снижается.

Прежде чем рассматривать протекание процессов в экстракционных системах с РЗЭ, кратко остановимся на роли частичного диспергирования в модельной системе.

4.4. Самопроизвольное эмульгирование при рекстракции кислоты

При протекании процесса рекстракции азотной кислоты наблюдается слабое помутнение органической фазы, вызванное спонтанным эмульгированием, которое начинается от межфазной поверхности и развивается вглубь фазы. В течение примерно 30 минут это слабое помутнение органической фазы увеличивается, а затем начинает постепенно снижаться (рис. 4.21). В момент контактирования двух несмешивающихся жидкостей, в одной из которых изначально находится распределяемый компонент, на межфазной поверхности возникает энергетическая неоднородность, вызывающая локальные осцилляции и приводящая к появлению градиента концентрации и, как следствие развитию СПК. Если амплитуда возмущений увеличивается со временем, то поверхность жидкости разрывается и капли одной жидкости, попадая в другую, образуют эмульсию. Такая эмульсия может быть достаточно устойчивой, если в системе имеются вещества, способные ее стабилизировать, или нестойкой, быстро разрушающейся в результате коалесценции и седиментации.

Повышение интенсивности СПК, мерой которой является скорость движения капли, связано с увеличением энергетической неоднородности межфазной поверхности при увеличении концентрации кислоты в экстракте. СПК сопровождается самопроизвольным эмульгированием, зависящим от концентрации кислоты в экстракте, которое приводит к увеличению оптической плотности органической фазы (рис. 4.22), что можно объяснить повышением интенсивности СПК. Представленная на рис. 4.22 зависимость изменения среднего размера капель от времени проходит через максимум.

Увеличение размера капель связано с межкапельной коалесценцией, а уменьшение среднего размера связано с седиментацией в первую очередь более крупных капель и снижением их доли в совокупности капель. На процесс седиментации налагается агрегирование капель, т.е. коалесценция, приводящая к увеличению эффективного размера оседающих агрегатов. Так как концентрация дисперсных частиц в органической фазе не высока, то коалесценция может носить обратимый характер.

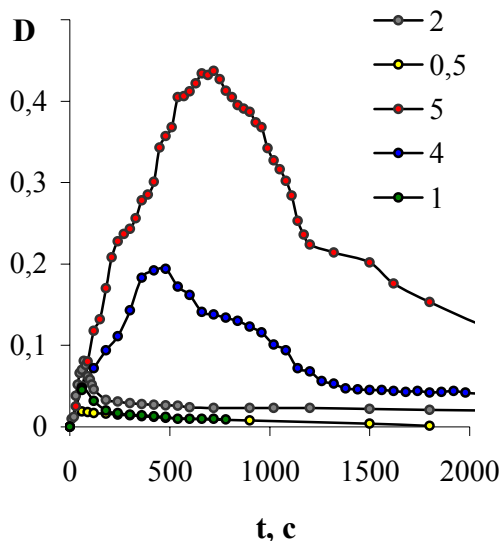


Рис. 4.21. Влияние концентрации азотной кислоты в органической фазе на процесс эмульгирования при рекстракции

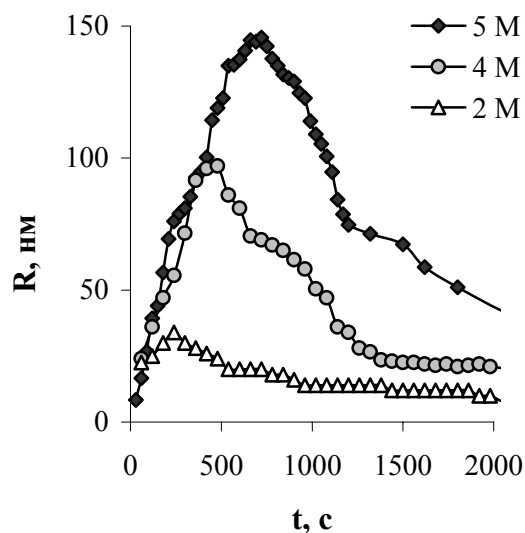


Рис. 4.22. Зависимость изменения среднего размера капель водного раствора в органической фазе при рекстракции азотной кислоты. Числа при маркерах указывают концентрацию HNO_3 на стадии приготовления экстракта.

Высокая интенсивность СПК, наблюдаемая для экстрактов, полученных при высокой исходной концентрации кислоты в водной фазе, приводит к более энергичной генерации капель водного раствора (рис. 4.21). В данном случае средний размер капель может быть разным и изменяться от десятков до сотен нанометров (рис. 4.22).

Хотя основным переносимым веществом является кислота, переходящая через межфазную поверхность из органической фазы в водную фазу, рекстракция сопровождается и перераспределением других компонентов системы. Измерение смещения межфазной границы указывает на перенос воды в органическую фазу, так как граница смещается в сторону уменьшения объема водной фазы (рис. 4.23).

Если экстракт выдержать некоторое время и затем использовать в опытах, то концентрация образуемой эмульсии несколько ниже, что указывает на изменение её структуры в процессе старения. При использовании выдержанного в течение 35 ч экстракта оптическая плотность примерно в 1,5-2 раза ниже, чем в опытах со свежеприготовленным экстрактом (рис. 4.24), причём

максимум на зависимости $D = f(t)$ не является чётким, наблюдается некоторые осцилляции оптической плотности, указывающие на изменение интенсивности СПК в этом временном диапазоне.

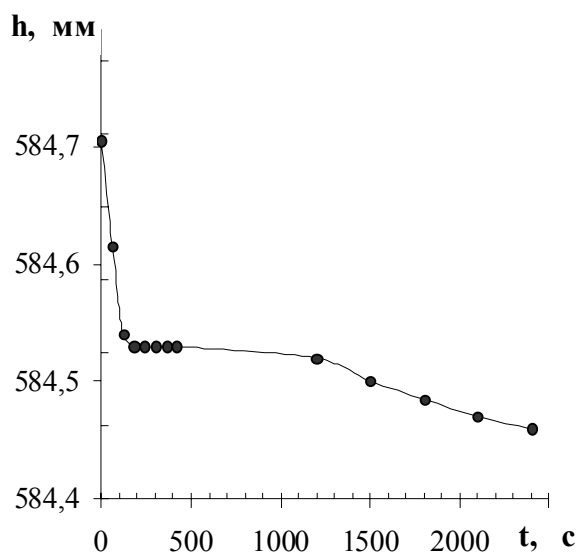


Рис. 4.23. Смещение межфазной границы. Система толуол, 6 М HNO_3 /вода.

Для объяснения наблюдаемого воспользуемся следующей упрощенной моделью. В результате самопроизвольного эмульгирования образуется дисперсия в/м, в которой одновременно протекают коалесценция и седиментация.

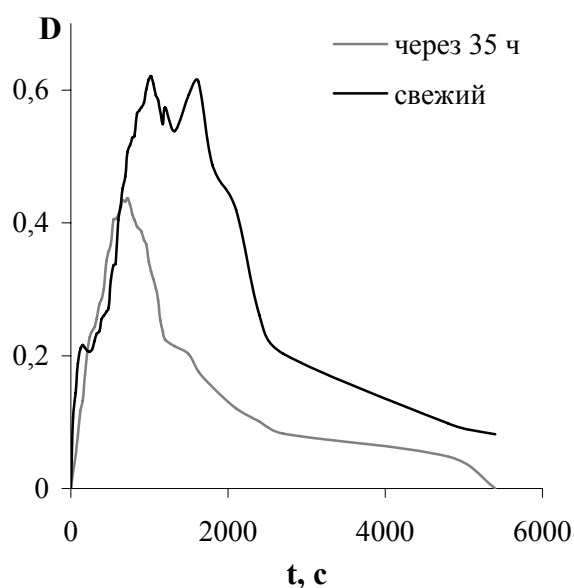


Рис. 4.24. Влияние времени отстаивания экстракта на процесс эмульгирования.

Органическая фаза – экстракт 6 М азотной кислоты в толуоле.

Наложение на систему механических колебаний (рис. 4.25) приводит к более высокой оптической плотности органической фазы в начале рекстракции, а также к изменению времени, при котором начинается расслаивание эмульсии (с 24 мин без колебаний до 19 мин при наложении на межфазную поверхность колебаний резонансной частоты).

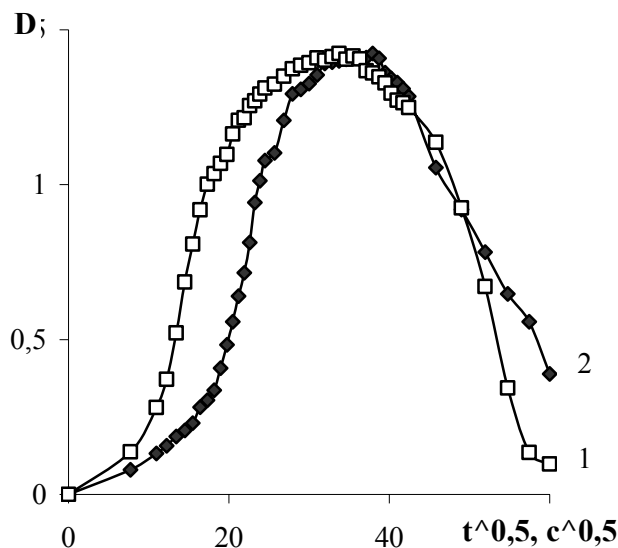


Рис. 4.25. Зависимость усредненной оптической плотности органической фазы от времени при рекстракции кислоты. 1 – без колебаний, 2 – на частоте 5.9 кГц.

Процессы диспергирования, коалесценции и седиментации формально будем считать последовательными и для их описания воспользуемся схемой последовательных реакций. Пусть константа скорости диспергирования k_d , а константа скорости седиментации k_s . Тогда изменение во времени доли дисперсии в экстракте опишется уравнением

$$N(t) = \frac{k_d}{k_d + k_s} \cdot (e^{-k_d \cdot t} - e^{-k_s \cdot t})$$

Эта простая модель позволяет объяснить наличие максимума на зависимости оптической плотности (он пропорционален концентрации эмульсии) от времени и оценить возможные значения констант. Для примера на рис. 4.26 показаны расчётные кривые, а в подрисуночной подписи указаны значения констант.

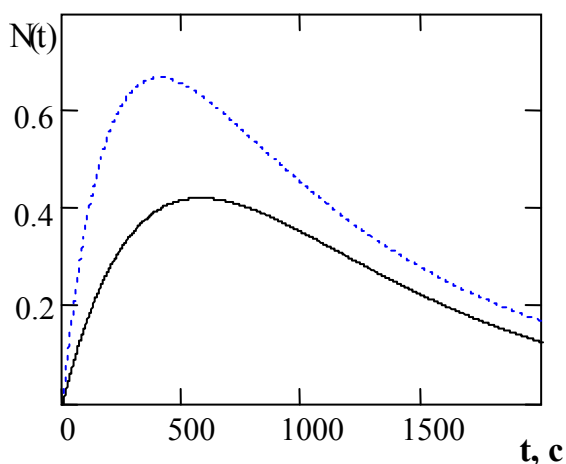


Рис. 4.26. Зависимость доли дисперсной фазы от времени.
 Расчёт при $k_d = 0.005 \text{ c}^{-1}$ (1) 0.002 (2), $k_s = 0.001 \text{ c}^{-1}$ (1), 0.0015 (2).

Распределение по размерам капель водной фазы, попавших в органическую фазу, не отвечает гауссовому распределению, оно асимметрично с превалированием доли микро- и нанодисперсии. Малый размер капель обеспечивает быструю насыщаемость переносимым веществом. Если, к примеру, капля воды попадает в экстракт азотной кислоты в толуоле, то кислота из ближайшего окружения капли почти мгновенно переходит в водную фазу и наступает локальное равновесие. Однако эти капли, содержащие раствор кислоты, не находятся в состоянии покоя. Они перемещаются движущейся жидкостью и, если движение направлено в глубину органической фазы, они попадают в свежий экстракт, могут столкнуться с другими каплями и, слившись, образовать более крупную каплю или флоккулу. Если движение капли направлено в сторону водной фазы, то, столкнувшись с поверхностью раздела, капля спустя некоторое время, определяемое скоростью дренажа пленки другой жидкости, отделяющей ее от водного раствора, сольется с водной фазой, приводя к локальному обогащению водной фазы кислотой, и так как более тяжелая жидкость находится над более легкой, такая структура неустойчива по Релею-Тэйлору.

При наличии в системе экстрагента (Д2ЭГФК или ТБФ), обладающего поверхностной активностью [352, 353], также наблюдается самопроизвольное эмульгирование (рис. 4.27 и 4.28).

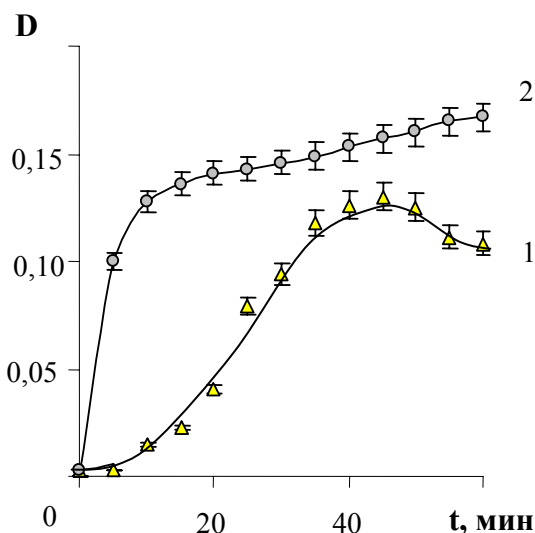


Рис. 4.27. Зависимость оптической плотности органической фазы от времени при наложении механических колебаний (1) и их отсутствии (2). Система: 0,5 М раствор ТБФ в гептане / вода. Частота резонансная.

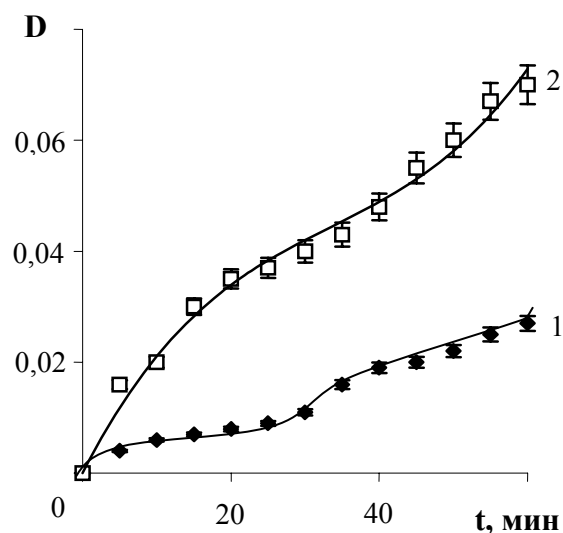


Рис. 4.28. Зависимость оптической плотности органической фазы от времени при наложении механических колебаний (1) и их отсутствии (2). Система: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане / вода. Частота резонансная.

В момент приведения двух жидких фаз в контакт в системе возникает энергетическая неоднородность, обусловленная колебаниями межфазной поверхности. Это приводит к проникновению капель воды в органическую фазу. Частичное диспергирование может возникнуть при диффузии вещества из одной фазы в другую, так как поток диффундирующего вещества может увлечь молекулы растворителя, образуя впоследствии капли. При контакте несмешивающихся жидкостей в системах, содержащих ПАВ, нередко возникает СПК, являющаяся проявлением эффекта Марангони. Если движение жидкости вблизи межфазной границы интенсивно, то жидкость может частично диспергироваться. Понижение межфазного натяжения может быть настолько значительным, что тепловое движение вызовет эмульгирование. Вследствие наличия градиентов плотностей может возникнуть неустойчивость Релея-Тэйлора, которая также является причиной эмульгирования [73, 142]. Снижение оптической плотности при времени выше 40 мин (кривая 1 рис. 4.27) в поле механических колебаний резонансной частоты указывает на оседание капель эмульсии.

Если экстракционным реагентом является ТБФ (рис. 4.27), то оптическая плотность органической фазы принимает более высокие значения, чем в случае применения Д2ЭГФК (рис. 4.28), что обусловлено следующим. С одной стороны, растворимость ТБФ в воде выше, чем Д2ЭГФК [174], а с другой, поверхностная активность ТБФ ниже, чем Д2ЭГФК.

Таким образом, наблюдаемое в модельных системах самопроизвольное эмульгирование связано с развитием СПК, возникающей вследствие появления градиентов межфазного натяжения, вызывающих движение жидкостей, начинающееся в межфазном слое и развивающееся в глубину фазы.

4.5. Самосборные образования в органической фазе при экстракции РЗЭ

Спектр межфазных явлений расширяется, если извлекаемым элементом является не кислота, а РЗЭ [362]. В данном случае, в органической фазе могут протекать процессы ассоциации, полимеризации, поликонденсации и др.

Поскольку начальной стадией структурообразования является коагуляция, то оценку устойчивости частиц в динамическом межфазном слое можно выполнить в рамках теории ДЛФО, согласно которой процесс слипания частиц возможен при малой величине энергетического барьера. Представленные на рис. 4.29 рассчитанные зависимости показывают, что во всех системах величина энергетического барьера мала, что указывает на протекание коагуляции, причем в системах с гептаном барьер отсутствует.

Основной макроскопической характеристикой, позволяющей отличить неструктурированные дисперсные системы от структурированных, отражающей совокупность макроскопических характеристик, а также контактных взаимодействий между частицами является вязкость, поэтому по изменению ее величины можно судить о скорости структурообразования в экстракте.

В экстракционных системах с ТБФ эффективная вязкость органической фазы (η) слабо увеличивается со временем для всех исследуемых разбавителей (рис. 4.30).

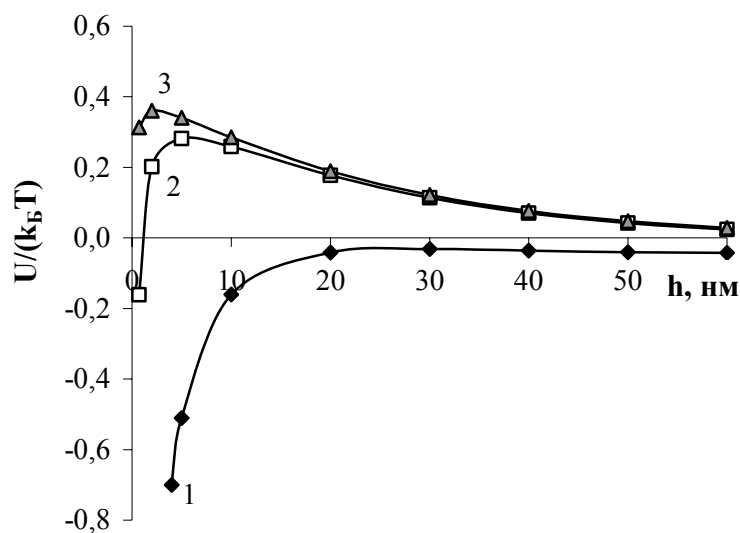


Рис. 4.29. Зависимость суммарной энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними. Разбавитель: гептан (1), толуол (2), тетрачлорметан (3). Расчет по [310] при радиусе частицы 80 нм, потенциале диффузного слоя 0,02 В, толщине диффузной части двойного электрического слоя 20 нм, температура 293 К. Диэлектрическая проницаемость: гептана 1,85; толуола 2,30; тетрачлорметана 2,24. Константы Гамакера: гептан $3,9 \cdot 10^{-21}$ Дж, толуол $4,0 \cdot 10^{-22}$ Дж, тетрачлорметан $7,0 \cdot 10^{-23}$ Дж.

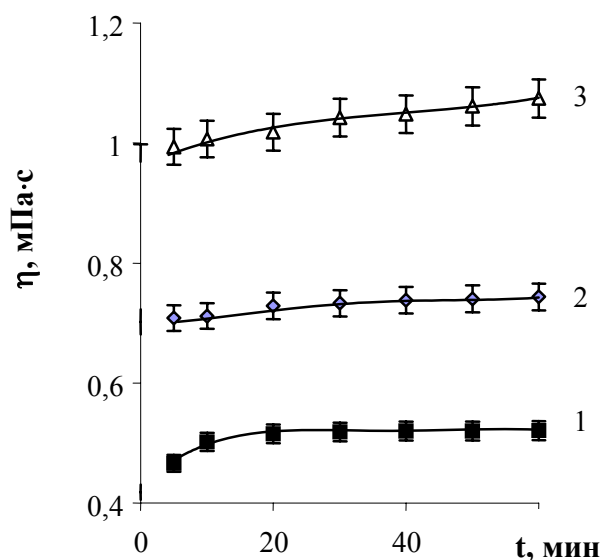


Рис. 4.30. Влияние природы разбавителя на эффективную вязкость экстракта. Система 0,1 М водный раствор Er(III) (рН 2.7) – 0,5 М раствор ТБФ в гептане (1), толуоле (2) и тетрачлорметане (3).

Максимальное увеличение отмечается для гептановых растворов, что согласуется с минимальной величиной энергетического барьера, рассчитанной по теории ДЛФО (рис. 4.29). Увеличение вязкости органической фазы

растворов, содержащих ТБФ, обусловлено в значительной степени протеканием в системе процесса коагуляции. На подтверждение сделанного предположения указывает постоянство молярной массы экстракта во времени. Реологические кривые органической фазы, определяемые при заданных временах, являются линейными, выходящими из начала координат (т.е. исследуемая система является ньютоновской жидкостью).

Следует заметить, что при концентрации РЗЭ, равной 0,01 М, и экстракционного реагента 0,5 М в течение 60 мин проведения опыта вязкости экстрактов для всех исследуемых разбавителей остаются постоянными. Понижение начальной концентрации ТБФ с 0,5 М до 0,1 М приводит к повышению эффективной вязкости органической фазы на 5 %, а увеличение начальной концентрации извлекаемого элемента с 0,01 М до 0,1 М к повышению эффективной вязкости экстракта на 10 %. Данные зависимости имеют место при использовании гептана в качестве разбавителя ТБФ. Для толуольных и тетрахлорметановых растворов данные изменения значительно меньше, чем для гептановых растворов, и в некоторых случаях находятся в пределах ошибки эксперимента. Различий в величинах эффективных вязкостей экстрактов на основе РЗЭ иттриевой и цериевой подгрупп при использовании в качестве экстракционного реагента ТБФ обнаружить не удалось. Это обусловлено низким накоплением Ln(III) в межфазном слое, отмеченным ранее.

При извлечении РЗЭ растворами Д2ЭГФК структурообразование в органической фазе выражено в большей степени, чем в системах с ТБФ. Экстракция РЗЭ растворами Д2ЭГФК в органических разбавителях основана на реакции образования средней соли ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, и ее дальнейшего взаимодействия с Д2ЭГФК (HR) с образованием кислых солей вида $\text{Ln}(\text{HR}_2)_3 \cdot n(\text{HR})_2$, ($n \geq 0$), растворяющихся в экстрагенте. Низкая растворимость средней соли как в водной, так и в органической фазах обуславливает фазовое разделение, приводящее к микрогетерогенности системы. Элементами дисперсной фазы являются твердые частицы, включающие цепочечные линейные полимеры [354]. Развитие процесса зависит от условий его проведения.

В случае статичных систем через 40 мин наблюдается слабое помутнение экстракта, указывающее на фазовое разделение, но с течением времени образуется прозрачный гель с достаточно высокой вязкостью (рис. 4.31).



Рис. 4.31. Вид верхней поверхности геля через 45 часов после приведения фаз в контакт, 250 дней (бюкс \varnothing 35 мм) и микрофотография фрагмента поверхности органогеля через 457 дней (зафиксировано фотокамерой (оптическое усиление равно 2), присоединенной к окуляру микроскопа (усиление 8,75)). Система 0,1 М ErCl_3 - H_2O – 0,05 М Д2ЭГФК– C_7H_{16} .

ИК - спектры экстракта (рис. 4.32) имеют интенсивное поглощение при 1180 см^{-1} и 1090 см^{-1} , что указывает на наличие мостиковых связей в цепочечных полимерах $(\text{LnR}_3)_n$ [341, 342].

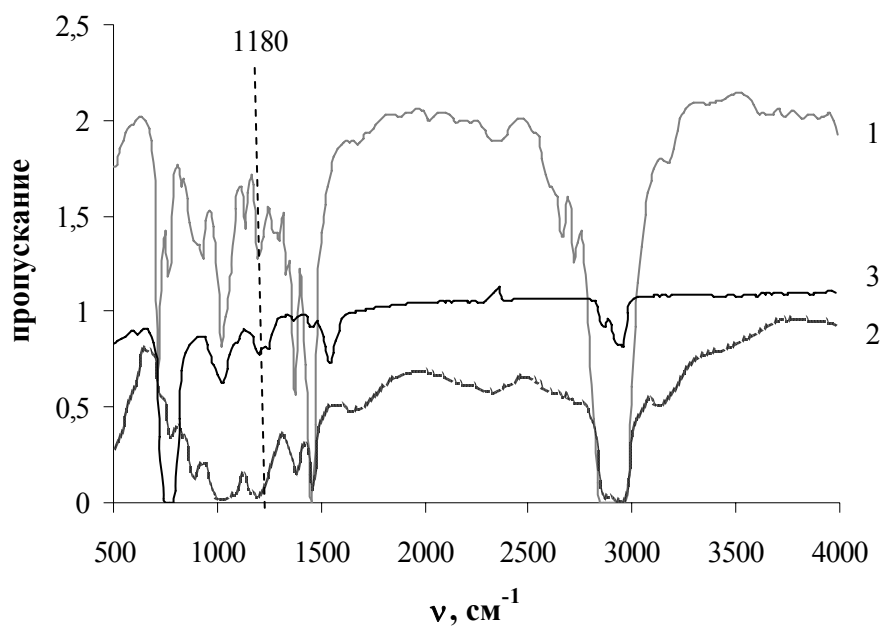


Рис. 4.32. ИК-спектр экстракта при экстракции Er(III) растворами Д2ЭГФК в гептане (1), толуоле (2), тетрахлорметане (3).

Сопоставление фотографий поверхности гелей, полученных нами описанным методом, и авторами работы [187], позволяет предположить наличие фрактальной структуры.

Изменение эффективной вязкости органической фазы (рис. 4.33) в первом приближении может рассматриваться как линейная функция времени. Однако более детальный анализ кривых позволяет различить несколько областей (рис. 4.33). Более высокая скорость нарастания вязкости в первые 5 мин опыта может быть объяснена возникновением и развитием спонтанной поверхностной конвекции. Некоторое замедление процесса в течение последующих 5 - 7 мин – формированием структуры в динамическом межфазном слое. Резкое увеличение скорости нарастания вязкости после 20 - 25 мин контакта фаз связано с гелеобразованием, визуально наблюдаемым при отборе пробы экстракта на определение концентрации представителя РЗЭ иттриевой подгруппы.

В течение первых 20 мин от начала опыта поведение систем аналогичное при разных концентрациях извлекаемого элемента (рис. 4.33), что указывает на протекание в системе преимущественно процесса коагуляции.

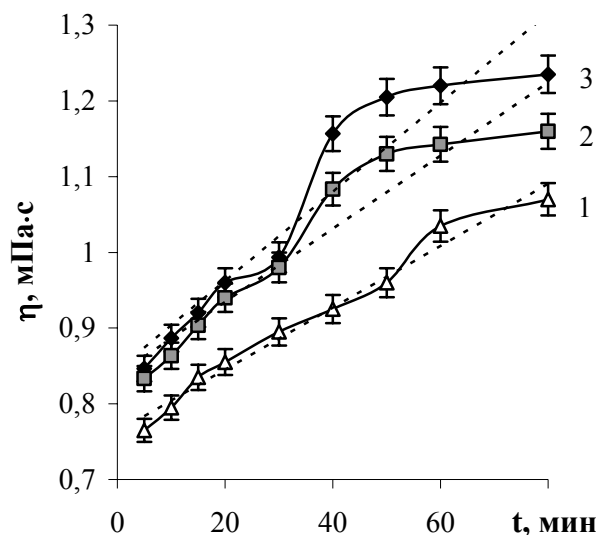


Рис. 4.33. Зависимость эффективной вязкости экстракта от времени при температуре 20°C.

Концентрация ErCl_3 в исходном водном растворе, моль/л: 0,01 (1), 0,05 (2), 0,1 (3).

Концентрация Д2ЭГФК в исходном гептановом растворе 0,05 М.

Коэффициент корреляции к линейным зависимостям: 0,98 (1); 0,98 (2); 0,97 (3).

Затем кривые расходятся и при более высокой концентрации Er(III) достигается значительно меньшее время начала интенсивного гелеобразования, так как с ростом концентрации РЗЭ увеличивается число контактов, приходящееся на единицу объема системы, и повышается скорость установления контактов. После 30 мин от начала опыта эффективные вязкости органических фаз при различной концентрации Er(III) существенно отличаются, что связано с вытеснением прослоек дисперсионной среды между частицами и, как следствие, увеличением доли непосредственных контактов между частицами. Данный процесс приводит к образованию более прочных структур.

С увеличением концентрации экстракционного реагента вязкость органической фазы уменьшается, так как избыточное (по отношению к стехиометрическому на образование средней соли ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида) количество Д2ЭГФК приводит к растворению структурированного ДМС. Кроме того, время начала структурообразования сдвигается в область более высоких времен (рис. 4.34).

Кислотность водной фазы также оказывает влияние на вязкость среды и на время начала интенсивного структурообразования (рис. 4.35).

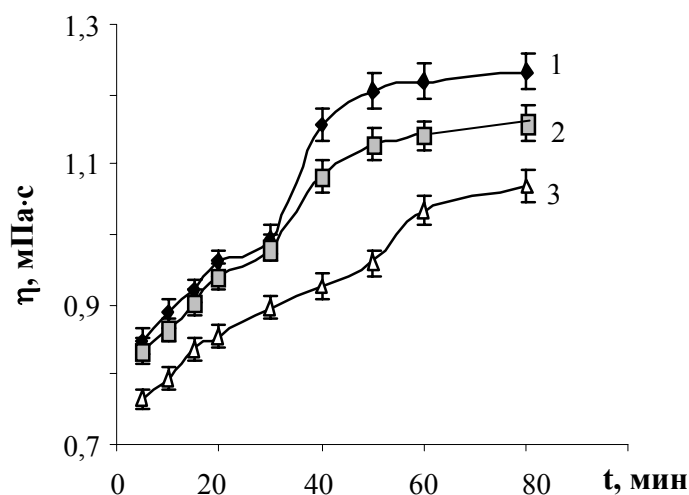


Рис. 4.34. Влияние начальной концентрации экстракционного реагента на эффективную вязкость органической фазы. Водная фаза: 0,01 М раствор ErCl_3 с $\text{pH} \approx 5$. Органическая фаза: раствор Д2ЭГФК в гептане с концентрацией: 0,01 М (1); 0,05 М (2); 0,1 М (3).

С увеличением pH среды (рис. 4.35) возрастает количество ди-(2-этилгексил)фосфата эрбия, накопившегося в ДМС. Различная величина интенсивности СПК приводит к несовпадению величин времени начала структурообразования при различных значениях pH.

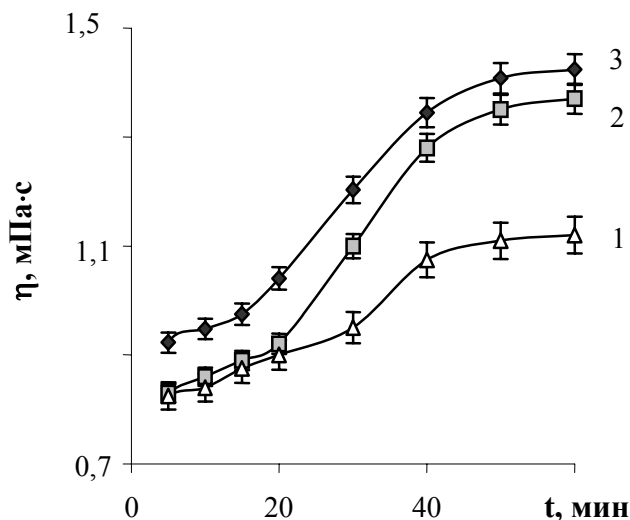


Рис. 4.35. Влияние начальной pH на эффективную вязкость органической фазы.

Водная фаза: 0,1 М водный раствор ErCl_3 ; pH (1 – 2,3; 2 – 5,3; 3 – 6,2).

Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

Выдвинутое предположение о том, что появление излома на зависимостях эффективной вязкости органической фазы от времени обусловлено процессом полимеризации, подтверждается изменением молярной массы экстракта и предельного напряжения сдвига.

Рассмотрим влияние природы растворителя на изменение свойств органической фазы. С течением времени эффективная вязкость экстракта (рис. 4.36) увеличивается. Расположение кривых согласуется с расчетом, выполненным по теории ДЛФО (рис. 4.29).

Процессы структурообразования характеризуются определенными реологическими параметрами, знание которых позволяет определить прочность структуры, эластичность, пластичность и текучесть.

Реологические кривые экстрактов, показывают, что зависимости $1/t = f(P)$, определяемые при заданных временах, отличаются от линейных, т.е. при боль-

шем времени экстракции наблюдается переход от ньютоновской жидкости к неньютоновской (Приложение П.2). По характеру отклонения реологических кривых можно установить наличие псевдопластической и дилатантной жидкости. В зависимости от природы извлекаемого элемента и разбавителя временные диапазоны перехода жидкости от ньютоновской к неньютоновской изменяются, что обусловлено различным взаимодействием частиц, и, как следствие, различным каркасом пространственной структуры.

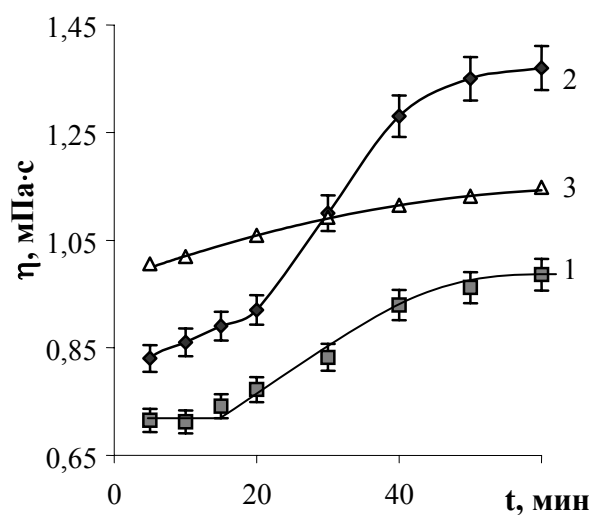


Рис. 4.36. Влияние природы растворителя на эффективную вязкость органической фазы. Водная фаза: 0,1 М водный раствор EtCl_3 с $\text{pH} \approx 5$. Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в толуоле (1), гептане (2), тетрахлорметане (3).

Влияние природы разбавителя на предельное напряжение сдвига (предел текучести в уравнении Бингама) органической фазы представлено на рис. 4.37 а, а на молярную массу – рис. 4.37 б. Полученные данные подтверждают протекание в системе процесса полимеризации.

Экстракционная система с образующимся ди-(2-этилгексил)фосфатом лантаноида (III) способна к структурообразованию, с одной стороны, вследствие понижения агрегативной устойчивости системы, с другой – в связи с полимеризацией. С течением времени имеет место укрупнение агрегатов в результате сцепления частиц при коагуляции, а также вследствие сцепления линейных макромолекул ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида через Ln(III) ввиду наличия у молекул экстрагента мостиковых POO-групп.

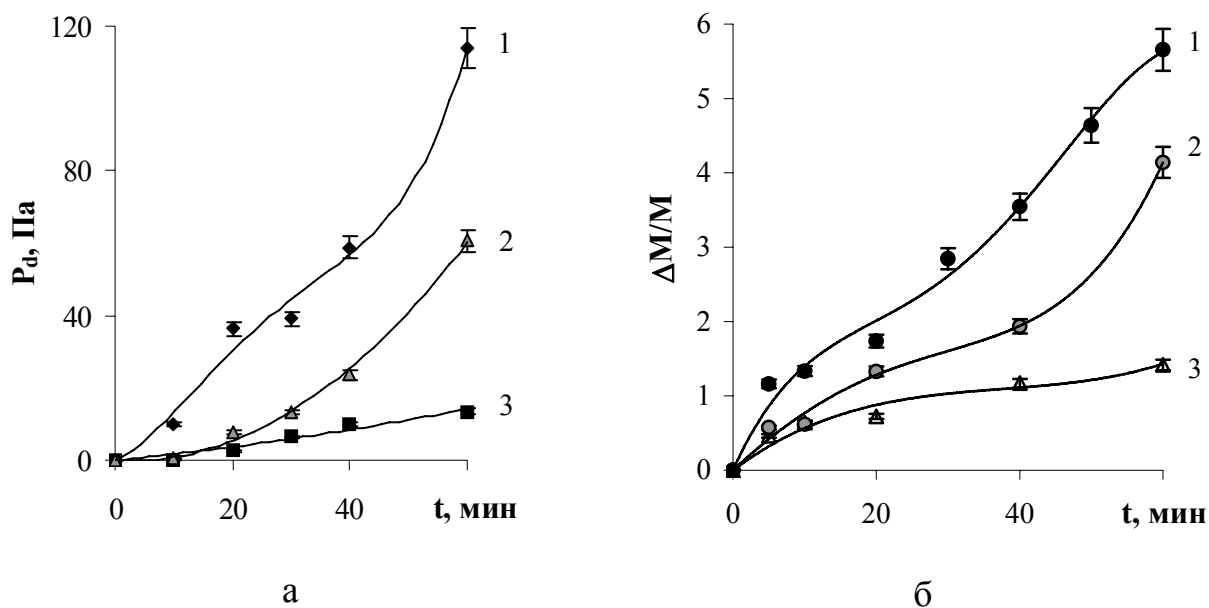


Рис. 4.37. Влияние природы разбавителя на временную зависимость предельного напряжения сдвига (а) и молярную массу (б) экстракта. Система: 0,1 М водный раствор $YbCl_3$ / Д2ЭГФК (0,05 М) – гептан (1), толуол (2) или тетрахлолметан (3).

Происходит формирование гелеобразной структуры. Гели термодинамически неустойчивы и вследствие полимеризации коагуляционная структура в случае Ln(III) иттриевой подгруппы переходит в конденсационную, на что также указывает появление излома на зависимостях эффективной вязкости от концентрации РЗЭ в органической фазе (рис. 4.38).

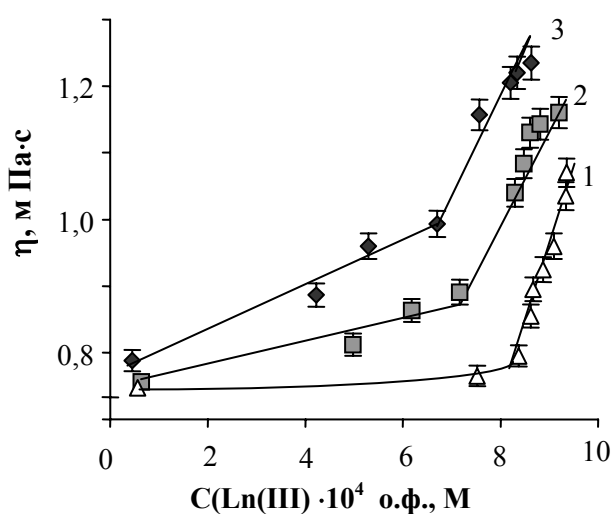


Рис. 4.38. Зависимость эффективной вязкости от концентрации Ln(III) в органической фазе. Концентрация $ErCl_3$, моль/л: 0,1 (1); 0,05 (2); 0,01 (3).
Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

Представленные на рис. 4.39 – 4.41 зависимости показывают, что с течением времени эффективная вязкость, предельное напряжение сдвига и молярная масса экстракта увеличиваются, причем в системах с РЗЭ иттриевой подгруппы (Er(III), Ho(III) и Yb(III)) в большей степени, чем с для Ln(III) цериевой подгруппы (Pr(III) и Nd(III)). Нелинейный характер зависимостей, указывает на увеличение во времени вклада процесса полимеризации в общую совокупность процессов, обуславливающих появление структуры.

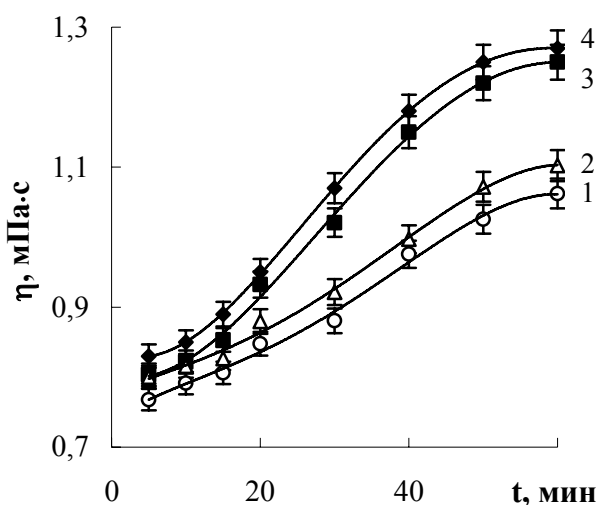


Рис. 4.39. Влияние природы извлекаемого элемента на эффективную вязкость органической фазы. Водная фаза: 0,1 М водный раствор PrCl_3 (1), NdCl_3 (2), HoCl_3 (3), ErCl_3 (4); рН 5,3. Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

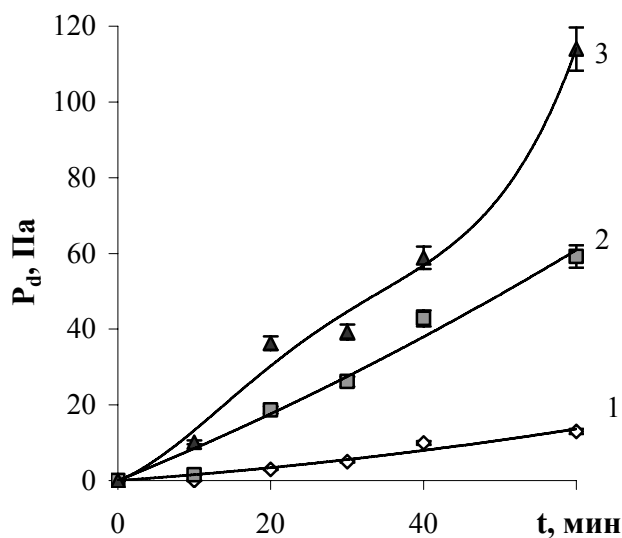


Рис. 4.40. Влияние природы РЗЭ на временную зависимость предельного напряжения сдвига экстракта.

Система: Д2ЭГФК (0,05 М) – гептан / вода - 0,1 М PrCl_3 (1), ErCl_3 (2) или YbCl_3 (3).

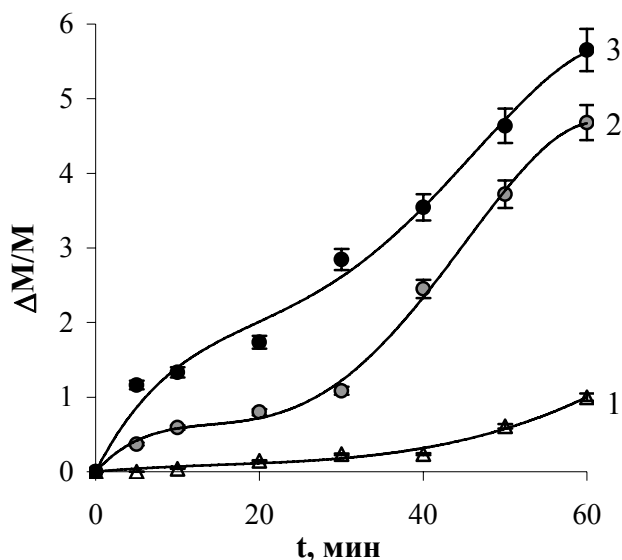


Рис. 4.41. Зависимость относительного прироста молярной массы твердообразного экстракта от времени. Система: Д2ЭГФК (0,05 М) – гептан / вода - 0,1 М PrCl_3 (1), ErCl_3 (2) или YbCl_3 (3).

Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига (рис. 4.42) имеет вид нисходящей кривой, указывающей на резкое снижение вязкости при увеличении скорости сдвига, причем кривая течения представляет собой многозначную функцию, на которой наблюдается верхняя и нижняя ветви со скачкообразным переходом с одной ветви на другую.

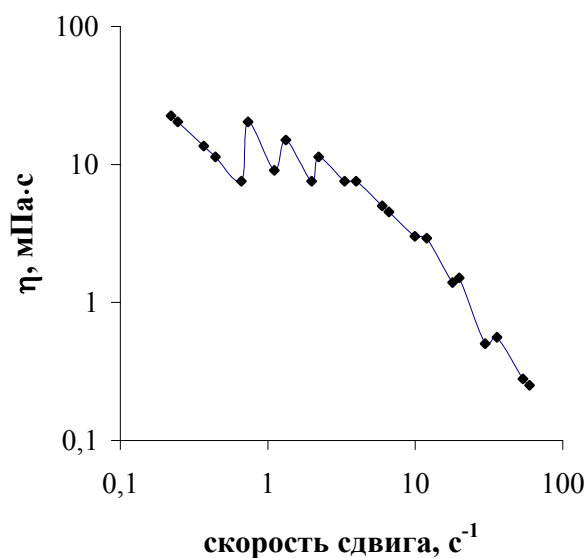


Рис. 4.42. Кривая эффективной вязкости экстракта, отделенного от водной фазы через 40 мин после приведения фаз в контакт.

Такой характер зависимости, обычно связываемый с эффектом разрыва сплошностей [71], указывает на возникновение коагуляционно-тиксотропной структуры вследствие сцепления частиц через прослойки жидкости за счет образования коагуляционных межчастичных контактов. Под действием сдвигового напряжения эта структура быстро разрушается, и в системе остаются практически индивидуальные частицы [355].

Микроскопические наблюдения за системой указывают на наличие движения в органической фазе. Чаще всего наблюдаемые ячейки в этих системах неодинаковы и не отличаются синхронностью движения. Капли водной фазы, содержащие соль лантаноида, попавшие в органическую фазу (раствор Д2ЭГФК), могут, во-первых, сталкиваться между собой и образовывать флоккулы, коалесцировать, седиментировать, сливаться с водной фазой, во-вторых, редиспергировать при столкновениях, в-третьих, участвовать в процессе оствальдового созревания и, одновременно с этим, в переходной области протекают реакции образования соли лантаноида с Д2ЭГФК (реакция 1) и кислой соли (реакция 2), способной растворяться в органической фазе. Если скорость образования соли лантаноида превышает скорость ее растворения, то молекулы соли адсорбируются на межфазной поверхности, образуя частицы новой фазы. В противном случае молекулы кислой соли диффундируют в объем органической фазы.

Появление дисперсной фазы приводит к некоторому помутнению органической фазы, мало заметному при невысокой концентрации соли лантаноида в водной фазе. Измерения оптической плотности органической фазы, проводимое в слое толщиной 2 мм, удаленном от первоначальной границы раздела фаз на 1 мм, показывают ее изменение во времени (рис. 4.43).

Влияние других факторов на эффективную вязкость, предельное напряжение сдвига, оптическую плотность и молярную массу экстракта представлено в приложение П.3.

Так обстоит дело в том случае, когда экстракционная система дополнительно не перемешивается.

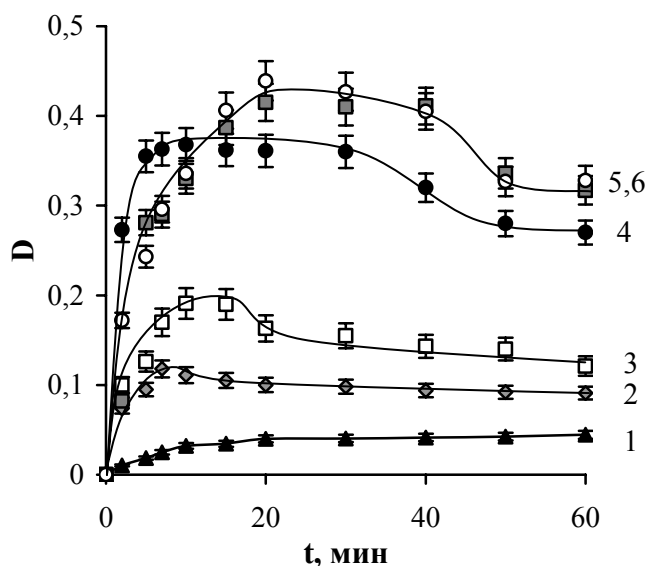


Рис. 4.43. Зависимость оптической плотности органической фазы от времени при экстракции из 0,1 М водного раствора Pr(III) (1,4), Er(III) (2,5) или Yb(III) (3,6) 0,05 М раствором Д2ЭГФК в толуоле (1,2,3) или тетрахлорметане (4,5,6). Длина волны 440 нм.

Если перемешивается органическая фаза, то в первые 10 мин от начала опыта эффективная вязкость органической фазы без перемешивания практически не отличается от вязкости системы при перемешивании, что связано с развитием в системе СПК, а после 10 мин наблюдается существенное различие (табл. 4.5).

Таблица 4.5

Влияние перемешивания на эффективную вязкость органической фазы в системе 0,1 М водный раствор LnCl_3 (pH 5,3) / 0,05 М Д2ЭГФК в гептане

t, мин	η , мПа·с			
	без перемешивания		с перемешиванием	
	Er(III)	Pr(III)	Er(III)	Pr(III)
5	0.83	0.77	0.85	0.78
10	0.85	0.79	0.96	0.88
15	0.89	0.81	1.20	1.36
20	0.95	0.85	2.18	2.07
30	1.07	0.88	3.95	2.67
40	1.18	0.98	4.84	3.91

Увеличение вязкости имеет место как в случае РЗЭ иттриевой, так и цериевой подгрупп. Однако для РЗЭ иттриевой подгруппы этот эффект выражен в большей степени.

Другим фактором, с помощью которого можно воздействовать на процесс формирования самосборных структур, является температура. Как и следовало ожидать, ее изменение оказывает существенное влияние на свойства системы.

С увеличением температуры вязкость органической фазы уменьшается (рис. 4.44, 4.45). Это вызвано увеличением интенсивности теплового движения и изменением свойств растворителя. Интенсивность теплового движения с повышением температуры приводит к снижению вязкости. Улучшение качества растворителя (т.е. улучшение растворяющей способности) с повышением температуры способствует разрушению структуры и, следовательно, действуют в том же направлении, что и тепловое движение.

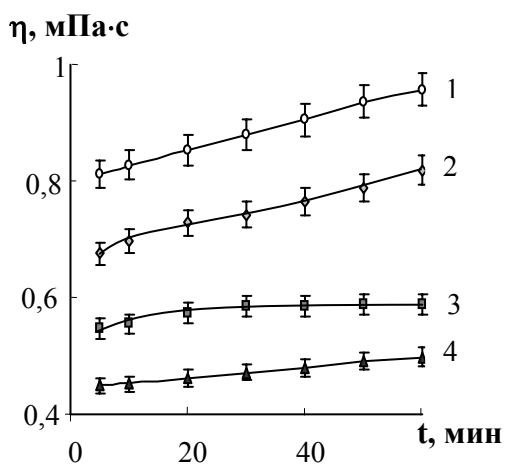


Рис. 4.44. Влияние температуры на вязкость органической фазы. Система: 0,05 М ErCl_3 – H_2O – 0,05 М Д2ЭГФК в гептане. Температура, $^{\circ}\text{C}$: 20 (1); 25 (2); 35 (3); 40 (4).

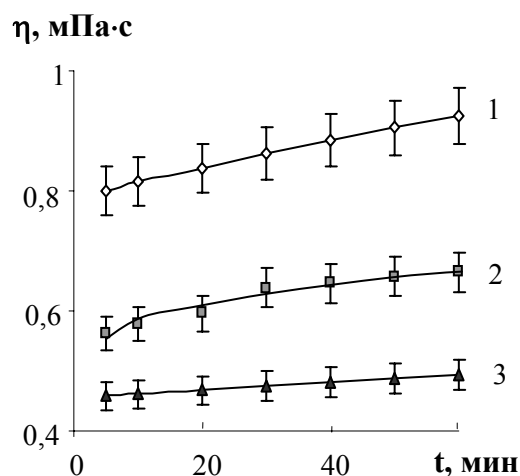


Рис. 4.45. Влияние температуры на вязкость органической фазы. Система: 0,05 М PrCl_3 – H_2O – 0,05 М Д2ЭГФК в гептане. Температура, $^{\circ}\text{C}$: 20 (1); 30 (2); 40 (3).

В исследованном диапазоне температур ($20 \div 40^{\circ}\text{C}$) вязкость изменяется с температурой по экспоненциальному закону

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(E/(R \cdot T)),$$

где E – энергия активации вязкого течения, поскольку зависимость $\ln \eta$ от $1/T$, построенная на основании экспериментальных данных, линейна (рис. 4.46).

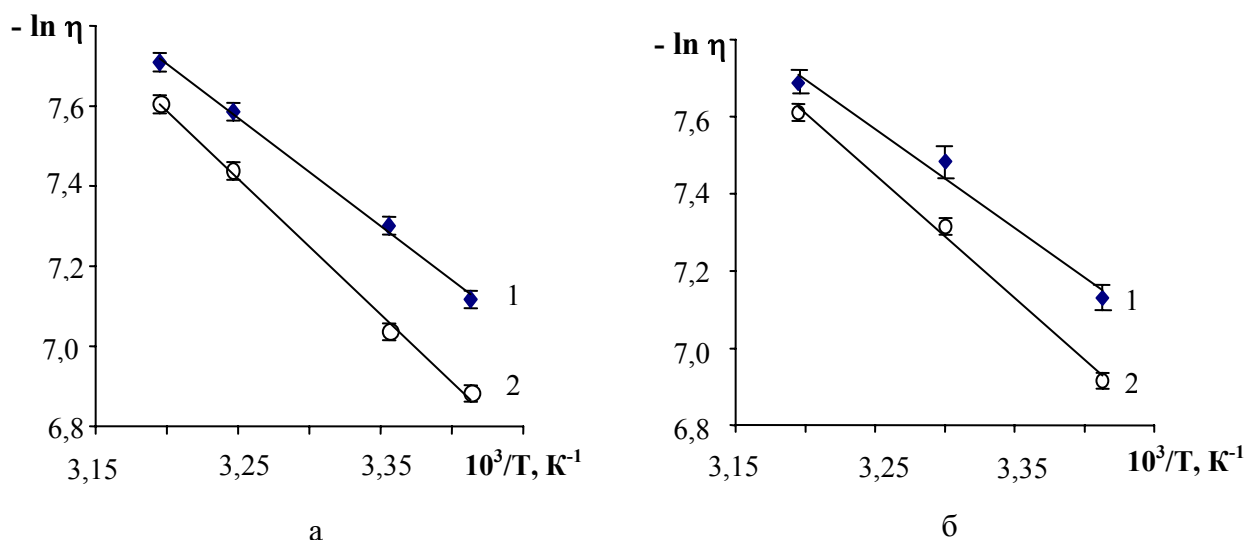


Рис. 4.46. Зависимость вязкости от температуры в полулогарифмических координатах при 5 мин (1) и 60 мин (2) от начала опыта. Система: 0,05 М ErCl₃ – H₂O – 0,05 М Д2ЭГФК – C₇H₁₆ (а); PrCl₃ – H₂O – 0,05 М Д2ЭГФК – C₇H₁₆ (б).

Энергия активации вязкого течения составляет 22 ± 1 кДж/моль в начале процесса и с течением времени увеличивается до 27 ± 1 кДж/моль.

Изменение молярной массы твердообразного экстракта рассмотрим в рамках следующего подхода.

Количественная связь между коэффициентом диффузии и размером диффундирующей частицы (r) отображается уравнением Эйнштейна

$$D = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_a},$$

где η - вязкость среды.

Будем считать, что молекула экстрагируемого соединения имеет шарообразную форму, тогда ее объем

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$$

Умножив эту величину на плотность (ρ), получаем массу, а при умножении на число Авогадро (N_a) – молярную массу

$$M = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot N_a \cdot \rho$$

откуда

$$r^3 = \frac{3 \cdot M}{4 \cdot \pi \cdot N_a \cdot \rho}$$

Подставим значение размера частицы (r) из уравнения Эйнштейна и решим его относительно молярной массы

$$M = \frac{R^3 \cdot T^3 \cdot \rho}{162 \cdot \pi^2 \cdot \eta^3 \cdot N_a^2 \cdot D^3}$$

Для расчета коэффициента диффузии воспользуемся уравнением Уилки и Ченга [119]

$$D = 7,4 \cdot 10^{-8} \cdot \left[(\theta \cdot M_p)^{0.5} \cdot \frac{T}{\eta \cdot V^{0.6}} \right],$$

где θ - параметр ассоциации для растворителя (равный 1 для гептана [119]), M_p - молярная масса растворителя, V_A - мольный объем растворенного вещества.

Проверим применимость рассмотренного подхода к процессу извлечения Yb(III) раствором Д2ЭГФК в гептане. Представленные на рис. 4.47 зависимости показывают, что в области времен свыше 40 мин, когда в системе протекает процесс полимеризации, наблюдается хорошее согласование между экспериментальными данными и результатами расчета.

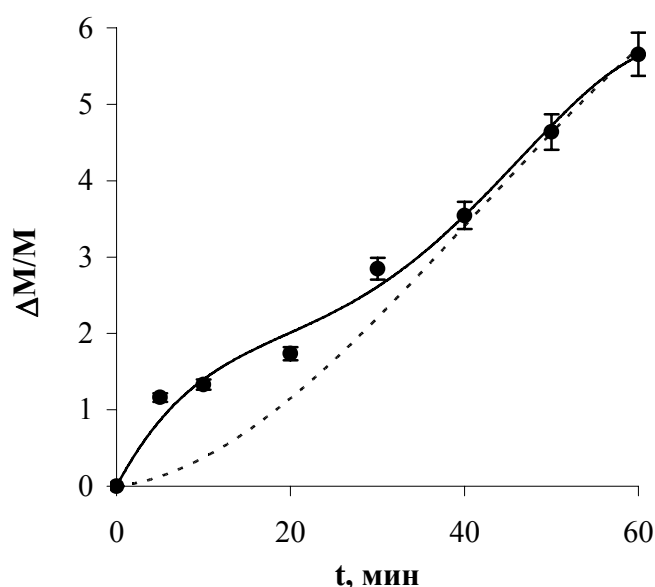


Рис. 4.47. Зависимость относительного прироста молярной массы твердообразного экстракта от времени. Система: вода - 0,1 М раствор YbCl₃ (pH 5,3) / Д2ЭГФК (0,05 М) – гептан.

Сплошная линия - эксперимент, пунктирная линия – результаты расчета.

В области низких времен, когда в системе протекает процесс коагуляции и на ход процесса влияние оказывает СПК, модель не применима.

Таким образом, микроскопическими наблюдениями за ДМС установлено формирование самосборных структур при экстракции в системах LnA_3 ($\text{Ln} - \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$; $\text{A} - \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$) – разбавитель (толуол, гептан, тетрахлорметан). Показано, что экстракционная система с образующимся ди-(2-этилгексил)фосфатом лантаноида способна к структурообразованию, с одной стороны, вследствие понижения агрегативной устойчивости, с другой – в связи с полимеризацией. В зависимости от условий проведения процесса и времени один из этих механизмов является доминирующим. Изменение концентраций компонентов экстракционной системы приводит к образованию нескольких типов структур (гелеобразной и конденсационной). Экстракция РЗЭ растворами ТБФ приводит к слабому структурообразованию в органической фазе и обусловлена протеканием в системе процесса коагуляции.

4.5.1. Структурообразование в органической фазе при колебательном воздействии на ДМС

Структурообразование оказывает негативное влияние на ряд технологических процессов. Экспериментальные данные показывают, что локальное механическое воздействие виброэлемента на ДМС является более эффективным методом подавления процесса структурообразования, чем повышение температуры.

Влияние механических колебаний оказывается наиболее эффективным на резонансной частоте (рис. 4.48). На примере системы с тетрахлорметаном в качестве разбавителя Д2ЭГФК показано, что при установлении в системе резонансного режима (резонансная частота 5,8 кГц) подавление процесса коагуляции частиц ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида (разрушение по слабым коагуляционным контактам) в экстракте оказывается максимальным, что подтверждается более низкими значениями эффективной вязкости органической фазы.

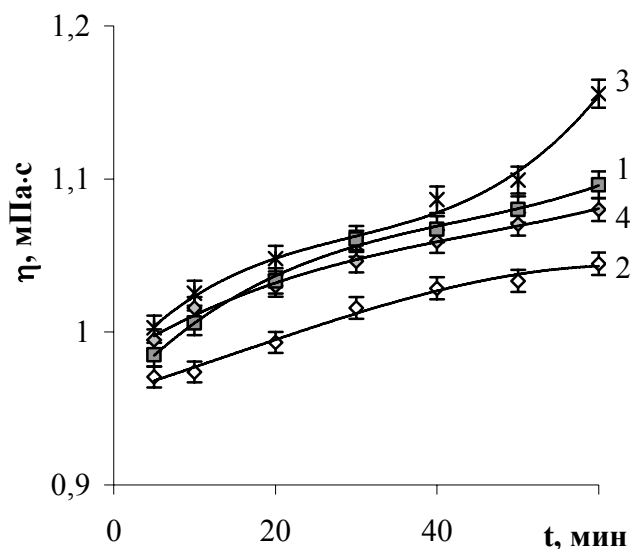


Рис. 4.48. Зависимость эффективной вязкости от времени при наложении на систему механических колебаний.

Система: 0,1 М водный раствор $\text{ErCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - 0,05 \text{ М Д2ЭГФК} - \text{CCl}_4$.

Частота колебаний, кГц: 5,7 (1), 5,8 (2), 5,9 (3) и 6,0 (4).

Вибрация препятствует структурообразованию в первые 60 мин от начала опыта и обеспечивает более высокую агрегативную устойчивость дисперсной системы (рис. 4.49). Под действием вибрации возникающая временная структура разрушается и при достаточной мощности распадается на агрегаты, что подтверждается данными работы [355].

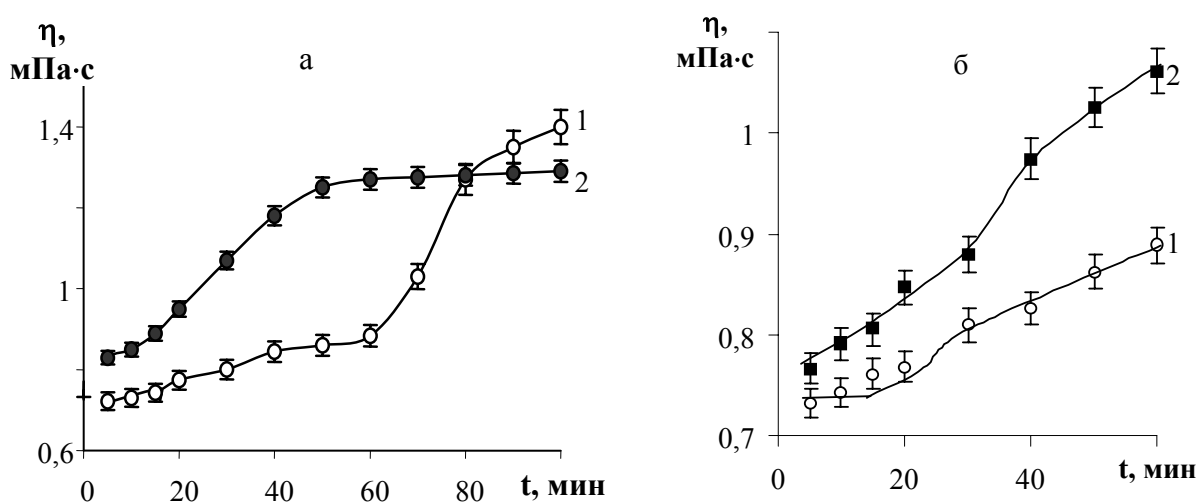


Рис. 4.49. Зависимость эффективной вязкости от времени при наличии механических колебаний (1) и в их отсутствии (2). Система: 0,1 М водный раствор $\text{ErCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - 0,05 \text{ М Д2ЭГФК} - \text{C}_7\text{H}_{16}$ (а); 0,1 М водный раствор $\text{PrCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - 0,05 \text{ М Д2ЭГФК} - \text{C}_7\text{H}_{16}$ (б).

Из рис. 4.49 видно, что при наличии колебательного воздействия в первые ~ 15 мин эффективная вязкость органической фазы не изменяется, затем она несколько возрастает. В области малых времен (~ 5 мин) основной вклад в поведение системы вносит СПК, развивающаяся в системе, где роль влияния виброэлемента не велика. При больших временных (50 - 60 мин), когда СПК практически отсутствует, именно колебания виброэлемента приводят к разрушению образующейся структуры. Подвод дополнительной энергии в ДМС экстракционной системы изменяет гидродинамическую обстановку не только в межфазной области, но и в прилегающих областях контактирующих фаз. Под действием механического воздействия увеличивается относительное движение частиц. Так как образующиеся частицы разные по массе движутся с разной скоростью, то сдвиг частиц приводит к разрушению агрегатов во временной структуре. Таким образом, механические колебания разрушают структуру по наиболее слабым коагуляционным контактам.

Однако с течением времени вязкость органической фазы резко возрастает. Формирующаяся временная структура является непрочной, поэтому подвод дополнительной энергии приводит к ее разрушению, и в системе преобладают частицы меньшего размера. Взаимодействие вновь полученных частиц приводит к образованию более прочной структуры.

Локальный подвод механических колебаний резонансной частоты приводит к увеличению временного диапазона, в котором поведение системы подобно ньютоновской жидкости (рис. 4.50). Кроме того, наблюдаются более низкие значения молярной массы экстракта (рис. 4.51).

Причина взаимного усиления действия механической вибрации и ослабления силы взаимодействия частиц в присутствии ди-(2-этилгексил)-фосфата лантаноида (ПАВ) состоит в том, что вибрация разрушает структуру по наиболее слабым коагуляционным контактам, чему также способствует наличие адсорбированного слоя ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида. Вместе с тем молекулы ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида адсорбируются на активных лиофобных участках поверхности частиц, создавая структурно-

механический барьер их сближению. Этот барьер препятствует инерционной коагуляции частиц по лиофобным участкам, исключая возможность возникновения прочных коагуляционных контактов, а значит и прочных высоковязких дисперсионных структур.

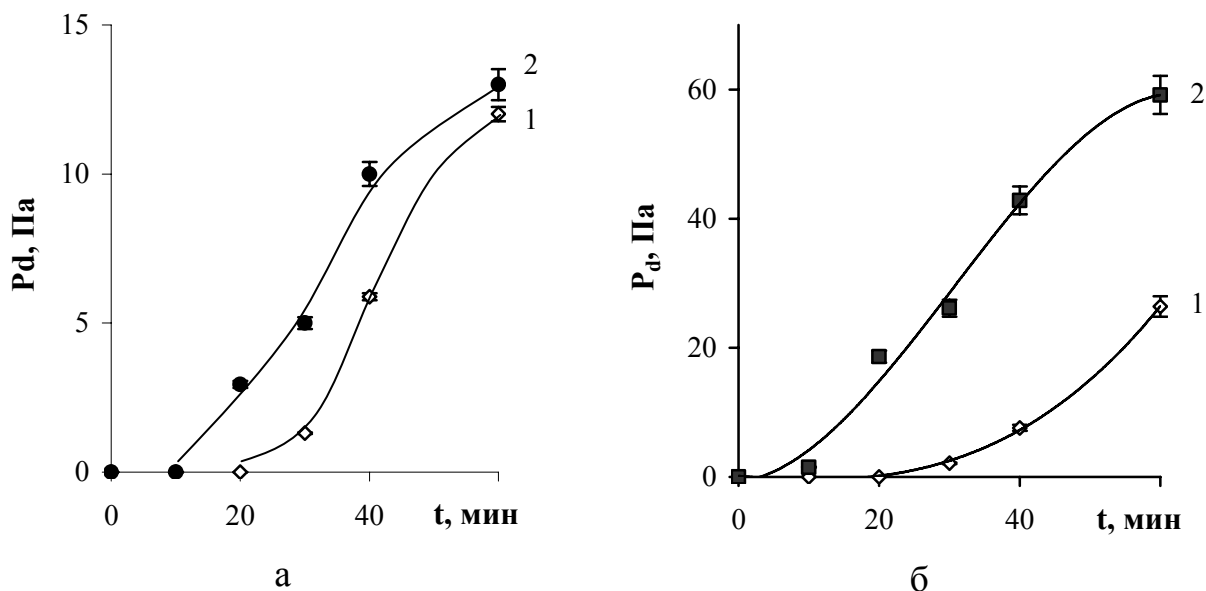


Рис. 4.50. Зависимость предельного напряжения сдвига экстракта от времени при наложении механических колебаний (1) и их отсутствии (2).

Система: 0,1 М водный раствор ErCl_3 – H_2O – 0,05 М Д2ЭГФК – C_7H_{16} (а);
0,1 М водный раствор PrCl_3 – H_2O – 0,05 М Д2ЭГФК – C_7H_{16} (б).

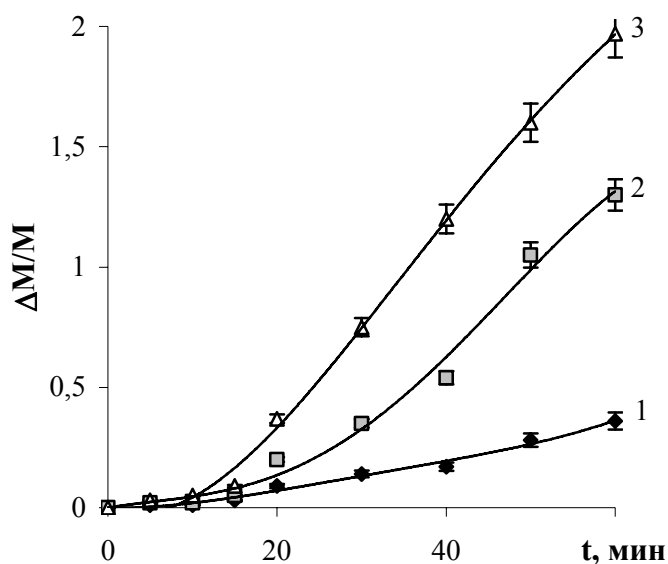


Рис. 4.51. Зависимость относительного прироста молярной массы экстракта от времени при наложении на систему механических колебаний резонансной частоты.

Система: вода - 0,1 М PrCl_3 (1), ErCl_3 (2) или YbCl_3 (3) pH 5.3 /
0,05 раствор Д2ЭГФК в гептане.

Резкое увеличение предельного напряжения сдвига при механическом воздействии в области высоких времен обусловлено, вероятно, временным нарушением адсорбционного баланса стабилизатора ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида. Такие астабилизированные частицы получают возможность сближаться на расстояние действия молекулярных сил и вследствие этого слипаются друг с другом, что приводит к повышению скорости структурообразования и повышению предельного напряжения сдвига. Аналогичные зависимости были получены для органической фаз при экстракции Pr(III), Ho(III), Nd(III) и Yb(III) растворами Д2ЭГФК (Приложение П.4).

Зависимость удельной вязкости экстракта от концентрации Er(III) в органической фазе нелинейная (рис. 4.52), что вызвано неравновесностью системы, поскольку структурообразование протекает одновременно с массопереносом и полимеризацией и средняя молярная масса полимеров, и константа в соотношении Штаудингера, если считать его применимым, изменяются.

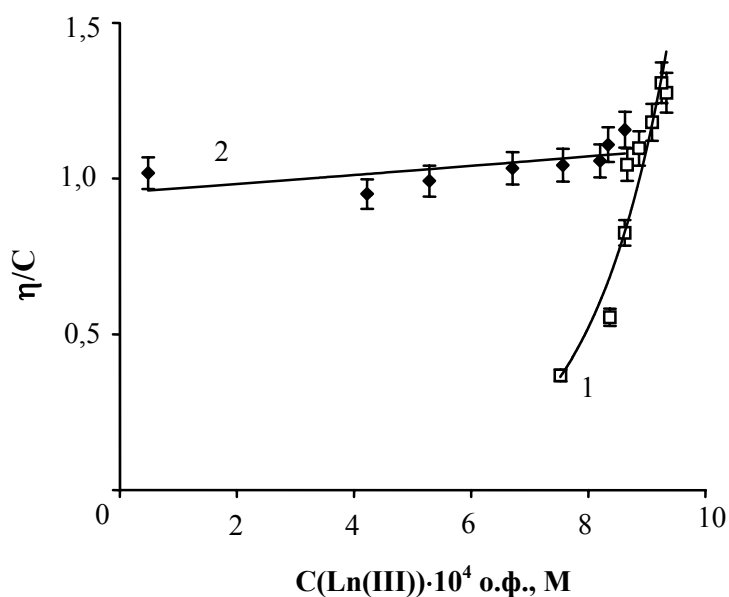


Рис. 4.52. Зависимость удельной вязкости от концентрации Er(III) в органической фазе при наличии механических колебаний (1) и в их отсутствии (2).

Система: 0,1 М водный раствор $\text{ErCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - 0,05\text{M}$ Д2ЭГФК – C_7H_{16} .

Удельная вязкость органической фазы линейно возрастает с увеличением концентрации Er(III) в ней (рис. 4.52), что указывает на повышение с течением времени доли полимеров ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов. При

колебательном воздействии на систему удельная вязкость органической фазы до концентрации Er(III) в органической фазе $9 \cdot 10^{-4}$ М ниже, чем в отсутствие колебаний, что также указывает на разрушение временной структуры в этих условиях. Однако при концентрациях Er(III) в органической фазе выше, чем $9 \cdot 10^{-4}$ М имеет место уплотнение структуры. С увеличением концентрации, а, следовательно, с течением времени, обе зависимости сходятся, что можно трактовать как образование квазиравновесной структуры в системе.

При уменьшении концентрации извлекаемого Ln(III) в исходной водной фазе в 10 раз эффективность влияния механических колебаний на процессы, протекающие в системе при экстракции, практически не изменяется (рис. 4.53 и Приложение П.4).

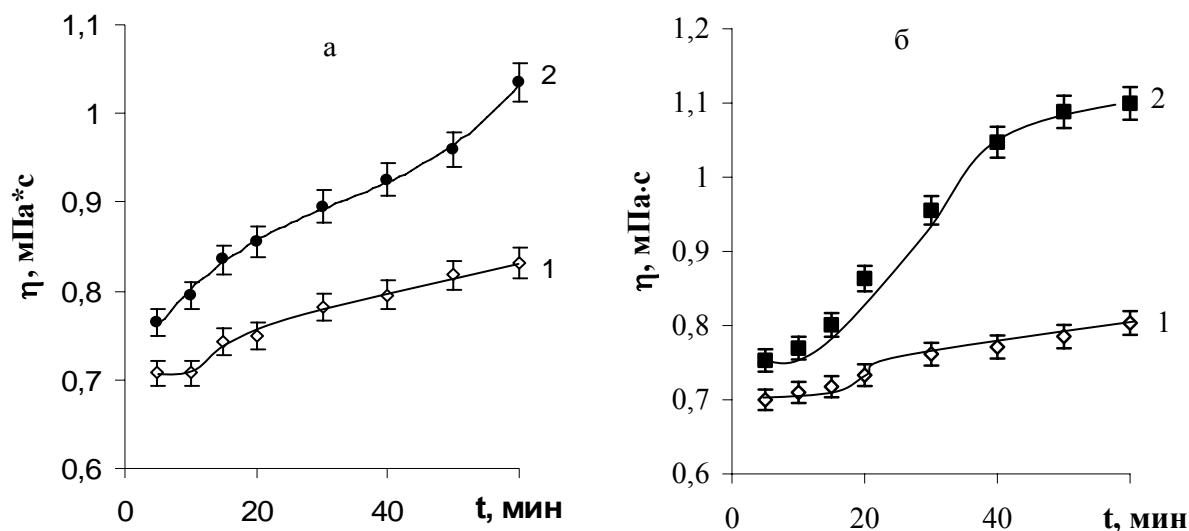


Рис. 4.53. Зависимость эффективной вязкости от времени при наличии механических колебаний (1) и в их отсутствии (2).

Система: 0,01 М водный раствор $0,01 \text{ M ErCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - 0,05 \text{ M Д2ЭГФК} - \text{C}_7\text{H}_{16}$ (а);
0,01 М водный раствор $\text{PrCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - 0,05 \text{ M Д2ЭГФК} - \text{C}_7\text{H}_{16}$ (б).

При использовании в качестве растворителя толуола, имеющего большую полярность, чем гептан, эффект снижения отношения значений вязкости органической фазы в системе с колебаниями и в их отсутствии ниже, чем в случае системы с гептаном (табл. 4.6 и Приложение П.4).

Влияние механических колебаний на отношение значений вязкости органической фазы при наличии колебаний и в их отсутствии в системе 0,1 М водный раствор LnR₃ (рН 5.3) / 0,05 М Д2ЭГФК-растворитель

РЗЭ	η(с колеб.) / η(без колеб.)								
	гептан			толуол			тетрахлорметан		
	5 мин	30 мин	60 мин	5 мин	30 мин	60 мин	5 мин	30 мин	60 мин
Pr(III)	0,94	0,92	0,84	0,96	0,90	0,84	0,99	0,96	0,95
Nd(III)	0,90	0,88	0,78	0,96	0,90	0,85	0,99	0,97	0,94
Ho(III)	0,88	0,79	0,69	0,93	0,87	0,83	0,96	0,94	0,92
Er(III)	0,86	0,75	0,69	0,93	0,88	0,83	0,96	0,94	0,93

В случае применения тетрахлорметана в качестве разбавителя эффект снижения вязкости практически отсутствует. Следовательно, вязкость органической фазы тем выше, чем лучше растворим полимер в данной жидкости и более сольватирован, иначе: чем меньше участки молекулярной цепи взаимодействуют друг с другом и более вытянуты макромолекулы.

После снятия вибрационного воздействия система частично восстанавливает свои свойства (табл. 4.7), т.е. она является коагуляционно-тиксотропной, переходящей с течением времени в конденсационную, что также подтверждается данными работы [187].

Следовательно, связи, которые были разрушены при механическом воздействии, восстанавливаются после снятия воздействия в результате случайных соударений частиц, находящихся в броуновском движении.

Локальный подвод механической энергии приводит к снижению вязкости экстракта, содержащего ТБФ (рис. 4.54), причем аналогично системам с Д2ЭГФК проявляется временной участок с постоянным значением эффективной вязкости экстракта (его протяженность примерно 20 мин). Следует заметить, что величина эффекта снижения эффективной вязкости экстракта при колебательном воздействии на ДМС в диапазоне свыше 30 мин остается

величиной постоянной, что подтверждает протекание процесса коагуляции в экстрактах с ТБФ и разрушение структуры по слабым коагуляционным контактам.

Таблица 4.7

Влияние механических колебаний на эффективную вязкость экстрактов при наличии колебаний и в их отсутствии в системе 0,1 М водный раствор Ln(III) (рН 5.3) / 0,05 М Д2ЭГФК-растворитель

РЗЭ	Вязкость экстрактов через 60 мин после начала опыта в системе с гептаном, η , мПа·с		
	без колебаний	с колебаниями	Предельное значение вязкости через 20 мин колебаний и 40 минутной выдержки
Pr(III)	1,06	0,89	1,01
Nd(III)	1,10	0,86	0,99
Ho(III)	1,25	0,87	1,05
Er(III)	1,27	0,88	1,13

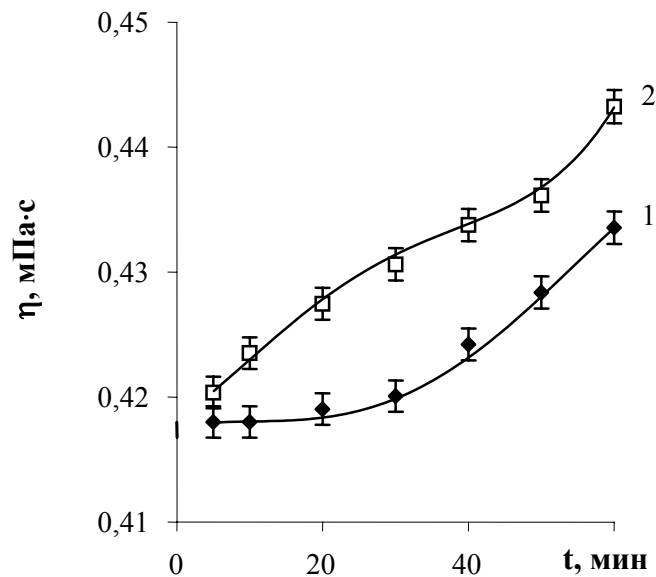


Рис. 4.54. Зависимость эффективной вязкости от времени при наложении механических колебаний (1) и в их отсутствии (2). Система 0,1 М водный раствор Er(III) (рН 2.7) – 0,2 М раствор ТБФ в гептане. Частота резонансная.

При наложении на систему механических колебаний резонансной частоты оптическая плотность органической фазы (рис. 4.55, рис. 4.56 и приложение П.4) принимает более низкие значения, чем в их отсутствие, что подтверждает более низкий размер частиц в экстракте. Отсутствие максимума на зависимости оптической плотности от времени при колебательном воздействии на ДМС указывает на кинетическую устойчивость системы.

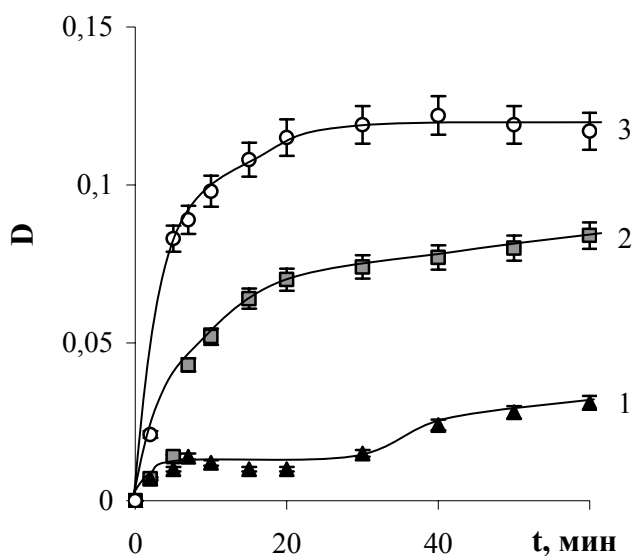


Рис. 4.55. Зависимость оптической плотности органической фазы от времени в поле механических колебаний резонансной частоты при экстракции 0,1 М водного раствора Pr(III) (1), Er(III) (2) или Yb(III) (3) / 0,05 М раствором Д2ЭГФК в толуоле.

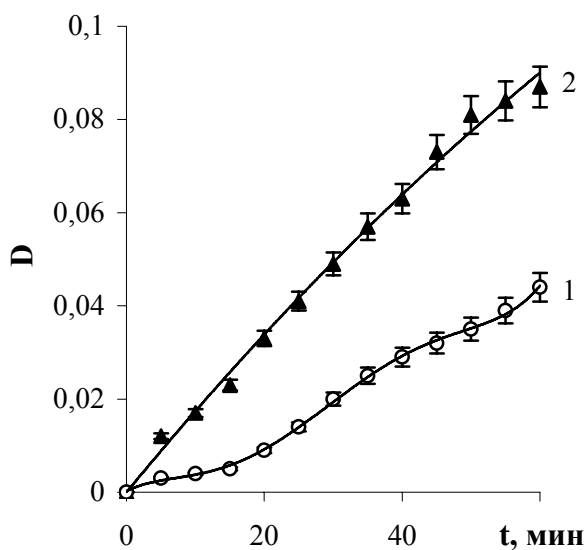


Рис. 4.56. Зависимость оптической плотности органической фазы от времени при наложении механических колебаний (1) и их отсутствии (2). Система: 0,5 М раствор ТБФ в гептане / 0,05 М раствор Er(III) (pH 2.4). Частота резонансная.

Таким образом, механическое воздействие на динамический межфазный слой помещенным в него микровибратором препятствует структурообразованию и обеспечивает более высокую агрегативную устойчивость дисперсной системы. Под действием вибрации структура разрушается и при достаточно высокой мощности распадается на агрегаты. При экстракции РЗЭ иттриевой подгруппы после снятия вибрационного воздействия система частично восстанавливает свои свойства, т.е. она является коагуляционно-тиксотропной, переходящей с течением времени в конденсационную.

4.6. Самопроизвольные образования в водной фазе при извлечении РЗЭ

Рассмотрим водную фазу, куда попадают микрокапли органической фазы и наблюдается слабое помутнение в слое толщиной 2 мм (рис. 4.57, рис. 4.58). Наряду с этим в неподвижных элементах, а таковыми можно считать частицы разных жидкостей, находящиеся в контакте и движущиеся в одном направлении и с одинаковой скоростью, протекает диффузия, и экстракционный реагент проникает в приграничный слой водной фазы. Здесь те же реакции и процессы, а отличие состоит в том, что протекают они в условиях недостатка экстракционного реагента.

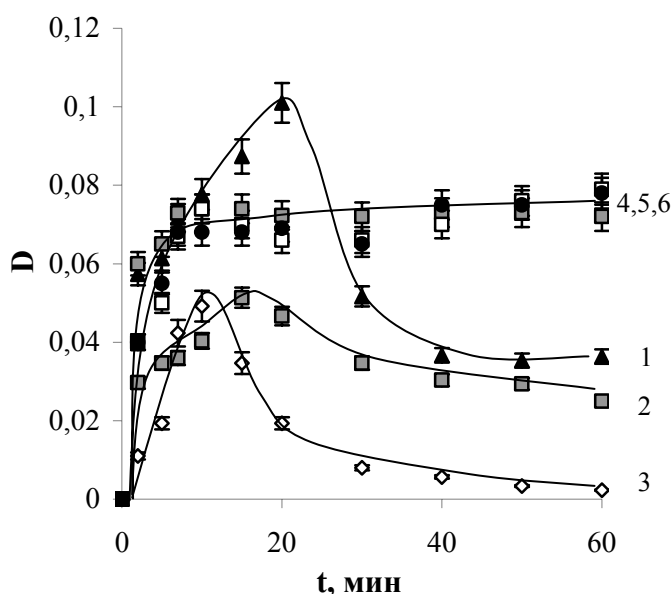


Рис. 4.57. Зависимость оптической плотности водной фазы от времени при экстракции из 0,01 М водного раствора Pr(III) (1,4), Er(III) (2,5) или Yb(III) (3,6) 0,05 М раствором Д2ЭГФК в толуоле (1,2,3) и тетрахлорметане (4,5,6).

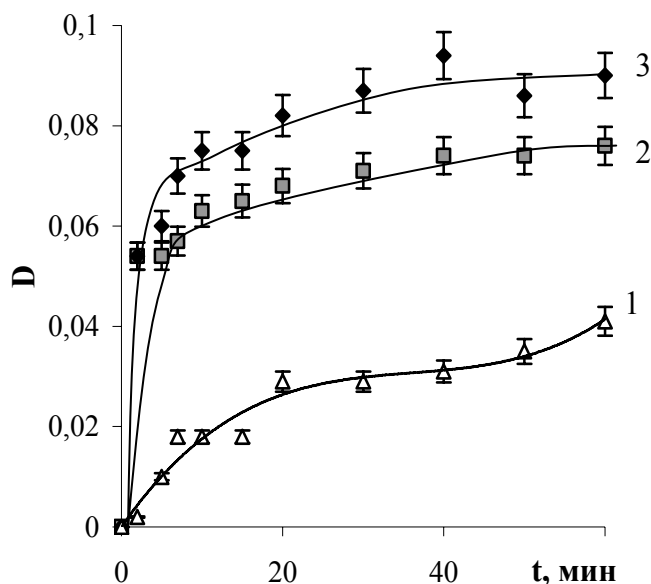


Рис. 4.58. Зависимость оптической плотности водной фазы от времени при экстракции 0,1 М водного раствора Pr(III) (1), Er(III) (2) или Yb(III) (3) / 0,05 М раствором Д2ЭГФК в гептане.

Повышение оптической плотности может быть обусловлено рассеянием света микроэмульсией и(или) мицеллами, способными образовываться в водной фазе ввиду дифильности молекулы ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, поскольку различие между каплями микроэмульсии и крупными мицеллами мало.

Микрокапли или всплывают к межфазной поверхности, или коалесцируют и всплывают, уносятся движущейся жидкостью и, достигнув поверхности раздела, сливаются с органической фазой. Наблюдается изменение среднего размера капель, например, в системе 0,05 М PrCl_3 – 0,05 М Д2ЭГФК в гептане от 120 нм при 10 мин от момента приведения фаз в контакт до 150 – при 60 мин. Надо заметить, что процесс коалесценции протекает наряду с диспергированием (экстракция протекает) и изменение среднего размера в этом диапазоне времени невелико.

Микрогетерогенность приграничной области водной фазы может и не проявляться в такой мере, чтобы быть замеченной через помутнение. Но эти изменения могут проявляться на других свойствах.

На слабое структурообразование в водной фазе (рис. 4.59 и Приложение П.5) указывает увеличение предельного напряжения сдвига, подтверждая частичное диспергирование, возникающее при контакте водной и органической фаз.

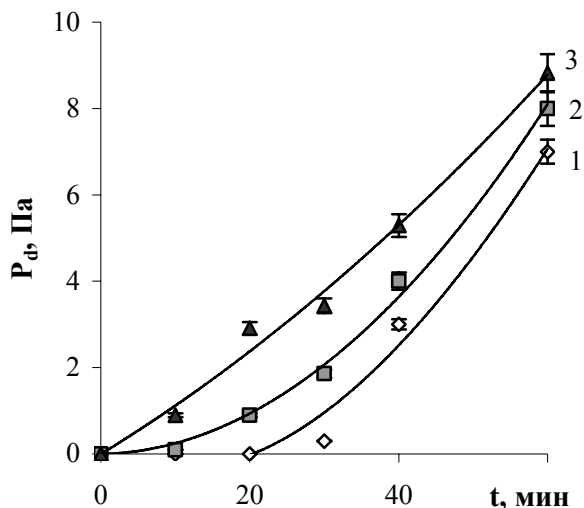


Рис. 4.59. Влияние природы РЗЭ на временную зависимость предельного напряжения сдвига водной фазы.

Система: Д2ЭГФК (0,05 М) – гептан / вода - 0,1 М PrCl₃ (1), ErCl₃ (2) или YbCl₃ (3).

Изменение объемов фаз и рост динамического межфазного слоя можно проиллюстрировать на примере систем водный раствор соли лантаноида – раствор Д2ЭГФК в разбавителе (рис. 4.60). Важно отметить, что ДМС «растет» одновременно и в сторону водной фазы, и в сторону органической фазы от первоначального положения наблюдаемой границы раздела фаз. Этим данный подход отличается от трехслойной модели переходного слоя на границе н-гексан – кремнеземный гидрозоль, относящейся к равновесной системе, где полислойная область локализована в водной или в органической фазе при наличии алканолов и контакте ее с водой.

Основным параметром, влияющим на движение границ, при прочих равных условиях, является отношение начальной концентрации соли лантаноида в водной фазе к начальной концентрации Д2ЭГФК в органической фазе (параметр z). При малом значении этого параметра ($z = 0,2$) наблюдается увеличение объема водной фазы до ~40 мин, затем его некоторое уменьшение (рис. 4.60а, кривая 1).

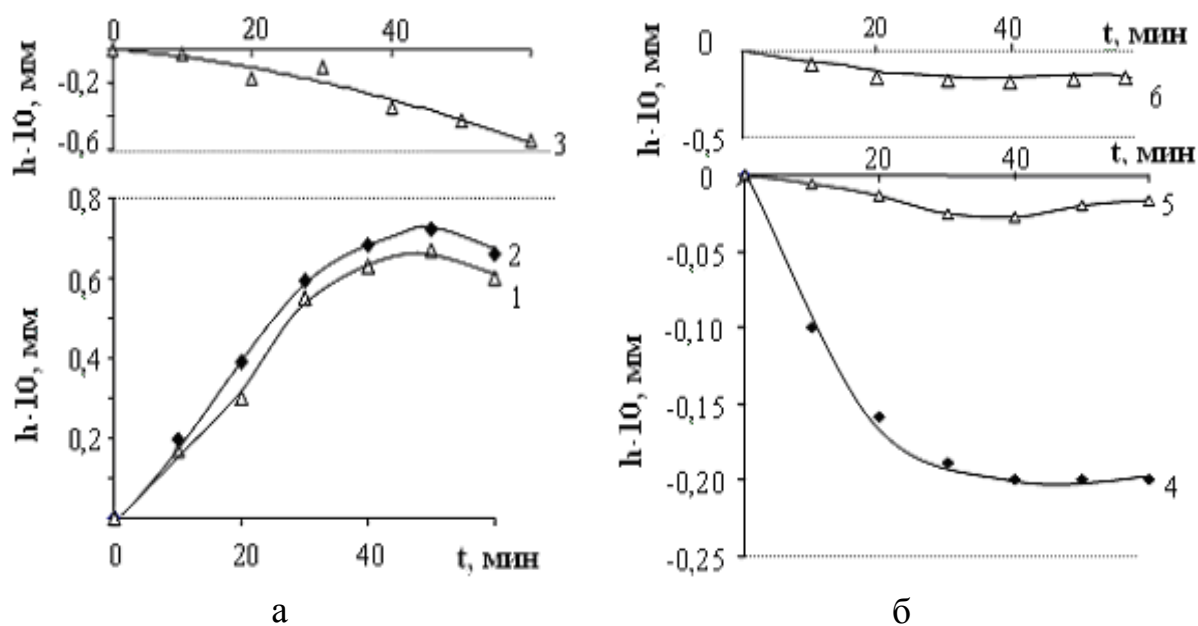


Рис. 4.60. Перемещение во времени границ раздела: водная фаза/ДМС (1, 4), ДМС/органическая фаза (2, 5), органическая фаза/воздух (3, 6) для системы а – 0,01 М ErCl_3 / 0,05 М Д2ЭГФК в гептане, б – 0,05 М ErCl_3 / 0,01 М Д2ЭГФК в гептане.

Толщина ДМС начинает увеличиваться примерно через 10 мин от момента приведения фаз в контакт и к 60 мин достигает $\sim 0,01$ мм. Движение границы раздела органическая фаза/воздух указывает и на уменьшение общего объема системы, и на уменьшение объема органической фазы. Не принимая во внимание термодинамический аспект, поскольку растворы разбавленные, такое движение границ свидетельствует о седиментации средней соли (ди-(2-этилгексил)фосфата эрбия (III)) в первые 10 мин от момента контакта фаз, поскольку поток Д2ЭГФК (НР) в водную фазу достаточен для смещения зоны реакции ионов Er^{3+} с анионами R^- в глубину водной фазы. По мере снижения концентрации Д2ЭГФК в зоне реакции фронт реакции «прижимается» к межфазной поверхности и молекулы средней соли адсорбируются на поверхности раздела, приводя к формированию межфазных образований [370]. При большом значении параметра ($z = 5$) физическая картина иная. Межфазные образования начинают формироваться практически сразу после приведения фаз в контакт, так как указанная реакция поверхностная и образующиеся молекулы средней соли адсорбируются на межфазной поверхности. Седиментация не наблюдается. Уменьшение объема водной фазы

(рис. 4.60б), не превышающее за время наблюдений (60 мин) 0,02 мм, с одновременным помутнением органической фазы вблизи межфазной поверхности указывает на появление микрокапель в органической фазе. Уменьшение объема органической фазы указывает, прежде всего, на расходование экстракционного реагента (Д2ЭГФК) в реакции с ионами Er^{3+} , продукт которой накапливается в ДМС.

Представленные на рис. 4.61 и рис. 4.62 зависимости иллюстрируют влияние природы РЗЭ и разбавителя на смещение границы водная фаза/ДМС.

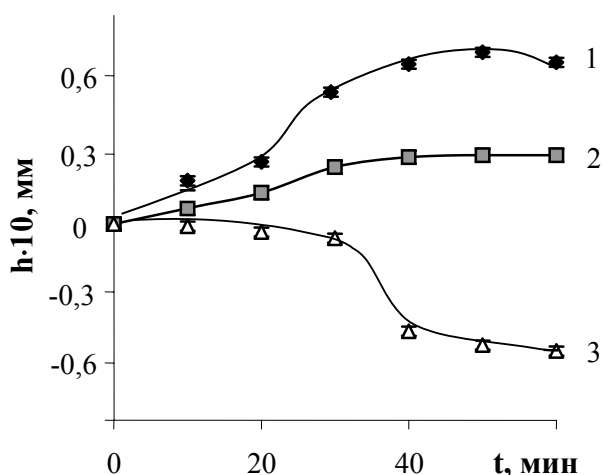


Рис. 4.61. Влияние природы разбавителя на смещение межфазной границы водная фаза - ДМС. Система: 0,01 М водный раствор $\text{Er}(\text{III})$ pH 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (1), толуоле (2) и тетрахлорметане (3).

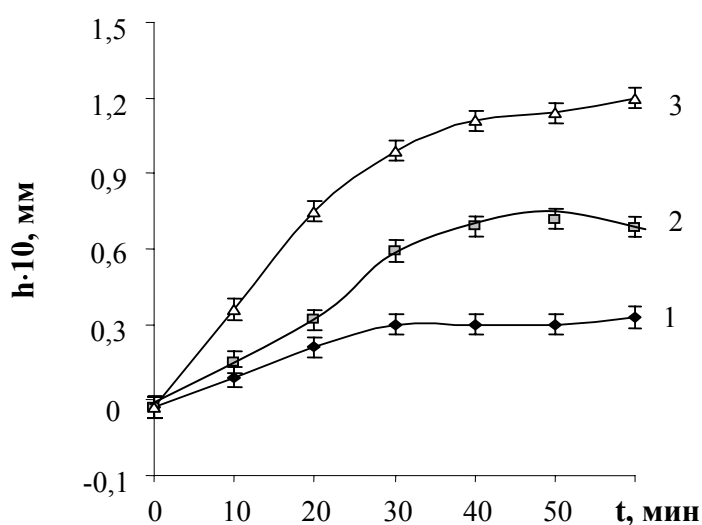


Рис. 4.62. Влияние природы РЗЭ на смещение межфазной границы водная фаза - ДМС. Система: 0,01 М водный раствор $\text{Pr}(\text{III})$ (1), $\text{Er}(\text{III})$ (2) или $\text{Yb}(\text{III})$ (3) pH 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в толуоле.

Зависимость электропроводности от времени, представленная на рис. 4.63, указывает на неустойчивость Релея-Тэйлора. Действительно, в результате обменной реакции происходит локальное истощение соли лантаноида (III) и накопление HCl в переходном слое, что приводит к возникновению градиента концентрации, а, следовательно, и плотности. Так как более тяжелый слой жидкости находится над более легким, система теряет устойчивость, и обогащенные кислотой частицы жидкости, имеющие более высокую электропроводность, так как основным носителем тока является ион гидроксида, опускаются вниз, смешиваясь с раствором с низким содержанием кислоты. Это приводит к наблюдаемому экспериментально резкому уменьшению электропроводности. Поскольку процесс экстракции продолжается, такое движение жидкости повторяется, вызывая всплески на зависимости электропроводности от времени (рис. 4.63а). Система, в которой разбавителем ДЭГФК является тетрахлорметан, жидкость, плотность которой выше чем у водного раствора, проявляет себя как «химический осциллятор» (рис. 4.63б).

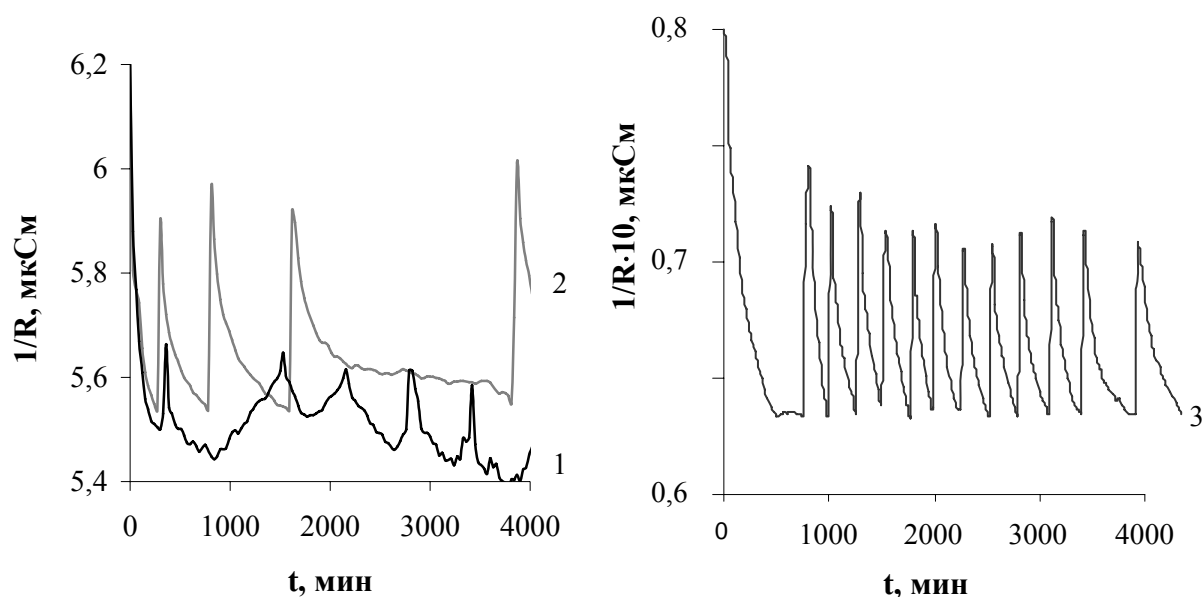


Рис. 4.63. Изменение электропроводности водной фазы системы 0,01 М ErCl_3 – 0,05 М ДЭГФК в гептане (1), толуоле (2), тетрахлорметане (3).

Представленный выше механизм экстракции указывает на то, что массоперенос обуславливается одновременным протеканием нескольких процес-

сов. Во-первых, молекулярная диффузия через межфазную поверхность растворяющейся в органической фазе кислой соли лантаноида, возникающей при химическом взаимодействии средней соли ErR_3 с HR (или с $(\text{HR})_2$). Во-вторых, ионы Er^{3+} , содержащиеся в микрокаплях водной фазы, попадающих в органическую фазу, быстро взаимодействуют с HR , образуя вначале среднюю соль лантаноида ErR_3 , которая накапливается на сферической поверхности и одновременно с этим растворяется в избытке HR . Растворимая кислая соль лантаноида диффундирует в глубь органической фазы, а накопившаяся средняя соль при коалесценции и седиментации оседает на межфазную поверхность и включается в состав межфазных образований. Рост ДМС приводит к увеличению сопротивления переносу и экстракционного реагента, и ионов Er^{3+} к зоне реакции. Поэтому при достаточно высокой концентрации соли лантаноида уже через короткое время (~5 мин) на кинетической кривой экстракции наблюдается плато, переходящее в область роста при временах больших 40 мин. В-третьих, попадающие в водную фазу микрокапли органической фазы быстро взаимодействуют с ионами Er^{3+} из объема водной фазы, а образующаяся средняя соль или седиментирует (при малом z), или всплывает к межфазной поверхности, встраиваясь в межфазные образования. Заметим, что при достаточно высоком рН исходного водного раствора ситуация усложняется образованием основных солей лантаноида при взаимодействии его ионов с экстракционным реагентом.

Увеличение начальной концентрации РЗЭ приводит к снижению оптической плотности водной фазы (рис. 4.64 и рис. 4.65) и практически к исчезновению осцилляций на зависимости электропроводности от времени (рис. 4.66).

В данном случае фронт реакции образования ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида «прижат» к межфазной поверхности (рис. 4.67 и рис. 4.68), скорость накопления РЗЭ в ДМС высока, что приводит к блокировке межфазной поверхности. Слабое частичное диспергирование обусловлено возникновением энергетической неоднородности в момент контакта двух несмешивающихся жидкостей

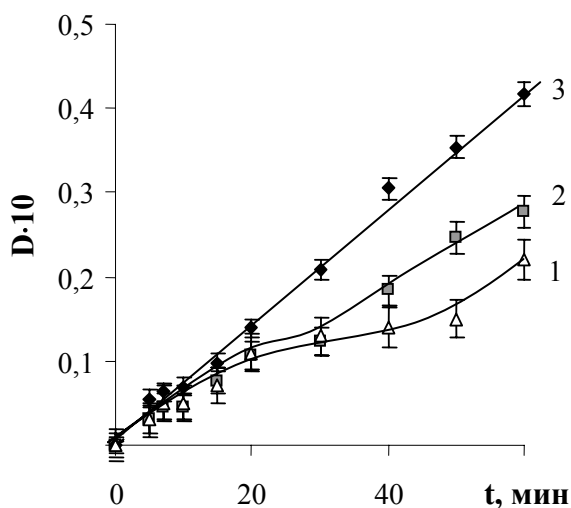


Рис. 4.64. Влияние природы РЗЭ на относительный прирост оптической плотности водной фазы от времени при экстракции 0,1 М водного раствора Pr(III) (1), Er(III) (2) или Yb(III) (3) / 0,05 М раствором Д2ЭГФК в гептане.

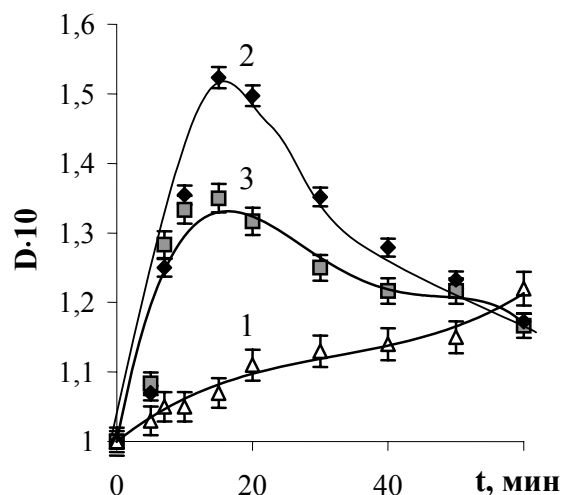


Рис. 4.65. Влияние природы разбавителя на относительный прирост оптической плотности водной фазы от времени при экстракции 0,1 М водного раствора Pr(III) / 0,05 М раствором Д2ЭГФК в гептане (1), толуоле (2) и тетрахлорметане (3).

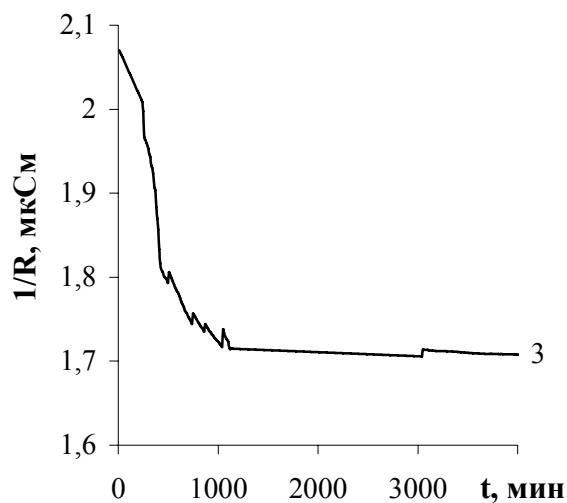
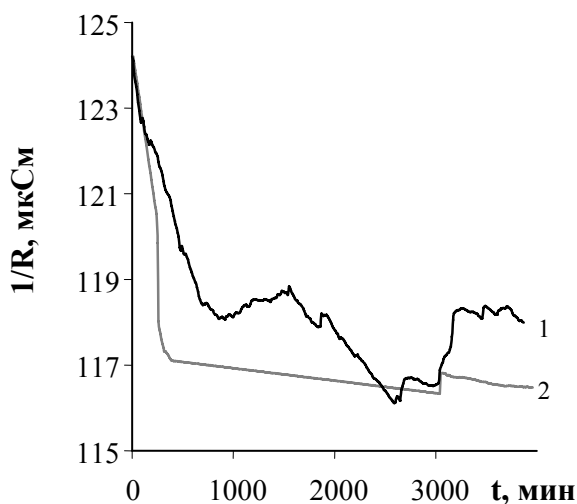


Рис. 4.66. Зависимость электропроводности водной фазы от времени. Система 0,1 М раствор Er(III) / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (1), толуоле (2) и тетрахлорметане (3).

Кинетические кривые экстракции нередко линейризуются в координатах концентрация – корень квадратный из времени, и как это не парадоксально, согласуются с приближенными теориями и в том случае, когда спонтанная конвекция подавлена [41], и в том случае, когда движение жидкости вызвано неустойчивостью Релея-Тэйлора [73] или эффектом Марангони [58].

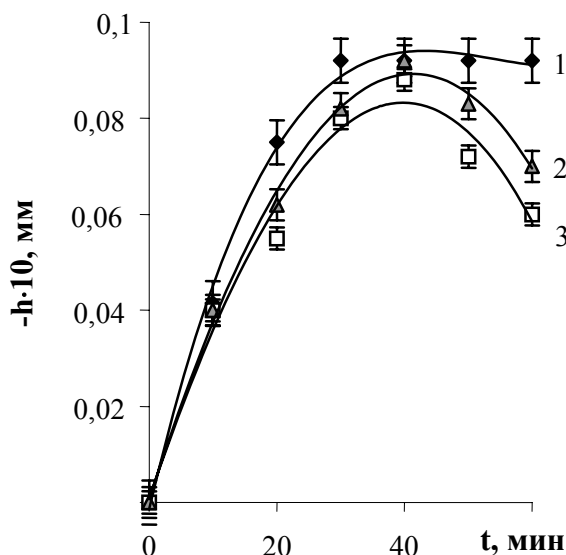


Рис. 4.67. Влияние природы РЗЭ на смещение межфазной поверхности водная фаза - ДМС от времени при экстракции 0,1 М водного раствора Pr(III) (1), Er(III) (2) или Yb(III) (3) / 0,05 М раствором Д2ЭГФК в гептане.

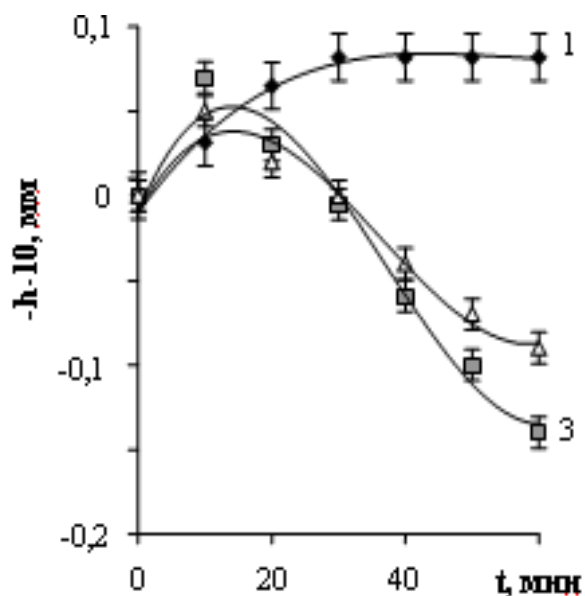


Рис. 4.68. Влияние природы разбавителя на смещение межфазной поверхности водная фаза - ДМС от времени при экстракции 0,1 М водного раствора Pr(III) / 0,05 М раствором Д2ЭГФК в гептане (1), толуоле (2) и тетрахлорметане (3).

В системах с ТБФ также наблюдается некоторая гетерогенность, однако ее интенсивность мала.

Таким образом, основываясь на новых экспериментальных данных и принимая во внимание ранее полученные для других экстракционных систем [135], можно утверждать о единстве механизма экстракции и высокой роли динамического межфазного слоя в жидкостной экстракции. Основные выводы могут быть распространены и на системы с перемешиванием, поскольку многие детали механизма, ввиду малости характерного размера той области системы, где они протекают, будут сохраняться.

4.6.1. Особенности межфазных явлений, протекающих в водной фазе при экстракции РЗЭ в поле механических колебаний

Локальный подвод механической энергии резонансной частоты в ДМС экстракционной системы приводит к изменению свойств водной фазы, что обусловлено следующими причинами. Несмотря на то, что колебательное воз-

действие приводит к повышению содержания Ln(III) в ДМС и, как следствие, к блокировке межфазной поверхности, наличие вблизи вибрирующего элемента небольшого участка, свободного от межфазных образований, является причиной частичного диспергирования в водной фазе и повышения ее оптической плотности во времени (рис. 4.69).

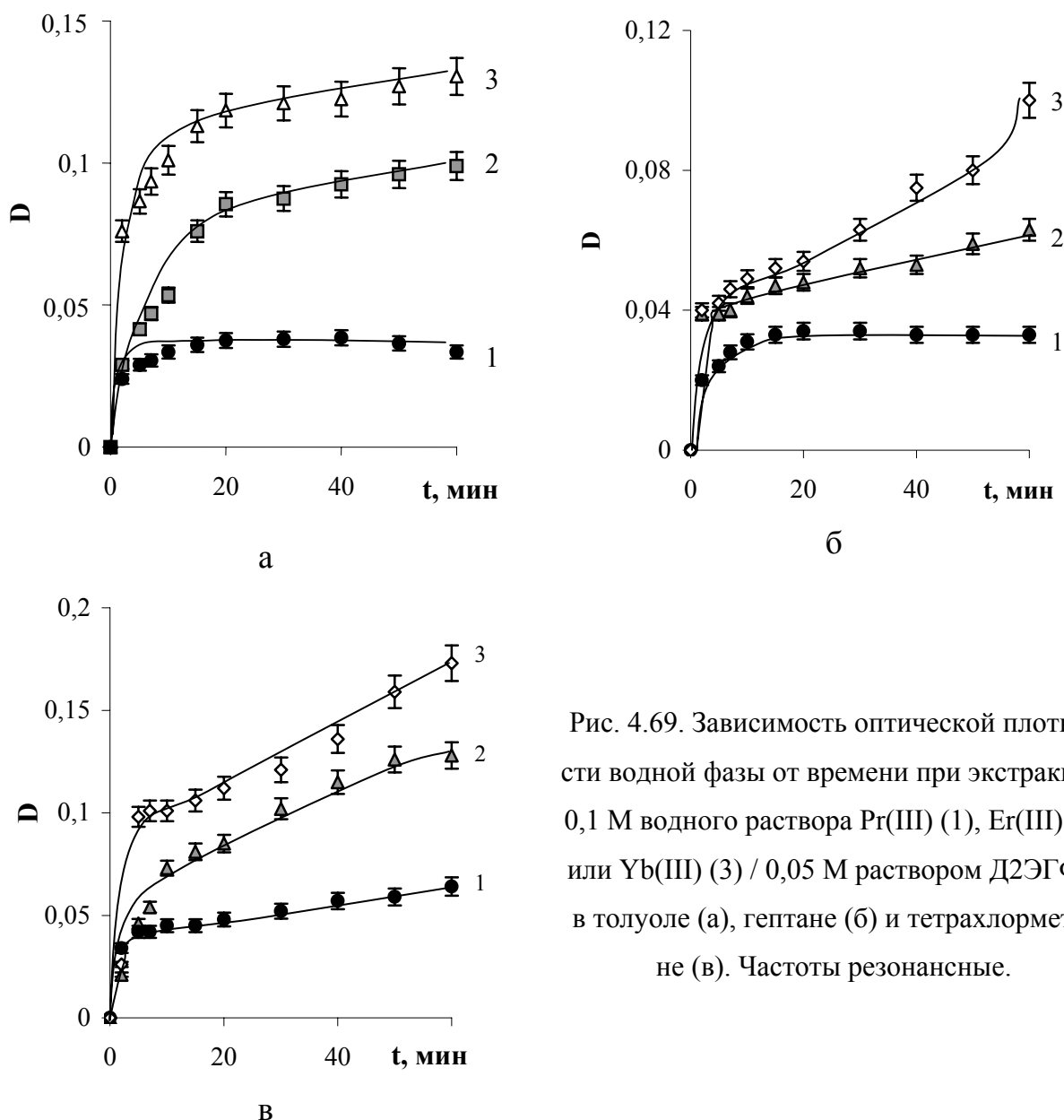


Рис. 4.69. Зависимость оптической плотности водной фазы от времени при экстракции 0,1 М водного раствора Pr(III) (1), Er(III) (2) или Yb(III) (3) / 0,05 М раствором Д2ЭГФК в толуоле (а), гептане (б) и тетрахлорметане (в). Частоты резонансные.

Механические колебания резонансной частоты подавляют развитие в системе неустойчивости Релея-Тэйлора (рис. 4.70). Ранее было показано, что межфазная поверхность жидкость/жидкость в отсутствие механических колебаний способна совершать движения периодического характера и обладает спектром собственных частот.

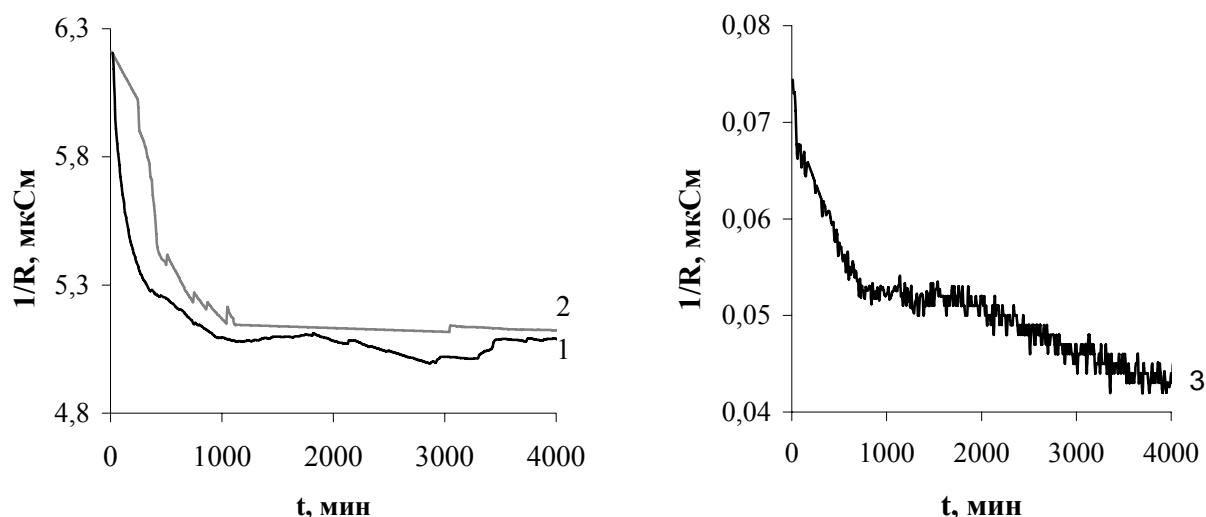


Рис. 4.70. Зависимость электропроводности водной фазы от времени при наложении на систему механических колебаний резонансной частоты. Система 0,01 М раствор Er(III) / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (1), толуоле (2) и тетрахлорметане (3).

В отсутствие внешних воздействий, вследствие вязкой диссипации, собственные колебания системы, как правило, затухают. Подкачка энергии в систему, вызванная вибрациями, приводит к резонансному возбуждению такого рода колебаний. Явление стабилизации неустойчивого состояния имеет место в том случае, если амплитуда поля достаточно велика и может подавить развитие длинноволновых возмущений. Кроме того, частота поля механических колебаний должна превосходить некоторое характерное значение, определяемое вязкостью жидкости и размерами сосуда [236]. Кроме того, колебательное воздействие приводит к дополнительной упругости межфазного слоя, предотвращая тем самым развитие неустойчивости Релея-Тэйлора.

Таким образом, при описании кинетики извлечения РЗЭ в поле механических колебаний необходимо учитывать процессы, протекающие как на межфазной поверхности, так и в объемах контактирующих фаз. К основным микропроцессам следует отнести СПК, коагуляцию, ассоциацию, полимеризацию, частичное диспергирование, мицеллообразование и т.д., появление и развитие которых определяется знанием условия образования дисперсных структур, их вязкости, предельного напряжения сдвига, межфазного натяжения, коэффициента диффузии и многих других свойств. Спектральный состав СПК и существ-

зование доминантной частоты с максимальной интенсивностью подтвердила правомерность существования резонансного режима, при котором скорость гетерогенных процессов высока. Возникновение структур в объеме органической фазы происходит вследствие ассоциации амфифильных молекул ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида и при их полимеризации. Слабое структурообразование в водной фазе обусловлено частичным диспергированием, коалесценцией, флокуляцией, оствальдовым созреванием капель. В поле механических колебаний свойства водной и органической фаз изменяются, что обусловлено достижением в системе более высокой агрегативной устойчивости, что приводит к подавлению структурообразования. Локальное воздействие на систему приводит к расширению временного диапазона, в котором поведение системы аналогично ньютоновской жидкости с более низкими значениями вязкости, чем в отсутствие колебательного воздействия. Наиболее сильное влияние указанные микропроцессы оказывают на перенос в системах со слабым обновлением поверхности; их следует учитывать при переносе через эмульсионные и импрегнированные мембраны, при экстракции мелкими каплями, стекающими пленками и струями.

Поскольку повышение скорости экстракции в поле механических колебаний обусловлено не только изменением интенсивности межфазных явлений, но и изменением проницаемости межфазной границы, то можно предположить изменение структуры и свойств ДМС. Следует заметить, что ди-(2-этилгексил)фосфат лантаноида самопроизвольно синтезируется в переходном слое экстракционной системы, а, следовательно, экстракционный метод может рассматриваться в качестве способа синтеза материалов по принципу «снизу-вверх» на межфазной поверхности жидкость/жидкость. Можно предположить, что синтезируемый в ДМС материал межфазных образований может обладать рядом уникальных свойств, а локальный подвод механической энергии может являться инструментом их изменения.

5. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДИНАМИЧЕСКОГО МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ ПРИ ЛОКАЛЬНОМ КОЛЕБАТЕЛЬНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

5.1. Особенности межфазных слоев при экстракции

РЗЭ растворами Д2ЭГФК

ДМС, формирующийся при экстракции редкоземельных элементов, обладает различной структурой, которая зависит как от состава системы, так и от условий проведения процесса. Нередко ДМС в экстракционных системах имеет более высокую вязкость или прочность, чем контактирующие фазы, и проявляет себя как высоковязкая жидкость и твердообразное тело [210]. Процесс экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК сопровождается самопроизвольным синтезом в ДМС ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, молекулы которого достаточно быстро образуют частицы новой фазы, формируется структура, о чем свидетельствуют фотографические изображения, представленные на рис. 5.1.

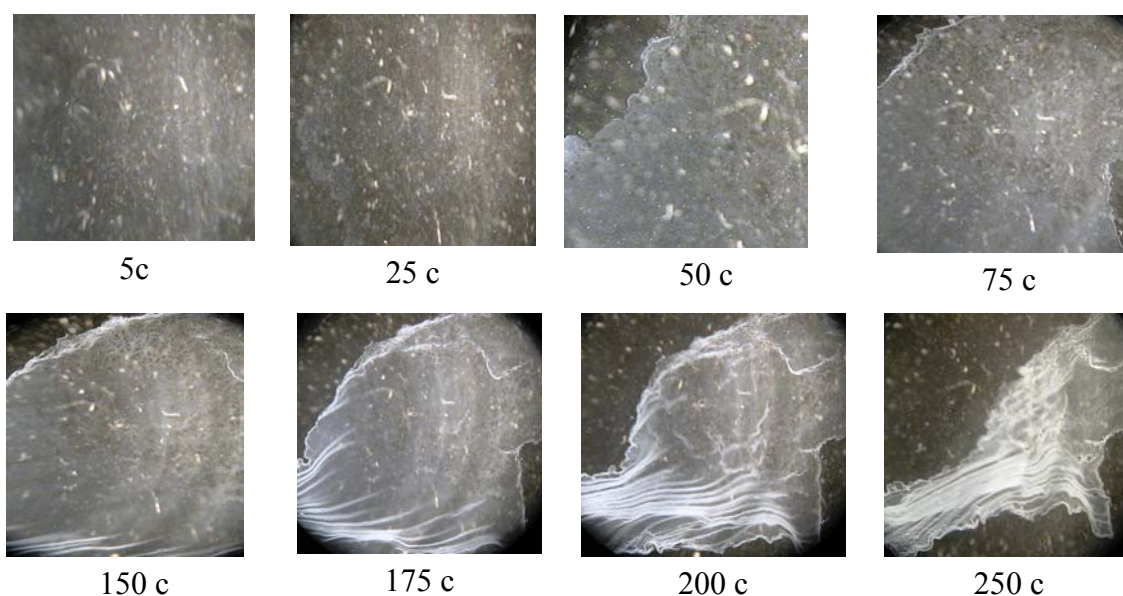


Рис. 5.1. Микроскопическое изображение фрагмента межфазной поверхности через указанное время после начала опыта для системы 0,1 М водный раствор ErCl_3 (рН 5,3) / 0,05 М Д2ЭГФК в гептане.

Можно заметить, что вследствие неоднородности ДМС структура, а, следовательно, и свойства различаются. При достижении определенного

времени (порядка 150 с) увеличение площади структурированных межфазных слоев прекращается и наблюдается его сжатие, которое приводит к образованию складок.

С течением времени число складок увеличивается и в определенных местах структурированных межфазных слоев наблюдается регулярный микрорельеф. Складки располагаются практически на одинаковом расстоянии друг от друга, параллельно, а между ними гладкие протяженные безрельефные полосы, ширина которых со временем постоянно уменьшается. Через 250 с изменений в системе больше не наблюдаются, а образовавшаяся самосборная структура является, по-видимому, конденсационной. Однако описанные выше явления наблюдаются лишь при экстракции РЗЭ иттриевой подгруппы и имеют место только на части ДМС. За ее пределами структура является гелеобразной. Следовательно, при извлечении РЗЭ иттриевой подгруппы ДМС является неоднородным (рис. 5.2): наблюдаются участки квазикристаллической структуры (1) и участки гелеобразной структуры (2), т.е. ДМС имеет неравномерно распределенные мелкокристаллические включения. С течением времени наблюдается переход структуры из коагуляционно-тиксотропной в конденсационную.

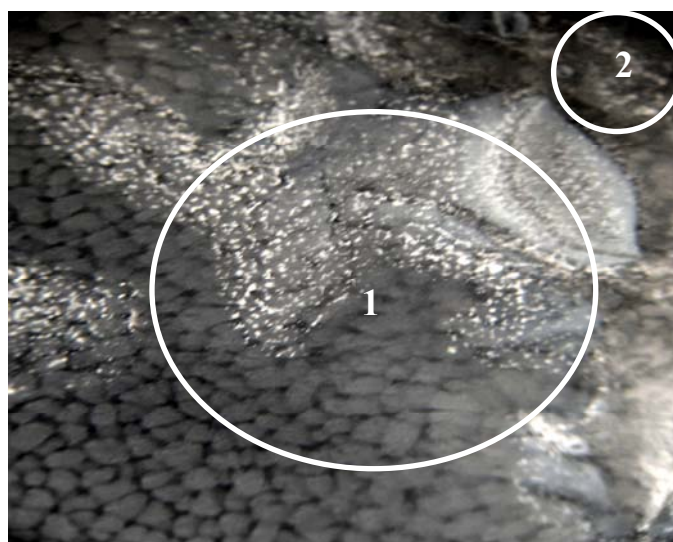


Рис. 5.2. Фотографические изображения фрагмента ДМС в системе с Ег(III).

Система: 0,1 М водный раствор Ег(III) рН 5,3 / 0,05 М Д2ЭГФК в гептане.

Время с момента контакта фаз 50 мин.

Уменьшение начальной концентрации соли в водной фазе вызывает снижение количества твердообразных частиц в ДМС. К такому же эффекту приводит и увеличение начальной концентрации экстрагента. Гели, эмульсии, жидкие кристаллы при экстракции Tb(III) растворами Д2ЭГФК в декане наблюдались ранее и отмечены в работах [187, 188, 195].

В случае экстракции РЗЭ цериевой подгруппы растворами Д2ЭГФК в течение 60 мин проведения эксперимента ДМС является гелеобразным (рис. 5.3), что согласуется с данными реологических исследований межфазного слоя [124, 211].

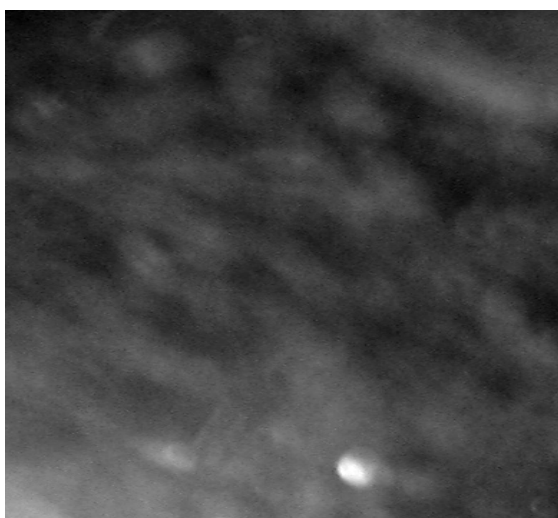


Рис. 5.3. Фотографические изображения фрагмента ДМС в системе с Pr(III).

Система: 0,1 М водный раствор Pr(III) pH 5,3 / 0,05 М Д2ЭГФК в гептане.

Время с момента контакта фаз 50 мин.

Микроскопические наблюдения за межфазным слоем показывают, что при сопоставимых концентрациях соли Ln(III) в водной фазе и экстрагируемого реагента в органической фазе, при их контакте практически сразу же в межфазном слое появляются частицы новой фазы, возникновение которых является результатом сцепления молекул средней соли, возникших при взаимодействии ионов металла с молекулами Д2ЭГФК, поскольку эта соль нерастворима в водном растворе. Однако в результате сольватации молекул соли происходит ее растворение в органической фазе и при достаточной концентрации экстрагента протекает перераспределение элемента между фазами.

Динамический межфазный слой, образующийся в экстракционных системах, имеет сложное строение. Кинетическая неоднородность, накопление РЗЭ, развитие в системе спонтанной поверхностной конвекции придают процессу формирования ДМС детерминировано-стохастический характер [213 – 215], что оказывает влияние на его свойства.

Структурообразование в ДМС приводит к возникновению межфазных пленок, механическая прочность которых не велика как для элементов иттриевой, так и цериевой подгрупп. Однако в случае элементов цериевой подгруппы пленка деформируется обратимо, а в случае элементов иттриевой подгруппы она частично разрушается (при использовании гептана в качестве разбавителя), что и обуславливает большую величину эффекта интенсификации экстракции, наблюдаемого в экспериментах, описанных в разделе 3.3. Следует заметить, что в поле механических колебаний резонансной частоты увеличивается доля кристалличности в структуре ДМС.

В поле механических колебаний резонансной частоты может изменяться не только структура ДМС, но и его свойства. При интерпретации зависимостей кинетики экстракции РЗЭ при дополнительном подводе энергии в ДМС необходимо учитывать изменение его толщины, т.е. параметра, определяющего интенсивность межфазного массообмена.

5.2. Динамика роста межфазных образований в экстракционных системах с солью лантаноида и ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой

Основной причиной снижения скорости экстракционных процессов является формирование на поверхности раздела жидкость/жидкость межфазных слоев определенной толщины. Их происхождение обусловлено образованием малорастворимых как в органической фазе, так и в водной химических соединений, частичным диспергированием вследствие энергетической неоднородности переходной области. Взаимодействие локализованных в переходной области соединений с другими компонентами системы может приводить к возникновению надмолекулярных структур. Состав и структура межфазных обра-

зований зависит от многих факторов, значимость которых в настоящее время изучена недостаточно.

Под толщиной переходного слоя следует понимать такую область, в пределах которой локальные свойства существенно отличаются от их объемных значений [212]. Строго говоря, толщина переходного слоя должна определяться по конкретному свойству, поскольку она может быть различной для разных свойств и изменяться в результате протекающих в поверхностном слое процессов.

Толщина визуально наблюдаемой области межфазного слоя изменяется как со временем, так и при изменении начальных концентраций Ln(III) , экстракционного реагента, начальной кислотности среды, природы растворителя и извлекаемого элемента.

В системе с Er(III) при низких концентрациях извлекаемого элемента ($5 \cdot 10^{-3}$ М) толщина визуально наблюдаемой области ДМС от времени проходит через максимум (рис. 5.4а). Такой ход зависимости объясняется процессом седиментации частиц малорастворимой соли ди-(2-этилгексил)фосфата эрбия. В области более высоких концентраций извлекаемого элемента при неизменной концентрации экстракционного реагента толщина визуально наблюдаемой области ДМС возрастает в течение всего времени наблюдения. Процесс седиментации в этом случае не имеет места. Корневые анаморфозы зависимостей линейны в начале процесса (при низкой концентрации извлекаемого элемента) или на всем протяжении опыта (рис. 5.4б). Толщина визуально наблюдаемой области ДМС в системах с Er(III) достигает 20 мкм. Соотношение начальных концентраций соли РЗЭ в водной фазе и ДЭГФК в органической фазе влияет и на толщину визуально наблюдаемой области ДМС и на протяженность участка с линейной зависимостью от квадратного корня из времени.

В системах с празеодимом, представителем подгруппы легких лантаноидов, толщина визуально наблюдаемой области ДМС заметно меньше (рис. 5.5а). Чаще всего рост толщины визуально наблюдаемой области ДМС замедляется во времени, достигает определенного постоянного значения или

проходит через максимум. Корневые анаморфозы зависимостей линейны в начале процесса (рис. 5.5б).

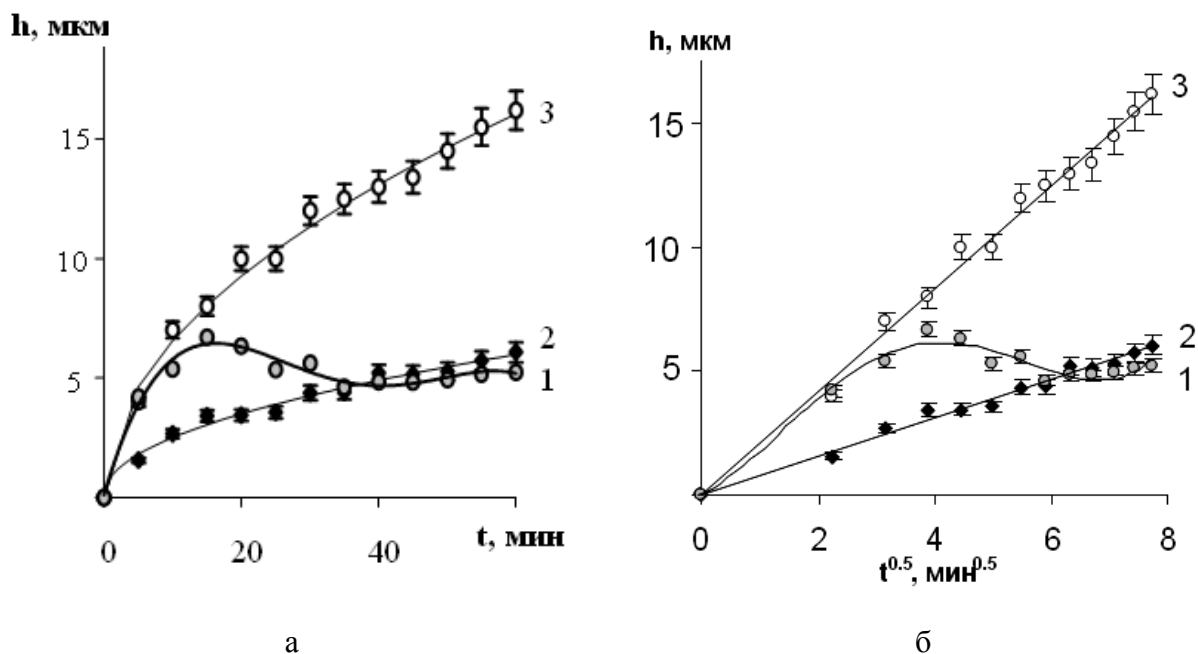


Рис. 5.4. Влияние начальной концентрации Eг(III) на толщину визуально наблюдаемой области ДМС от времени (а) и от корня квадратного из времени (б).

Водная фаза: 0,005 М (1), 0,01 (2) или 0,05 М (3) раствор соли РЗЭ; рН 5,3.

Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

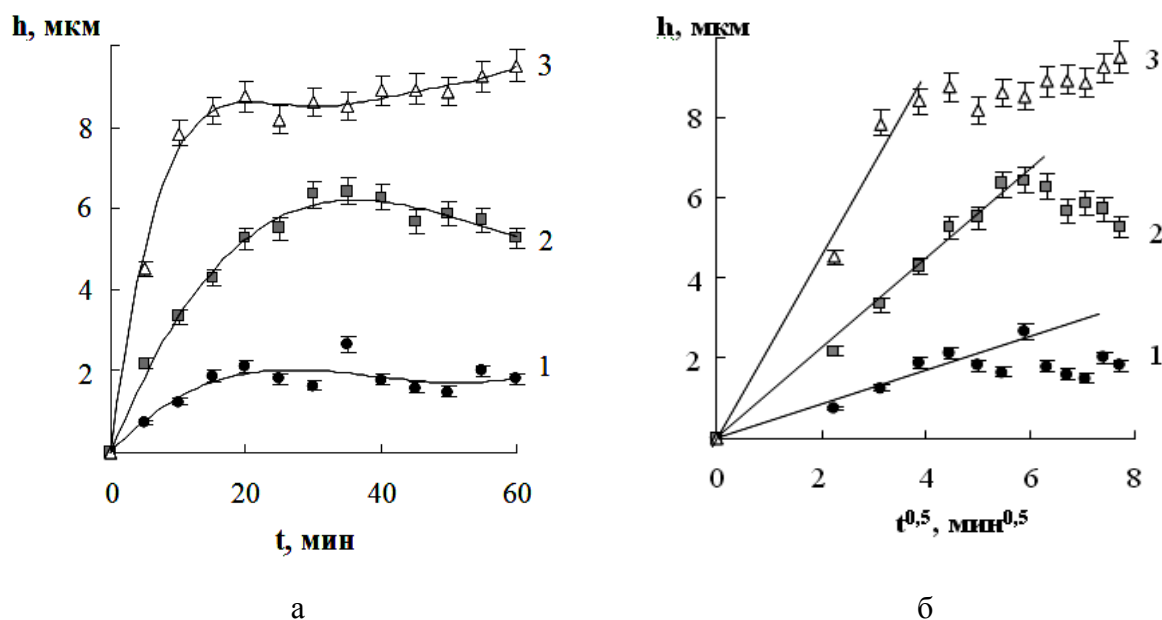


Рис. 5.5. Влияние начальной концентрации Pг(III) на зависимость толщины визуально наблюдаемой области ДМС от времени (а) и от корня квадратного из времени (б).

Остальное как в подписи к рис. 5.4.

Уменьшение начальной концентрации Д2ЭГФК при неизменной концентрации соли РЗЭ(III) в водной фазе приводит к сокращению диапазона выполнения корневой зависимости толщины визуально наблюдаемой области ДМС (рис. 5.6б) (при $C^0(\text{Д2ЭГФК}) = 0,05 \text{ М}$ диапазон составляет 0-60 мин, при $C^0(\text{Д2ЭГФК}) = 0,03 \text{ М}$ – до 45 мин, а при $C^0(\text{Д2ЭГФК}) = 0,01 \text{ М}$ до 30 мин). Затем толщина визуально наблюдаемой области ДМС выходит на постоянное значение. Это обусловлено тем, что при низкой начальной концентрации экстрагента его недостаточно для образования соли лантаноида. Накопление ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида в межфазной области при данных условиях может не увеличиваться, а уменьшаться.

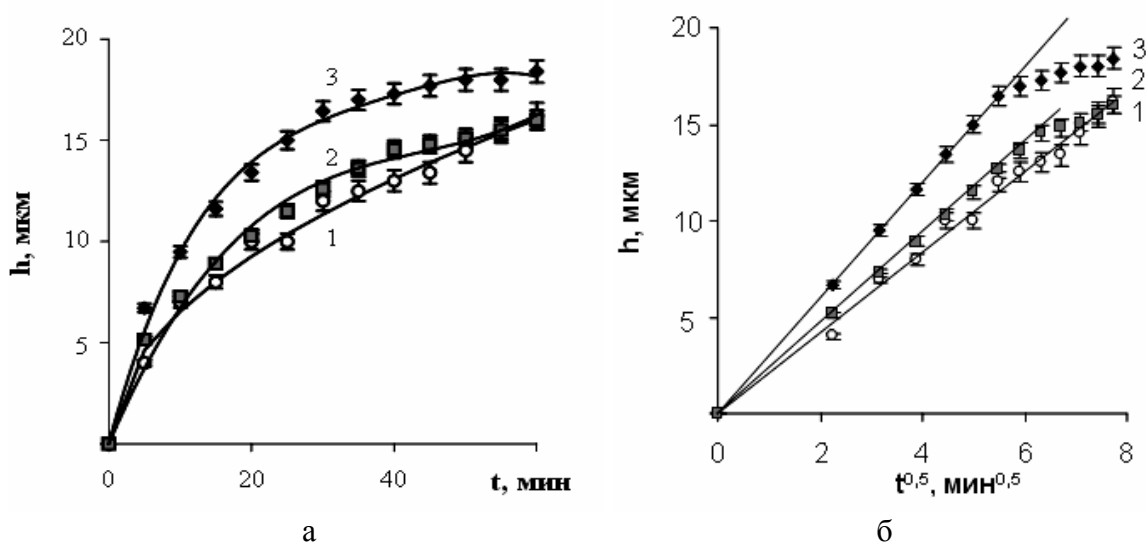


Рис. 5.6. Влияние начальной концентрации Д2ЭГФК на зависимость толщины визуально наблюдаемой области ДМС от времени (а) и ее корневую анаморфозу (б).

Водная фаза: 0,05 М раствор соли Er(III); pH 5,3. Органическая фаза: 0,05 М (1), 0,03 М (2) или 0,01 М (3) раствор Д2ЭГФК в гептане.

Как и следовало ожидать, повышение кислотности водной фазы приводит к уменьшению толщины визуально наблюдаемой области ДМС (рис. 5.7а), но корневые анаморфозы зависимостей линейны практически во всем диапазоне времени опыта (рис. 5.7б).

В ряду исследуемых разбавителей минимальную толщину визуально наблюдаемой области ДМС имеет система с тетрахлорметаном (рис. 5.8а). В системах с толуолом, также как и в системах с гептаном, корневые анаморфозы линейны практически в течение всего времени опыта (рис. 5.8б).

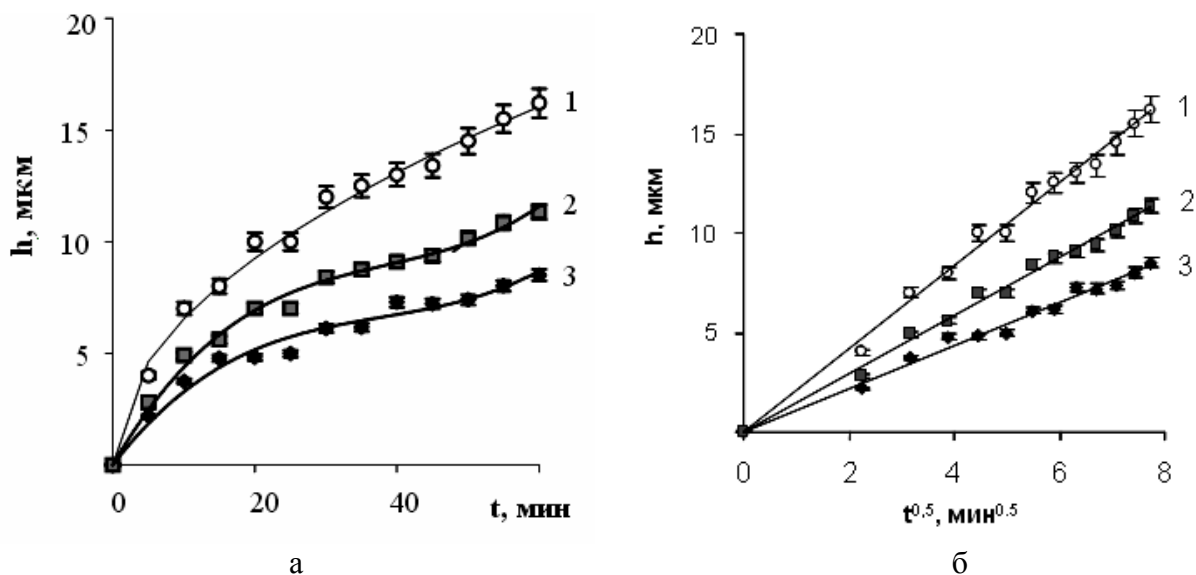


Рис. 5.7. Влияние начальной кислотности водной фазы на толщину визуально наблюдаемой области ДМС.

Водная фаза: 0,05 М раствор ErCl_3 ; рН 5,3 (1); 3,7 (2); 2,0 (3).

Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

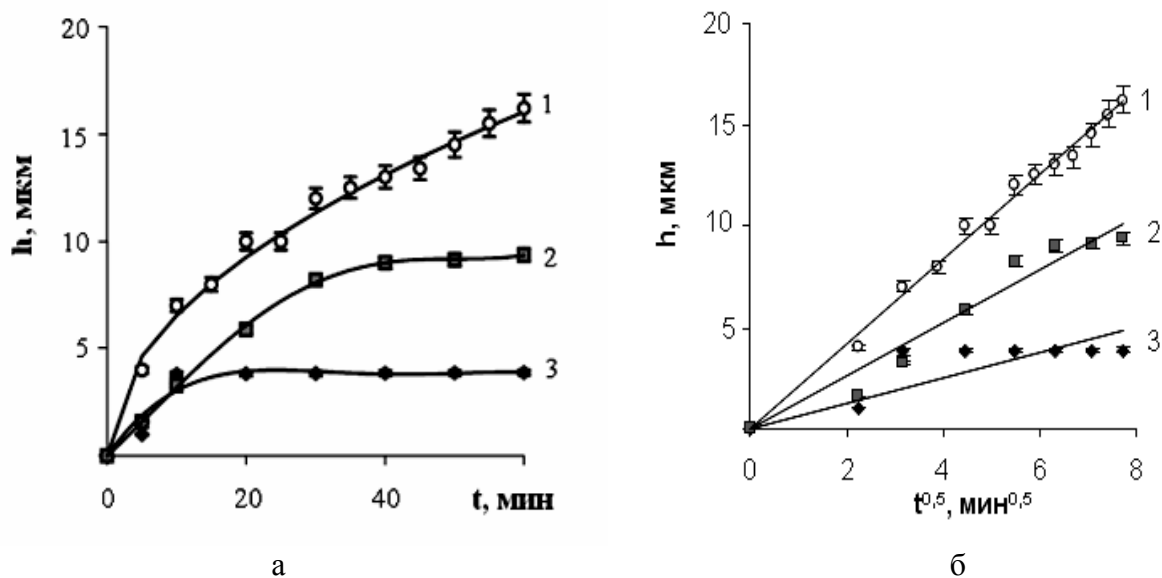


Рис. 5.8. Влияние природы разбавителя на толщину визуально наблюдаемой области ДМС. Водная фаза: 0,05 М раствор ErCl_3 ; рН 5,3. Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (1), толуоле (2) или тетрахлорметане (3).

Отличное поведение системы с тетрахлорметаном объясняется главным образом иным расположением фаз. В этой системе, в отличие от систем с толуолом или гептаном, органическая фаза располагается ниже водной.

Квазиравновесные значения толщины наблюдаемой области ДМС, измеренные через 600 часов с момента приведения фаз в контакт, меньше, чем неравновесное значение, определенное через 60 мин от начала опыта (табл. 5.1). Это обусловлено, прежде всего, тем, что соль лантаноида с кислотным остатком Д2ЭГФК способна взаимодействовать с Д2ЭГФК, имеющейся в избытке, образуя кислую соль, которая растворяется в органической фазе.

В системах с Pr(III) толщина наблюдаемой области ДМС имеет более низкие значения (0,3 ÷ 1,4 мкм), чем в системах с Er(III) (1,5 ÷ 4 мкм), что связано с различной структурой ДМС.

Повышение начальной концентрации извлекаемого элемента и экстракционного реагента, а также уменьшение начальной кислотности водной фазы приводит к увеличению толщины наблюдаемой области ДМС, что связано с увеличением накопления Ln(III) в ДМС.

Таблица 5.1.

Влияние начальных условий процесса экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК на толщину визуально наблюдаемой области ДМС

C^0 (Д2ЭГФК), моль/л	C^0 (Ln(III)), моль/л	pH	h(Er(III)), мкм	h(Pr(III)), мкм
0,05	0,01	5,3	4,0	0,7
	0,03		3,1	0,9
	0,05		1,5	1,4
0,03	0,01		2,7	0,7
0,01	0,01		2,6	0,6
0,05	0,01	3,77	3,2	0,4
	0,01	2,86	2,0	0,3

Наблюдаемые зависимости удовлетворительно объясняются в рамках следующих модельных представлений. Считаем, что в момент контакта фаз ион лантаноида (III) вступает во взаимодействие с экстракционным реагентом, концентрация которого так велика, что реакция образования средней соли лантаноида с кислотным остатком Д2ЭГФК является реакцией псевдопер-

вого порядка. Образующаяся соль накапливается в переходной области, формируя межфазные образования. На границе с органической фазой протекает другая реакция – реакция образования кислой соли, которая способна растворяться в органической фазе. Скорость растворения межфазных образований считаем высокой, так, что на подвижной границе со стороны органической фазы образуется насыщенный раствор кислой соли. Перенос всех реагирующих веществ к месту реакции (или в глубину фазы) осуществляется нестационарной молекулярной диффузией.

Рассмотрим кинетику роста пленки в межфазном слое гетерогенной жидкостной системы. Будем считать, что концентрации соли металла с экстрагентом (MR) на межфазной границе не изменяется во времени и остается равной C^0 , а концентрация ее соли и сольвата на подвижной границе ($y(t)$) остается равной C_n , т.е. концентрации насыщенного раствора.

Коэффициент диффузии соли (MR) в ДМС (D_1) и сольвата в прилегающих слоях органической фазы (D_2) считаем постоянными. Скорость образования ДМС учитываем как разность потоков соли и сольвата на подвижной границе.

Математически сформулированную задачу можно записать в виде

$$\begin{aligned} \dot{C}_{1t} &= D_1 \cdot C_{1XX}'' & 0 < x < y(t), \text{ и } \dot{C}_{2t} &= D_2 \cdot C_{2XX}'' & y(t) < x < \infty, \\ C_1(0, t) &= C_0; & C_2(x, 0) &= 0, & C_1(y(t), t) &= C_2(y(t), t) = C_n \end{aligned}$$

$$\text{При } x = y(t) \quad -D_1 \frac{dC_1}{dx} + D_2 \frac{dC_2}{dx} = \left(\frac{\rho}{M} \right) \cdot \frac{dy}{dt}.$$

Решение задачи представлено в виде зависимости толщины ДМС от времени $y(t) = b\sqrt{t}$, где константа b определяется решением уравнения

$$-\frac{2\sqrt{D_1}}{\sqrt{\pi}} \cdot (C_n - C^0) \cdot \frac{\exp(-b^2/4D_1)}{\operatorname{erf}(b/2\sqrt{D_1})} - \frac{2\sqrt{D_2}}{\sqrt{\pi}} \cdot \ln \frac{\exp(-b^2/4D_2)}{\operatorname{erfc}(b/2\sqrt{D_2})} - \frac{\rho}{M} b = 0,$$

где ρ – плотность вещества ДМС, M – молярная масса.

Анализ модели показывает (рис. 5.9), что она правильно отражает влияние всех параметров.

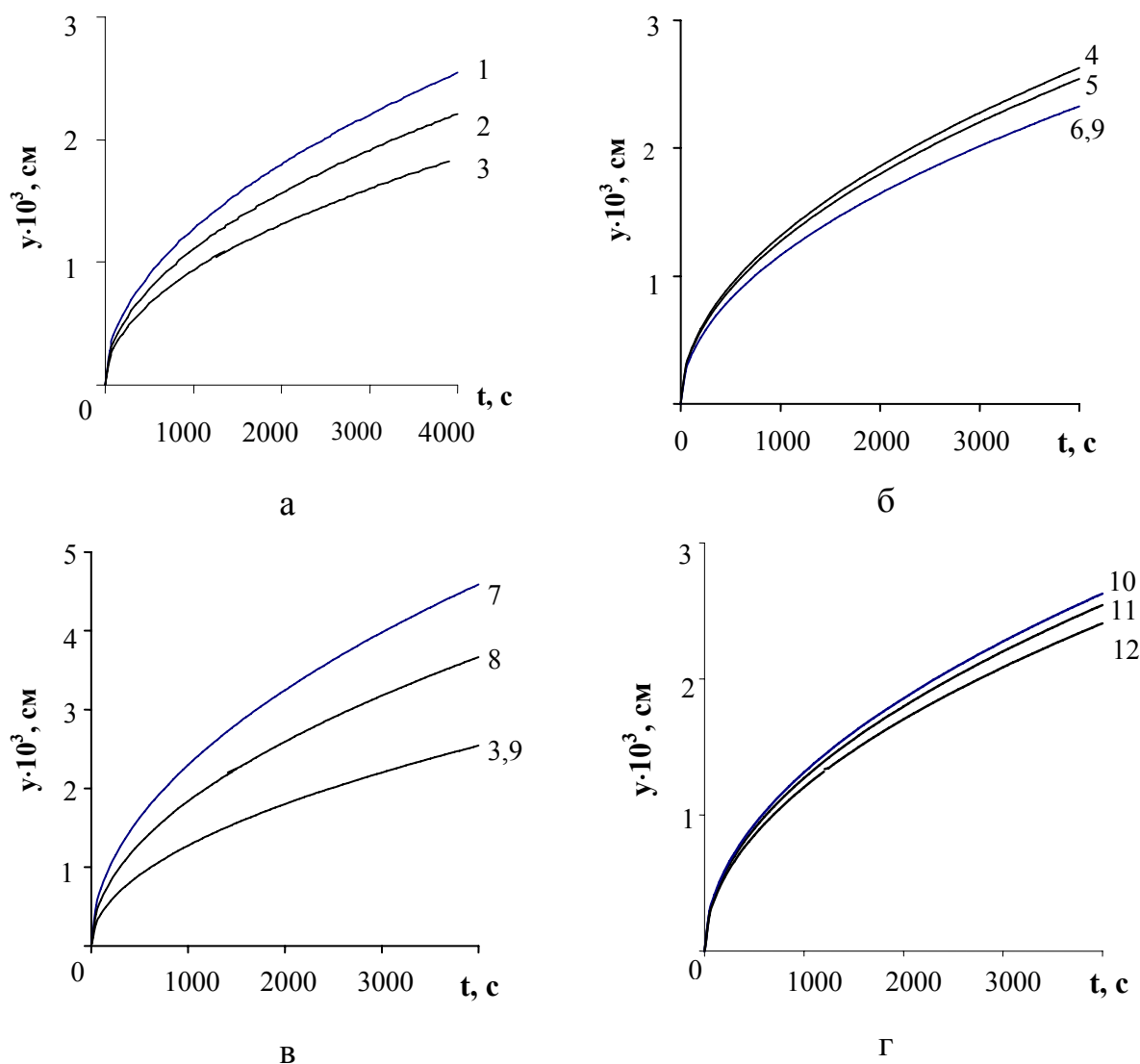


Рис. 5.9. Влияние параметров модели на рост межфазной пленки: исходной концентрации соли металла с экстрагентом, M : 0.05 (1), 0.04 (2), 0.03 (3) (а), концентрации насыщенного раствора на подвижной границе пленки, M : $1.5 \cdot 10^{-5}$ (4), $3.0 \cdot 10^{-5}$ (5), $6.0 \cdot 10^{-5}$ (6) (б), коэффициента диффузии в пленке, $\text{см}^2/\text{с}$: $1.0 \cdot 10^{-7}$ (7), $2.0 \cdot 10^{-7}$ (8), $3.0 \cdot 10^{-7}$ (9) (в) и коэффициента диффузии в экстракте, $\text{см}^2/\text{с}$: $1.0 \cdot 10^{-5}$ (10), $2.0 \cdot 10^{-5}$ (11), $3.0 \cdot 10^{-5}$ (12) (г).

При увеличении исходной концентрации соли (C^0) и коэффициента диффузии соли в пленке (D_1) толщина пленки возрастает и, напротив, при увеличении концентрации насыщенного раствора (C_n) и коэффициента диффузии сольвата (D_2) – толщина пленки уменьшается.

Сопоставление с экспериментом (рис. 5.4а кривая 3) качественно подтверждает корневой закон роста межфазного слоя. Зависимость описывается уравнением вида $h = 2,07 \cdot 10^{-3} \cdot t^{0.5}$ с коэффициентом корреляции 1.

Таким образом, хотя рассмотренная модель является весьма приближенной, ее можно использовать для описания кинетики роста ДМС.

Локальный подвод механической энергии в ДМС экстракционной системы приводит к изменению толщины визуально наблюдаемой области ДМС. В определенном диапазоне времен (определяется начальными условиями проведения эксперимента) толщина визуально наблюдаемой области ДМС принимает более высокие значения (рис. 5.10), чем в отсутствие механических колебаний, что обусловлено более высоким накоплением в ДМС. Дальнейшее снижение толщины визуально наблюдаемой области ДМС при наложении на систему механических колебаний обусловлено изменением гидродинамической обстановки в ДМС.

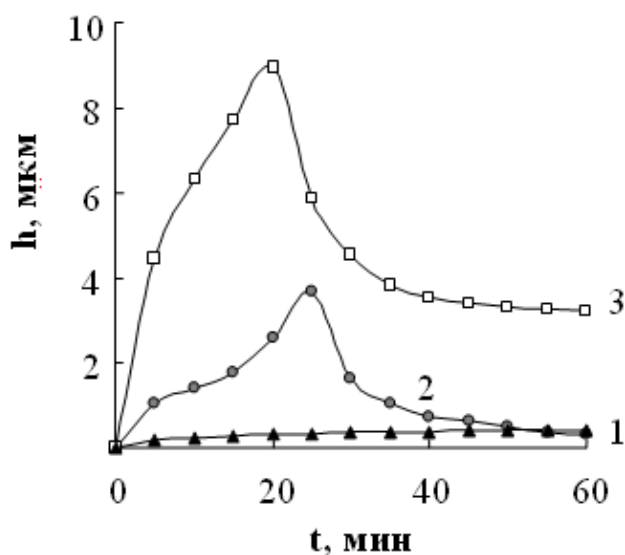


Рис. 5.10. Влияние начальной концентрации $Eg(III)$ на толщину визуально наблюдаемой области ДМС при наложении на систему механических колебаний резонансной частоты. Водная фаза: 0,01 М (1), 0,05 (2) или 0,1 М (3) раствор соли РЗЭ; рН 5,3. Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Частота резонансная. Удаление от вибратора составляет 5 мм.

Локальное движение вибрирующего элемента приводит к возмущению межфазной области. Колебания ДМС вызывают некоторое осциллирующее увеличение площади межфазной поверхности, разрушение образовавшихся временных структур по наиболее слабым контактам и, как следствие, появ-

ление вблизи вибратора локальной области, свободной от межфазных образований. Поэтому вблизи вибратора толщина визуально наблюдаемой области ДМС равна нулю, а по мере удаления от него увеличивается (рис. 5.11).

При наложении на систему механических колебаний резонансной частоты во всем исследуемом диапазоне концентраций извлекаемого элемента и экстракционного реагента зависимость толщины визуально наблюдаемой области ДМС проходит через максимум

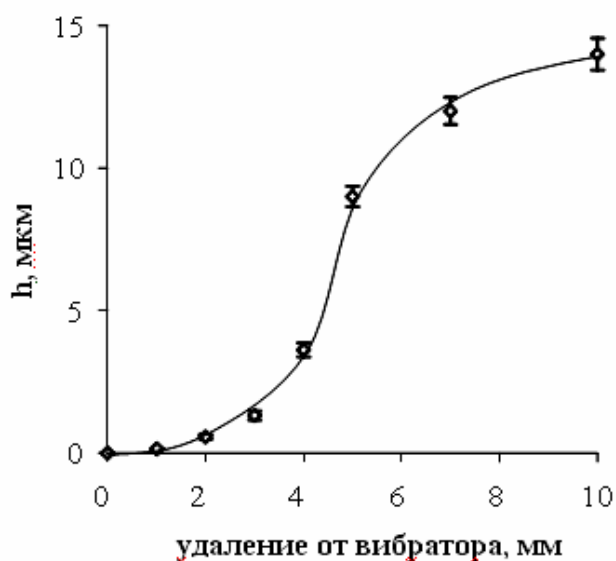


Рис. 5.11. Толщина визуально наблюдаемой области ДМС при удалении от вибратора.

Водная фаза: 0,1 М раствор соли Er(III) ; pH 5,3. Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Частота резонансная.

Колебательное воздействие уменьшает толщину визуально наблюдаемой области ДМС (табл. 5.2*), а, следовательно, увеличивает вероятность ее частичного разрыва, делая вновь доступным контакт фаз, что приводит к увеличению коэффициента ускорения экстракции при больших временах контакта фаз, рассмотренное в разделе 3.3.2.

Заметим, что применение ранее сформулированной модели для объяснения закономерностей, наблюдаемых при колебательном воздействии в межфазном слое, сохраняется.

* В табл. 5.2. представлены квазиравновесные значения толщины ДМС, измеренные через 600 часов с момента приведения фаз в контакт.

Таблица 5.2.

Влияние концентрации экстрагента на визуально наблюдаемую толщину динамического межфазного слоя при начальной концентрации $Ln(III)$ равной 0,05 М

C^0 (Д2ЭГФК), моль/л	$h(Er(III))$, мкм		$h(Pr(III))$, мкм	
	без колебаний	с колебаниями	без колебаний	с колебаниями
0,01	2,59	2,15	0,68	0,53
0,03	2,68	2,20	0,71	0,58
0,05	4,00	3,20	1,40	1,15

Изменение гидродинамической обстановки в межфазной области в поле механических колебаний приводит к уменьшению толщины визуально наблюдаемой области ДМС и повышению скорости процесса экстракции РЗЭ. Знание закономерностей роста межфазных образований может быть полезно при определении оптимальных условий проведения процесса экстракции $Ln(III)$. Однако, из табл. 5.2 видно, что толщина визуально наблюдаемой области ДМС в поле механических колебаний уменьшается примерно на 20 %, а замеченный эффект интенсификации процесса извлечения РЗЭ существенно выше. Следовательно, этот параметр не является единственным и можно предположить, что при наложении на систему механических колебаний изменяются и другие свойства ДМС, оказывающие влияние на массоперенос РЗЭ.

5.3. Электропроводность самосборных структур на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида

За процессами, протекающими в ДМС экстракционной системы, можно следить кондуктометрически. Это обусловлено тем, что продуктом реакции 1 (с. 12) является сильная неорганическая кислота, приводящая к повышению электропроводности переходной области. Самопроизвольное образование средней соли ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, способной накапливаться в межфазной области, может приводить к формированию структур (вслед-

ствие межмолекулярных взаимодействий, процессов коагуляции, ассоциации, полимеризации и т.п.), проявляющих новые свойства. В данном разделе рассмотрим изменение электропроводности межфазных образований *in situ*, самопроизвольно формирующихся при экстракции Ln(III) растворами Д2ЭГФК в разбавителе.

Электропроводность межфазных образований сложным образом зависит от времени. При использовании в качестве растворителя гептана в случае экстракции Er(III) электропроводность сначала резко увеличивается, затем снижается, вновь увеличивается и опять снижается (рис. 5.12).

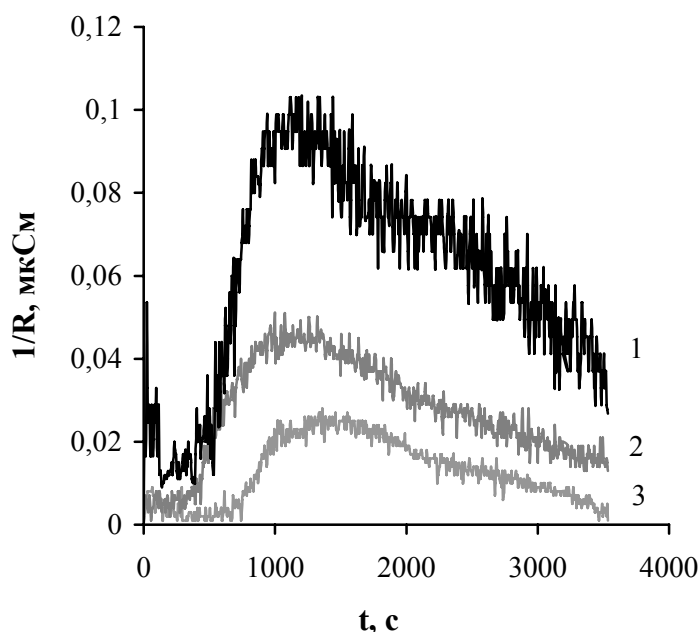


Рис. 5.12. Изменение электропроводности межфазных образований во времени.

Водная фаза: 0,025 М (1), 0,05 М (2) или 0,1 М (3) раствор ErCl₃; pH 5,3.

Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

Полученную зависимость можно объяснить следующим образом. В момент приведения двух жидких фаз в контакт возникает СПК, которая приводит к дополнительному подводу ионов соли лантаноида к межфазной поверхности (электропроводность резко увеличивается). В результате протекания химической реакции между солью лантаноида и Д2ЭГФК количество ионов РЗЭ уменьшается, и электропроводность снижается. Однако продуктом реакции 1 (с. 12) является сильная кислота, диссоциирующая на ионы,

которая приводит к повышению электропроводности. Из рис. 5.12 видно, что точка минимума с повышением концентрации соли хлорида эрбия смещается в область больших времен.

С увеличением начальной концентрации соли РЗЭ в водной фазе электропроводность снижается, что связано с более высокой скоростью формирования межфазных образований. Ионы РЗЭ, взаимодействуя с Д2ЭГФК, образуют молекулы ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, расходуящегося на образование межфазных взвесей. СПК, способная подвести «свежий» водный раствор к межфазной поверхности, быстро затухает.

Уменьшение начальной концентрации экстракционного реагента существенно снижает электропроводность межфазных образований (рис. 5.13). Так как концентрации Er(III) не высока, то в системе практически всегда имеет место избыток Д2ЭГФК, которая способна адсорбироваться на межфазной поверхности и создавать дополнительное сопротивление.

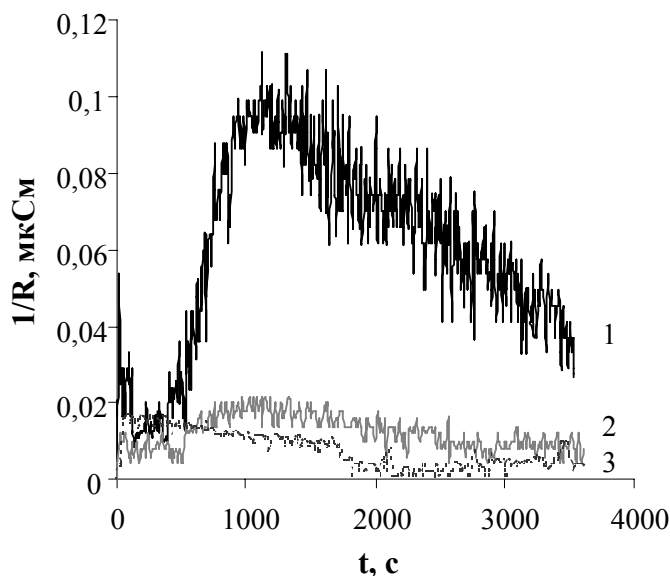


Рис. 5.13. Изменение электропроводности межфазных образований во времени.

Водная фаза: 0,025 М раствор ErCl_3 ; pH 5,3. Органическая фаза: 0,05 М (1), 0,03 М (2) или 0,01 М (3) раствор Д2ЭГФК в гептане.

При экстракции Pr(III) растворами Д2ЭГФК в гептане зависимость электропроводности от времени также проходит через максимум, однако величина электропроводности в 4 раза меньше (рис. 5.14).

Иная ситуация имеет место при использовании в качестве растворителя толуола и тетрахлорметана. С течением времени электропроводность межфазных образований в начальные моменты времени увеличивается, а затем выходит на постоянные значения (рис. 5.15).

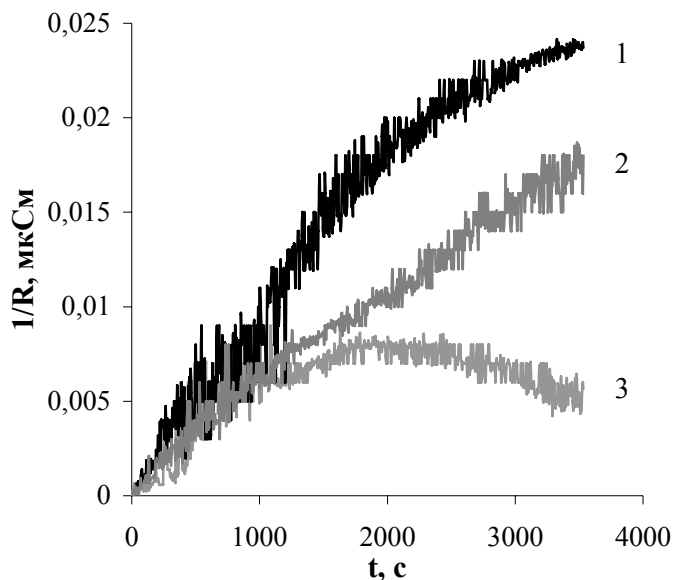


Рис. 5.14. Изменение электропроводности межфазных образований во времени.

Водная фаза: 0,025 М (1), 0,05 М (2) или 0,1 М (3) раствор $PtCl_3$ pH 5,3.

Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

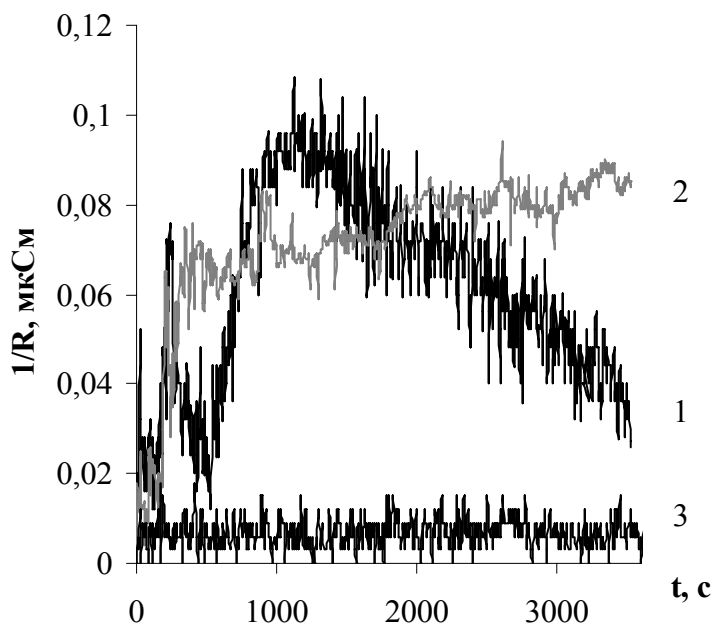


Рис. 5.15. Изменение электропроводности межфазных образований во времени.

Водная фаза: 0,025 М раствор $EtCl_3$; pH 5,3. Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (1), толуоле (2) или тетрахлорметане (3).

Замеченное различие в электропроводностях обусловлено, прежде всего, изменением вязкостей разбавителей (при 20⁰С), оказывающих влияние на вязкость формирующегося межфазного образования, в связи с низкой концентрацией экстрагента и ди-(2-этиогексил)фосфата лантаноида в органической фазе:

$$\eta(\text{гептан}) = 0,414 < \eta(\text{толуола}) = 0,584 < \eta(\text{тетрахлорметана}) = 0,969 \text{ мПа}\cdot\text{с}.$$

Увеличение вязкости приводит к снижению электропроводности, что согласуется с правилом Вальдена-Писаржевского [319 – 321].

Другим параметром разбавителя, влияющим на электропроводность, предсказываемым правилом Каблукова-Томсона-Нернста, является диэлектрическая проницаемость. Однако обнаружить корреляцию между электропроводностью и диэлектрической проницаемостью не удалось, что может указывать на более существенное влияние других факторов. Возможно, это обусловлено различной степенью сольватации межфазных образований растворителем.

Следует заметить, что полученное расположение кривых зависимостей электропроводности межфазных образований от времени для различных растворителей (рис. 5.15) коррелирует с толщиной визуально наблюдаемой области ДМС (рис. 5.8) и смещением межфазной границы водная фаза/ДМС (рис. 4.59).

Удаление электродов в органическую фазу приводит к снижению электропроводности межфазных образований (рис. 5.16), т.е. описанные межфазные явления протекают в приграничной области и их интенсивность максимальна в межфазной области.

Наложение на систему механических колебаний резонансной частоты (рис. 5.17, рис. 5.18) приводит к смещению точки максимума на временных зависимостях электропроводности (при одинаковых начальных условиях проведения процесса) в область больших времен (рис. 5.12 и рис. 5.17а). Как следствие, в диапазоне времен до 3000 с электропроводность материала межфазных образований при наложении на систему механических колебаний резонансной частоты оказывается ниже, чем при их отсутствии

(рис. 5.17 – 5.19). Однако в области более высоких времен электропроводность межфазных образований при наложении механических колебаний становится выше, чем в их отсутствие.

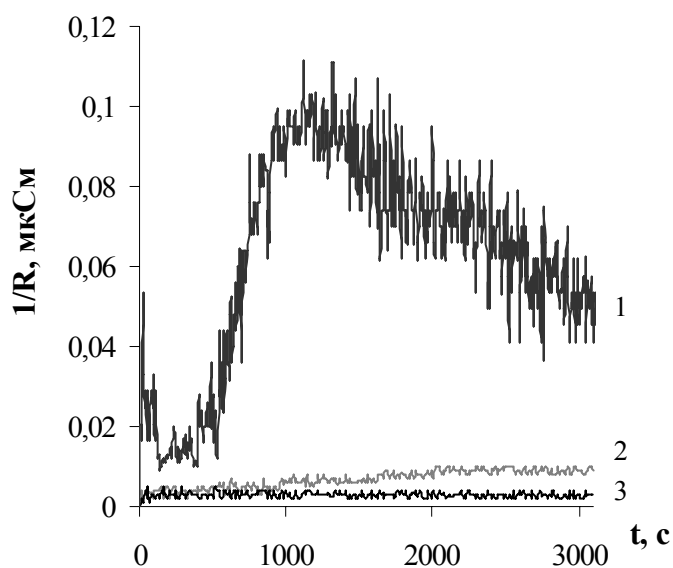


Рис. 5.16. Изменение электропроводности межфазных образований во времени. Водная фаза: 0,025 М раствор ErCl_3 рН 5,3. Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Удаление электродов в органическую фазу: 0 мм (1), 1 мм (2) и 2 мм (3).

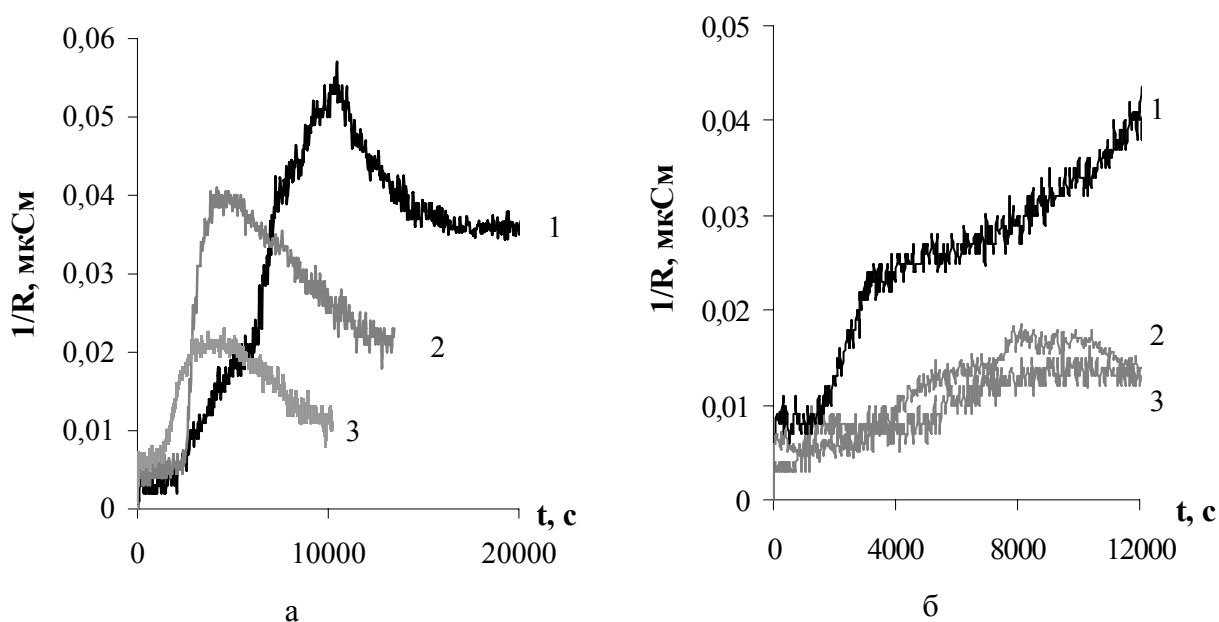


Рис. 5.17. Изменение электропроводности межфазных образований во времени при наложении на систему механических колебаний резонансной частоты. Водная фаза: 0,01 М (1), 0,05 М (2) или 0,1 М (3) раствор ErCl_3 (а) или PrCl_3 (б); рН 5,3. Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

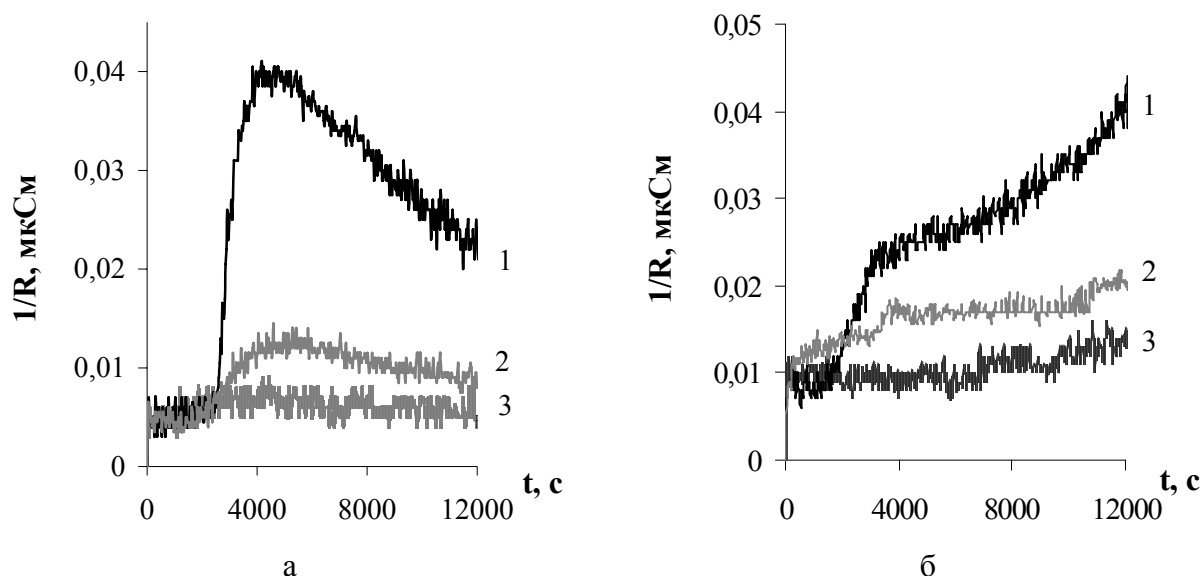


Рис. 5.18. Изменение электропроводности межфазных образований во времени при наложении на систему механических колебаний резонансной частоты.

Водная фаза: 0,05 М раствор ErCl_3 (а) или PrCl_3 (б); рН 5,3.

Органическая фаза: 0,05 М (1), 0,03 М (2) или 0,01 М (3) раствор Д2ЭГФК в гептане.

Изменение электропроводности межфазных образований в поле механических колебаний обусловлено рядом причин. Амплитуда движений вибрирующего элемента невелика, а, следовательно, дополнительно подводимой в ДМС энергии оказывается недостаточно для захвата водного раствора соли РЗЭ. Перемешивание органической фазы, осуществляемое ребрами вибратора, приводит к увеличению скорости растворения ди-(2-этилгексил)фосфата Ln(III) . Данные процессы обуславливают более низкую электропроводность переходной области в поле механических колебаний резонансной частоты. Наличие вблизи вибратора области, свободной от межфазных образований, приводит к дополнительному проникновению водной фазы и повышению электропроводности межфазных образований. Изменение степени сольватации межфазных образований в поле механических колебаний также является причиной изменения их электропроводности.

На величину временного диапазона областей влияние оказывают начальные условия проведения процесса экстракции РЗЭ, т.е. параметры, определяющие интенсивность СПК и скорость структурообразования в ДМС.

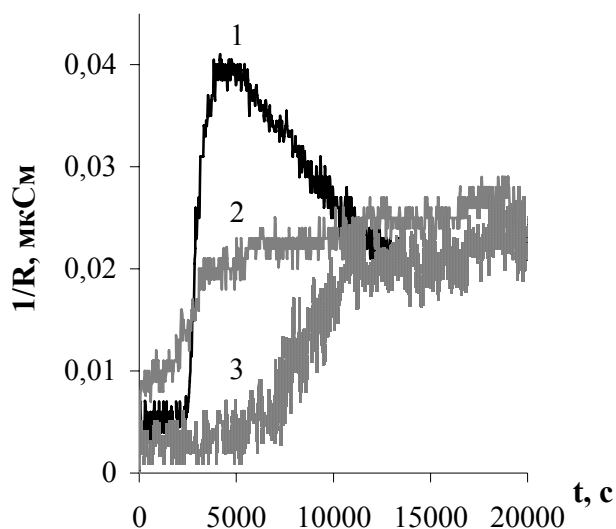


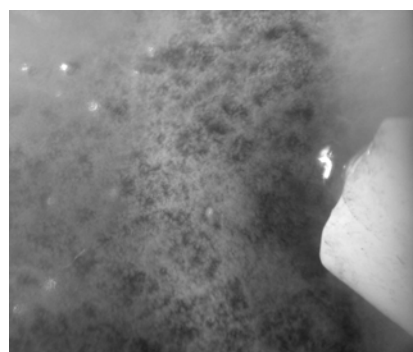
Рис. 5.19. Изменение электропроводности межфазных образований во времени при наложении на систему механических колебаний резонансной частоты.

Водная фаза: 0,05 М раствор EtCl_3 ; pH 5,3. Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (1), толуоле (2) или тетрахлорметане (3).

Исследования в области нанотехнологии показали, что даже путем незначительного воздействия на систему можно управлять явлениями самоорганизации и самосборки [273, 335, 339]. Локальный подвод механической энергии в ДМС приводит к созданию в системе более упорядоченной конденсационной структуры (рис. 5.20).



без колебаний



с колебаниями

Рис. 5.20. Фотографические изображения фрагмента межфазной области.

Система: 0,05 М водный раствор EtCl_3 ; pH 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

Следует заметить, что примерно через $12 \cdot 10^3$ с зависимости электропроводности межфазных образований от времени выходят на неизменное состояние, что указывает на завершенность процесса формирования ДМС (рис. 5.20).

Таким образом, межфазные образования, самопроизвольно возникающие в межфазном слое экстракционной системы, имеют изменяющиеся во времени электрические свойства. Различие в электропроводностях межфазных образований наблюдаемых при наложении на систему механических колебаний и их отсутствии обусловлено неодинаковым изменением толщины визуально наблюдаемой области ДМС и различным смещением границы раздела водный раствор / ДМС.

5.4. Состояние динамического межфазного слоя экстракционной системы и коэффициент затухания поверхностных волн

Формирующиеся при экстракции РЗЭ растворами ДЭГФК межфазные образования способны накапливаться в межфазной области, а, следовательно, изменять характеристики поверхностных волн. Основной величиной, с помощью которой можно проследить за процессом распространения волн на межфазной границе, является коэффициент затухания [337 - 339]. Увеличение интенсивности волнообразования на межфазной поверхности (снижение коэффициента затухания) может увеличить скорость массопереноса гетерогенного процесса. Следует заметить, что чем выше коэффициент затухания, тем ниже волнообразование на межфазной поверхности, т.е. больше энергии необходимо подводить к переходной области для повышения скорости процесса экстракции.

Сначала рассмотрим результаты исследований в системах, состоящих из чистых жидкостей. В табл. 5.3 представлены свойства жидкостей [324] и коэффициенты затухания поверхностных волн на частоте 7,4 кГц при 20⁰С. Поскольку частота высока, а длина волны мала, то можно считать, что преобладающими в процессах релаксации являются силы поверхностного натяжения и вязкого течения [312, 332]. Действительно, в системах, где нижняя фаза водная, коэффициент затухания снижается с увеличением поверхностного натяжения и уменьшением вязкости (табл. 5.3).

Введение в систему гептан-вода ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, обладающей поверхностно-активными свойствами, приводит к увеличению

коэффициента затухания, определяемому через 30 мин от момента контакта органической фазы, содержащей Д2ЭГФК с заданной концентрацией, и воды. При концентрации Д2ЭГФК в органической фазе от 0,001 до 0,01 М наблюдается увеличение коэффициента затухания, а при дальнейшем увеличении концентрации Д2ЭГФК коэффициент затухания не изменяется (рис. 5.21).

Таблица 5.3.

Свойства жидкостей и коэффициент затухания

Система	Вязкость жидкостей, мПа·с		Плотность жидкостей, кг/м ³		Межфазное натяжение, мДж/м ²	Коэффициент затухания, см ⁻¹
	верхней	нижней	верхней	нижней		
бензол/вода	0,652	1,002	879,0	998,5	43,87	0,49
толуол/вода	0,584	1,002	867,0	998,5	44,22	0,42
вода/хлороформ	1,002	0,570	998,5	1,489	45,61	0,54
вода/тетрахлорметан	1,002	0,969	998,5	1,594	47,07	0,53
гептан/вода	0,418	1,002	683,3	998,5	51,89	0,36
гексан/вода	0,314	1,002	659,5	998,5	54,33	0,33

При изменении концентрации Д2ЭГФК в органической фазе от 0,001 до 0,01 М наблюдается увеличение коэффициента затухания, а при дальнейшем увеличении концентрации Д2ЭГФК коэффициент затухания не изменяется (рис. 5.21). Это связано с тем, что при концентрации 0,01 М адсорбирующаяся Д2ЭГФК заполняет межфазную поверхность и дальнейшее накопление не происходит, а, следовательно, не изменяется и межфазное натяжение. Полученные данные согласуются с результатами работы [38], в которой межфазное натяжение определено независимым методом.

Замена воды на водный раствор хлорида редкоземельного элемента в системе вода – Д2ЭГФК – гептан дополнительно усложняет физическую кар-

тину, так как в ДМС протекает химическая реакция с образованием ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида (обладающего некоторой поверхностной активностью) не растворимого ни в водной, ни в органической фазах и накапливающегося в межфазном слое (раздел 3.2).

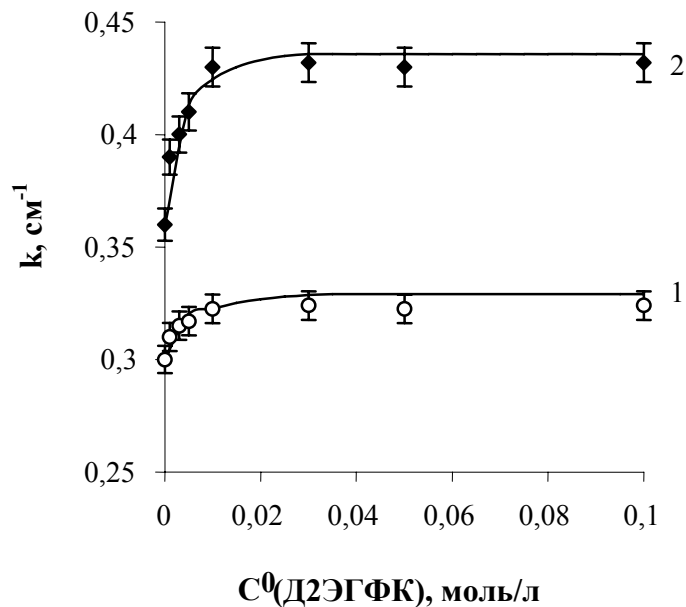


Рис. 5.21. Влияние начальной концентрации Д2ЭГФК на коэффициент затухания поверхностных волн в системе гептан, Д2ЭГФК – вода на частоте 5,0 кГц (1) и 7,4 кГц (2).

Кроме того, в момент приведения двух жидких фаз в контакт в системе развивается интенсивная спонтанная поверхностная конвекция, которая не позволяет вначале ди-(2-этилгексил)фосфату лантаноида накапливаться в межфазном слое. Поэтому в течение первых 10-15 мин от момента контакта фаз коэффициент затухания практически не изменяется. Однако с течением времени интенсивность СПК снижается вследствие уменьшения градиентов концентраций и накопления ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида в межфазном слое. Коэффициент затухания в этот период времени увеличивается и спустя 45 мин от начала опыта при извлечении Pr(III) и через 35 мин при извлечении Er(III) не изменяется. Следовательно, можно считать, что к данному времени формирование структуры в ДМС завершается. Дальнейшие процессы, протекающие в ДМС (полимеризация, изменение структуры), не влияют заметным образом на коэффициент затухания (рис. 5.22).

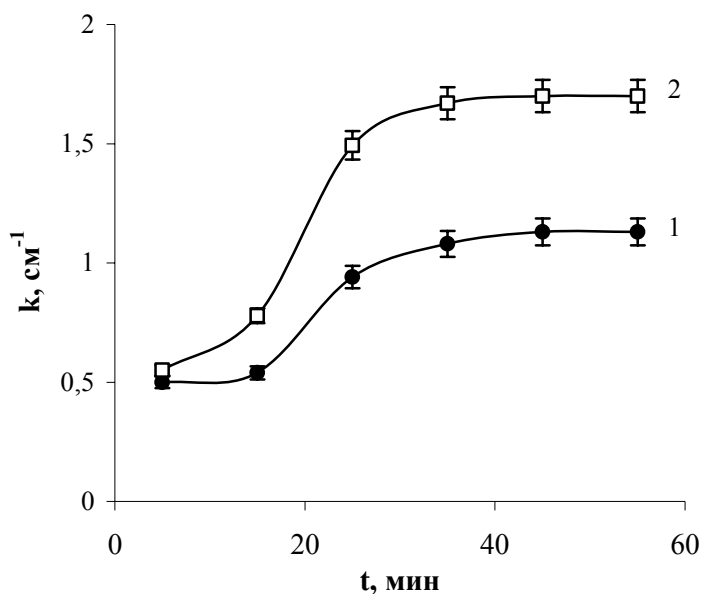


Рис. 5.22. Зависимость коэффициента затухания от времени в системе 0,1 М водный раствор хлорида PrCl₃ (1) или ErCl₃ (2); рН 5,3 – 0,05 М Д2ЭГФК в гептане. Частота генерируемых колебаний 5,0 кГц.

Более высокие значения коэффициента затухания, наблюдаемые при экстракции Er(III) по сравнению с экстракцией Pr(III), указывают на различие в свойствах формирующегося межфазного слоя. Действительно, в случае экстракции Pr(III) в межфазном слое образуется гель, а в случае экстракции Er(III) межфазные образования имеют квазикристаллические свойства и являются более плотными, что отмечается и авторами работ [185, 187].

Повышение начальной концентрации Ln(III) приводит к увеличению коэффициента затухания (рис. 5.23), особенно заметное при концентрациях РЗЭ выше 0,03 М. При невысокой концентрации Ln(III) значительная часть частиц ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, находящихся вдали от межфазной границы, не удерживается и седиментирует, ди-(2-этилгексил)фосфат лантаноида не накапливается на межфазной поверхности и коэффициент затухания близок к величине для системы гептан/вода.

В ряду исследуемых растворителей в области высоких концентраций извлекаемого элемента наибольшие коэффициенты затухания имеют место в случае использования гептана в качестве растворителя. В данном растворителе скорость формирования структуры в ДМС высока, и, как следствие, мак-

симальна вязкость органической фазы. В области низких концентраций РЗЭ, когда скорость формирования структуры в ДМС низкая и определяется интенсивностью СПК (градиентами межфазного натяжения), минимальные коэффициенты затухания имеют место при использовании гептана в качестве растворителя.

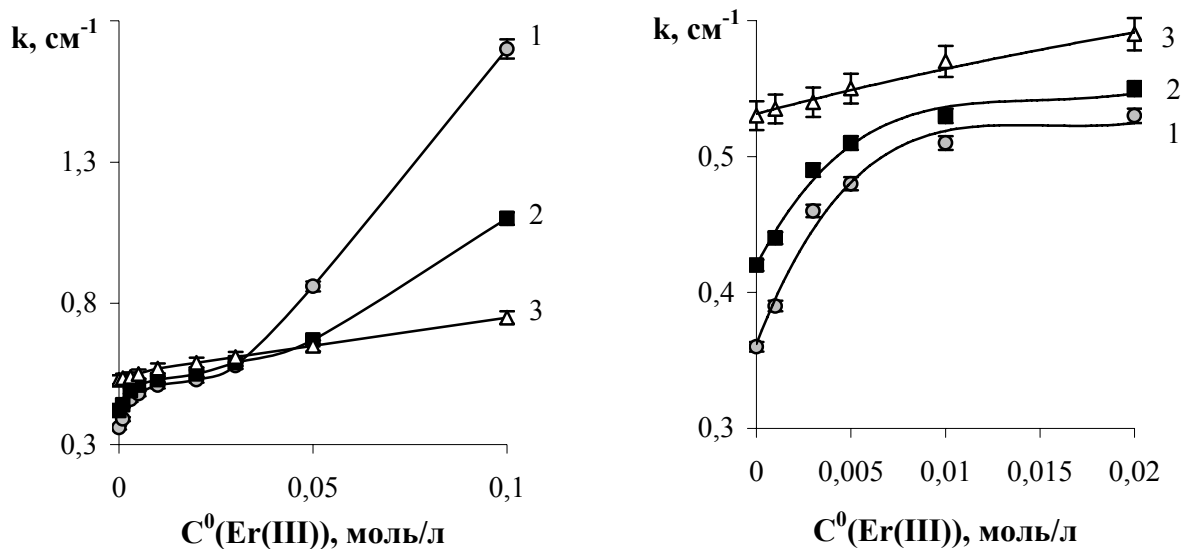


Рис. 5.23. Влияние начальной концентрации Er(III) на коэффициент затухания поверхностных волн в системе водный раствор ErCl_3 ($\text{pH} = 5.3$) – 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (1), толуоле (2) и тетрахлорметане (3). Частота генерируемых колебаний 5,0 кГц. Время от момента контакта фаз 30 мин.

Таким образом, на основании выполненных измерений коэффициента затухания поверхностных волн в системах из двух несмешивающихся жидкостей можно судить о состоянии ДМС. Величина коэффициента затухания в экстракционных системах с РЗЭ и ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой выше, чем для границ чистых жидкостей, что указывает на заполненность межфазной поверхности частицами экстрагируемого элемента и экстракционного реагента. Изменения коэффициента затухания во времени позволяют определить временные диапазоны, когда состояние ДМС подвержено наиболее сильным изменениям, вызванным протеканием процессов адсорбции, спонтанной поверхностной конвекции, структурообразования, седиментации, накопления РЗЭ в межфазном слое.

5.5. Массоперенос растворителя через формирующийся межфазный слой

Микроскопические наблюдения за межфазной границей показывают, что в ходе процесса экстракции наступает такое состояние, когда неоднородный межфазный слой охватывает почти всю поверхность, но, ввиду незавершенности экстракции, одновременного протекания противоположно направленных процессов формирования и разрушения ее фрагментов, в различных точках поверхности происходят разрывы. В местах разрыва обновляется контактирование фаз, содержащих извлекаемый элемент в водной и экстрагент в органической фазе, протекают процессы, вновь ведущие к образованию межфазной пленки и “заращению” возникшего разрыва. Надо заметить, что развивающаяся СПК способствует формированию пространственно–временных диссипативных структур.

Распределение между фазами растворителя будет протекать до тех пор, пока в системе не установится термодинамическое равновесие. Поэтому процесс переноса растворителя будет происходить и через обновленную поверхность в момент разрыва межфазного слоя.

Пусть число центров на элементе межфазного слоя, способных к разрыву, в некоторый момент времени, принимаемый нами за начало отчета ($t = 0$), n_0 . В результате растворения входящей в состав пленки соли извлекаемого элемента с экстрагентом, ввиду ее дальнейшего взаимодействия с молекулами экстрагента, приводящего к образованию растворимого сольвата, возникновения и развития СПК, эти центры активизируются, т.е. происходит локальный разрыв пленки. Скорость активизации центров пропорциональна (коэффициент пропорциональности обозначим k_1) числу оставшихся способных к разрыву мест. Скорость исчезновения активных центров пропорциональна числу активных центров в данный момент времени с константой скорости k_2 . Формально процесс появления разрывов в межфазной пленке и их исчезновение в результате вновь образующихся фрагментов описывается схемой двух последовательных реакций. В общем случае, т.е. когда констан-

ты скоростей не равны, скорость изменения числа активных центров будет описываться выражением

$$dn/dt = (n_0 k_1 / (k_2 - k_1)) \cdot [k_2 \cdot e^{-k_2 t} - k_1 \cdot e^{-k_1 t}]$$

В частном случае, когда $k_1 = k_2 = k$,

$$dn/dt = n_0 k e^{-kt} (1 - kt)$$

Обозначим скорость переноса растворителя для отдельного активного центра $V(t)$ и будем определять ее как количество растворителя, переносимое через единицу межфазной поверхности за единицу времени. Полагая для простоты, что процесс переноса растворителя протекает по “физическому” механизму, перенос осуществляется нестационарной молекулярной диффузией и описывается следующим уравнением:

$$V'(t) = \frac{(C_1^0 - mC_2^0)}{1 + mr} \sqrt{\frac{D_1}{\pi t}}$$

где C_1^0 , D_1 и C_2^0 , D_2 – концентрация и коэффициент диффузии в отдающей и принимающей фазах в момент времени принимаемый за начало отсчета, m – локальный коэффициент распределения (const), $r = (D_1/D_2)^{1/2}$.

Допущения о переносе массы молекулярной диффузией, ввиду малого времени контакта фаз, вполне оправдано. Такое допущение использовано в известных моделях массопередачи Хигби и Данквертса [119, 313, 314].

Считая, что активные центры подобны и существуют примерно одинаковое время, определим скорость переноса растворителя в расчете на единицу межфазной поверхности выражением

$$V = \int_0^t V'(t) \frac{dn}{dt} dt$$

Как и следовало ожидать, зависимость скорости от времени имеет вид кривой с максимумом. Расчеты показывают, что основное влияние оказывает константа скорости k . При увеличении k точка экстремума смещается в область меньших времен, а максимум на зависимости становится более выраженным (рис. 5.24).

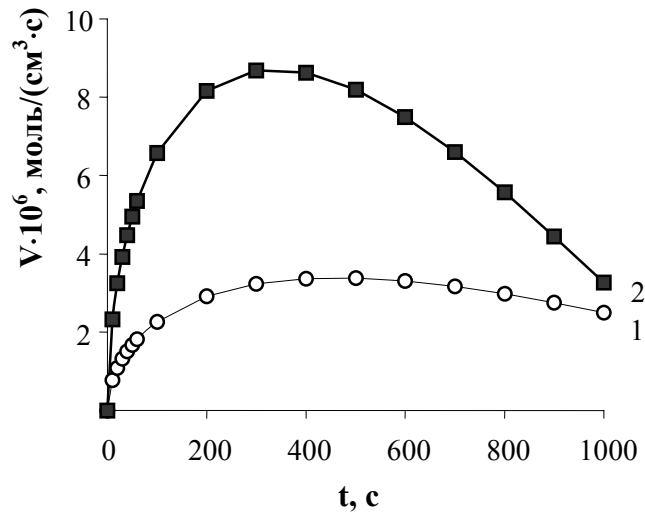


Рис. 5.24. Зависимость скорости от времени. Расчет при $D_1^0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_2^0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $C_1^0 = 0,1 \text{ моль}/\text{см}^3$, $C_2^0 = 0,01 \text{ моль}/\text{см}^3$, $m = 0.025$, $n_0 = 10$, $k_2 = 10^{-4}$, $k_1 = 10^{-4}$ (1) или $k_1 = 3 \cdot 10^{-4}$ (2).

Модель применима при условиях, когда реализуется вышеописанный механизм, т.е. до тех пор, пока в межфазном слое возникают разрывы. Поэтому появление при расчетах отрицательных значений скорости (это возможно при больших значениях t , когда $kt > 1$) указывает на достижимость предела области применимости данной модели.

Если распределение растворителя не отвечает “физическому” механизму и возникает необходимость учета химических взаимодействий, то это можно легко учесть, изменив соответствующим образом выражение для скорости переноса растворителя для отдельного активного центра.

Таким образом, при экстракции РЗЭ растворами ДЭГФК толщина и электропроводность формирующегося динамического межфазного слоя изменяется во времени. По временным и концентрационным зависимостям коэффициента затухания поверхностных волн можно проследить за наиболее сильными изменениями в структуре ДМС. Кроме рассмотренных свойств, ДМС обладает еще одним – способностью резонировать (раздел 3.3.1). Знание свойств ДМС полезно как для лучшего понимания природы межфазных явлений, протекающих в гетерогенных жидкостных системах, повышения

скорости массопереноса РЗЭ, совершенствования методов разделения редкоземельных элементов.

Следует заметить, что переходный слой системы жидкость-жидкость все чаще используется как «микрореактор» для синтеза наноразмерных частиц и знания микропроцессов весьма полезны для управления этим микрореактором. Развитие нанотехнологии показало, что межфазный слой – это ассемблер, возможности которого для синтеза структур с заданными свойствами велики. Изменение свойств межфазных образований при наложении на систему механических колебаний резонансной частоты указывает на возможность применения данного метода как инструмента управления процессом самосборки. Несмотря на то, что акустическое поле применяется для структурирования растворов [348 - 350], его использование для управления самосборкой является новым подходом [336, 351].

Целесообразность исследования влияния механических колебаний на свойства синтезируемого в ДМС вещества обусловлена следующим:

1. возможностью повышения процесса самосборки вследствие увеличения подвижности частиц, вероятности их дробления и синтеза нового материала более плотной упаковки;
2. возможностью перестраивать частоту колебаний и интенсивность вибрационного воздействия с целью оптимизации режима воздействия и получения материалов с заданными свойствами;
3. создание стоячей волны – периодическое поле давления может позволить разбить ансамбль на группы с обедненным и обогащенным количеством частиц;
4. можно реализовать направленный транспорт – перемещать частицы из одной области образца в другую;
5. самосборкой можно управлять, варьируя свойства растворителя (вязкость, плотность и поверхностное натяжение), что объясняется изменением доли кристалличности формируемых структур.

5.6. Физико-химические свойства межфазных образований, формирующихся при экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК

5.6.1. Различие в видах материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида

В разделе 5.1 было замечено, что в структуре динамических межфазных слоев, формирующихся при экстракции РЗЭ иттриевой и цериевой подгрупп растворами Д2ЭГФК, наблюдаются различия. На основании замеченных особенностей формирующихся ДМС были проведены исследования по изучению структуры и состава материала межфазных образований, извлеченных из переходной области, методами ИК – спектроскопии, зондовой микроскопии и рентгенофазового анализа.

Поскольку образующаяся лантаноидная соль ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты имеет хорошую адгезионную способность, ее извлечение возможно разными способами. Один из них состоит в применении проволоки (иглы) из коррозионно-стойкого материала (благородные металлы, нержавеющая сталь и т.п.), или проволоки, завершающейся кольцеобразным завитком, повернутым так, чтобы площадь кольца была нормально расположена по отношению к остальной части проволоки, имеющей длину, достаточную для размещения кольцеобразного завитка на межфазной поверхности так, чтобы кольцо соприкасалось с межфазной поверхностью.

После извлечения межфазной взвеси – лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, межфазная поверхность обновляется, вновь происходит образование межфазной взвеси – лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты и ее можно извлекать многократно, т.е. до тех пор, пока в системе имеются реагенты, образующие лантаноидную соль ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты.

Фотографические изображения фрагментов материала межфазных образований, взятых из переходной области системы $\text{LnCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{Д2ЭГФК} - \text{гептан}$, представлены на рис. 5.25.



а



б

Рис. 5.25. Фотографические изображения межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата эрбия (а) и ди-(2-этилгексил)фосфата празеодима (б).

По внешнему виду это твердообразный материал, не обладающий высокой механической прочностью. Межфазные образования на основе Er(III) имеют едва заметный бледно розоватый оттенок, а в системе с Pr(III) – бледно зеленоватый оттенок.

На рис. 5.26 и 5.27 представлены дифрактограммы материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноида. Структура материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида является неоднородной, прослеживаются участки с аморфной и конденсационной структурой, на что указывают и результаты рентгенофазового анализа образцов.

Для конденсационной структуры установлено, что ди-(2-этилгексил)фосфаты лантаноидов изоструктурны и образуют кристаллическую решетку гексагональной сингонии. Для ди-(2-этилгексил)фосфата эрбия $a = 1,25$ нм, $c = 0,85$ нм, $z = 2$ и для ди-(2-этилгексил)фосфата празеодима $a = 1,5$ нм, $c = 1,05$ нм, $z = 2$. Основой конденсационной структуры являются линейные полимеры, в которых грани связаны между собой мостиковыми связями $Ln-(O-P-O)_3 - Ln$.

Полимерные цепи расположены параллельно друг другу вдоль оси «с» элементарной ячейки. Расстояние между соседними одинаково ориентированными радикалами составляет «с» нм. Между двумя такими радикалами раз-

мещается третий радикал, принадлежащей соседней цепи. Этот механизм лежит в основе образования гексагональной решетки. Каждая цепь окружена шестью соседними цепями на расстоянии «а» нм образуя каркас из полимеров. Полученные данные согласуются с результатами работы [340].

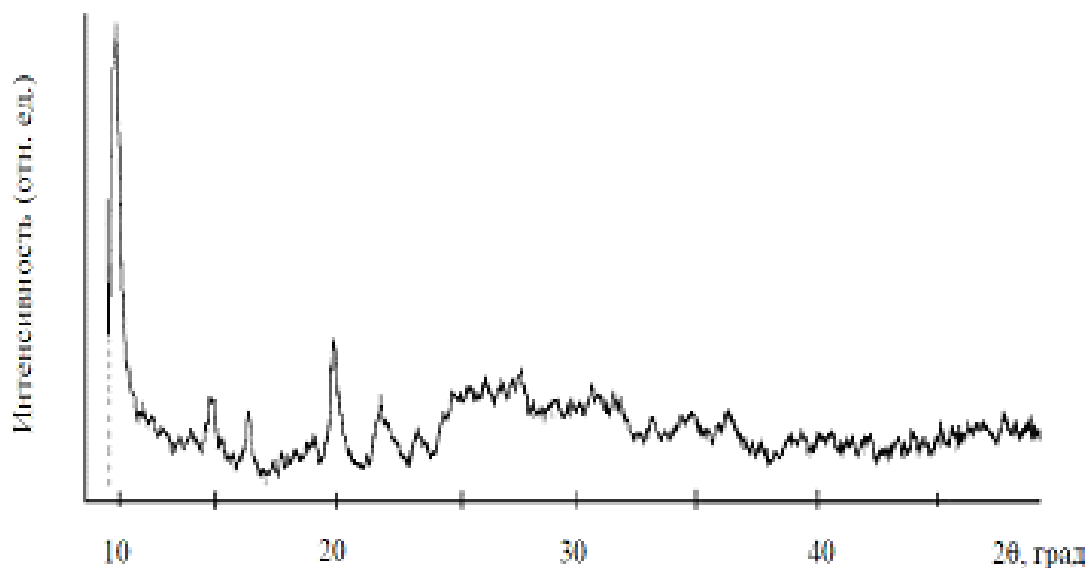


Рис. 5.26. Дифрактограмма материала межфазных образований.

Система 0,1 М водный раствор хлорида празеодима / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

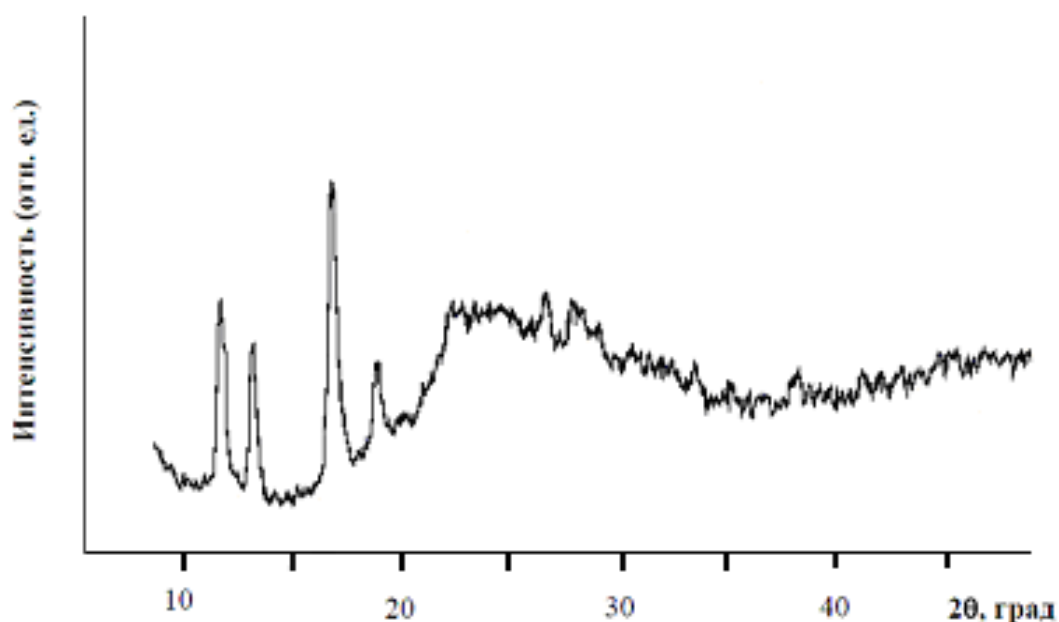


Рис. 5.27. Дифрактограмма материала межфазных образований.

Система 0,1 М водный раствор хлорида эрбия / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

В работах [340 - 342] на основе спектров люминисценции установлено, что ди-(2-этилгексил)фосфат неодима соответствует октаэдрической симметрии координационной связи.

Наличие полимеров в материале межфазных образований было подтверждено на основании ИК-спектров (рис. 5.28 – 5.30), в которых наблюдаются полосы с частотами 1180 и 1090 см^{-1} , относящиеся соответственно к колебаниям $\nu_{\text{as}}(\text{PO})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{PO})$ мостиковых алкилфосфатных групп в линейных полимерах.

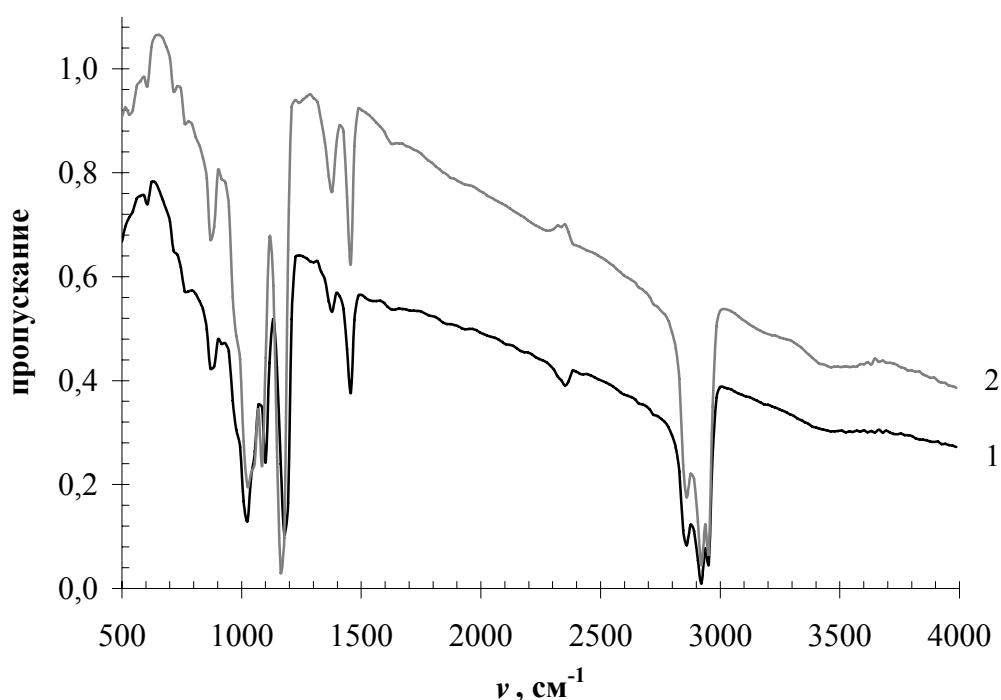
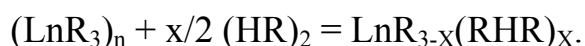


Рис. 5.28. ИК-спектр материала межфазного образования.

Система 0,1 М раствор ErCl_3 (1) или NdCl_3 (2) / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

Полоса 1200 см^{-1} принадлежит колебаниям PO-группы в хелатном бианионе $(\text{RHR})^-$, а полоса 1030 см^{-1} – деформационных колебаниям POH- групп в этой же группировке. Появление полос обусловлено сольватацией полимера $(\text{LnR}_3)_n$ молекулами Д2ЭГФК (HR) по реакции внедрения



Полосы поглощения 3400 и 1620 см^{-1} могут указывать наличие свободной или слабосвязанной воды.

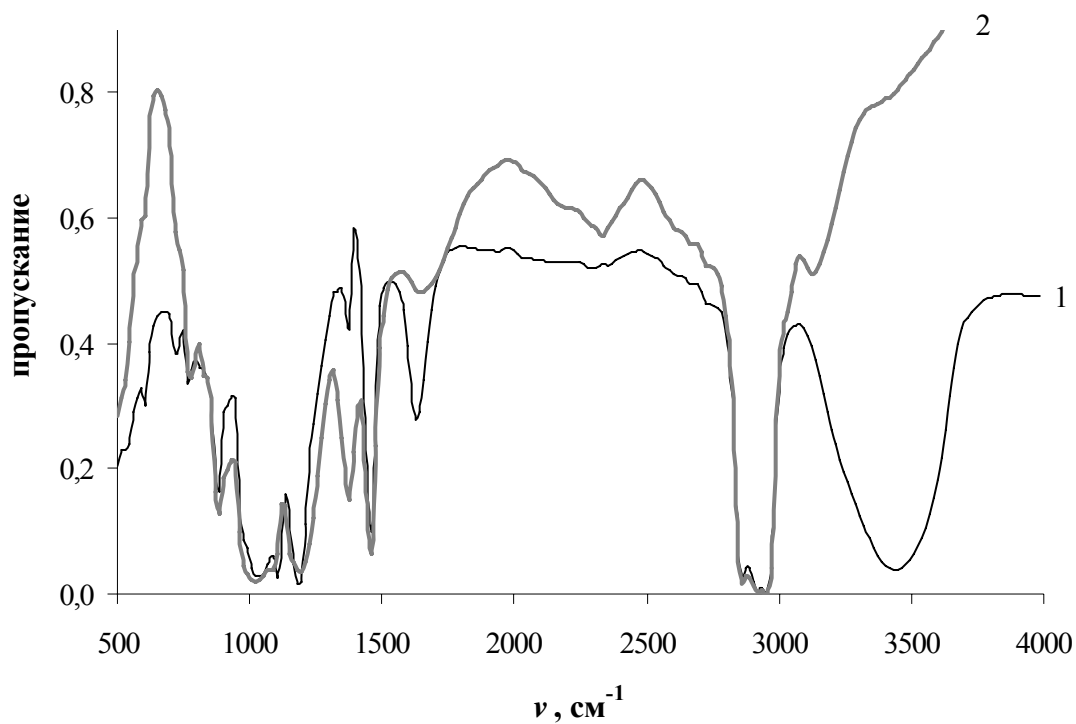


Рис. 5.29. ИК-спектр материала межфазного образования.

Система 0,1 М раствор ErCl_3 (1) или NdCl_3 (2) / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в толуоле.

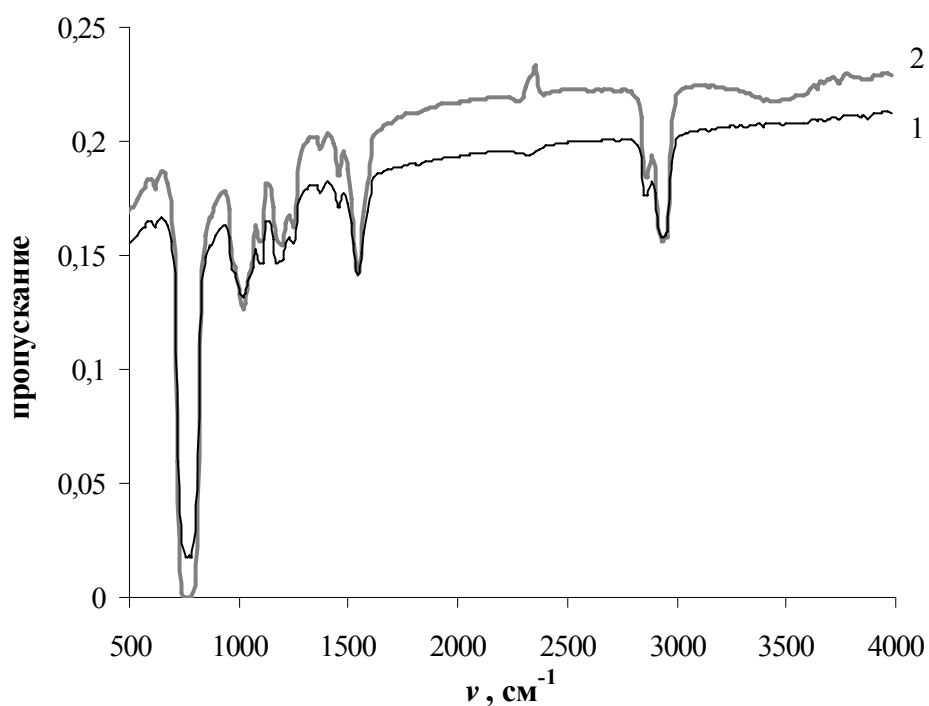


Рис. 5.30. ИК-спектр материала межфазного образования. Система 0,1 М раствор ErCl_3 (1) или NdCl_3 (2) / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в тетрахлорметане.

Рельефы поверхностей материала межфазных образования на основе РЗЭ иттриевой и цериевой подгрупп (в случае гептана в качестве разбавителя Д2ЭГФК) различны (рис. 5.31). Если в случае элементов иттриевой подгруппы наблюдаются участки квазикристаллической структуры (рис. 5.31а), то в случае систем с элементами цериевой подгруппы такие участки не наблюдаются, а материал представляется в виде вязкоэластичного геля (рис. 5.31б).

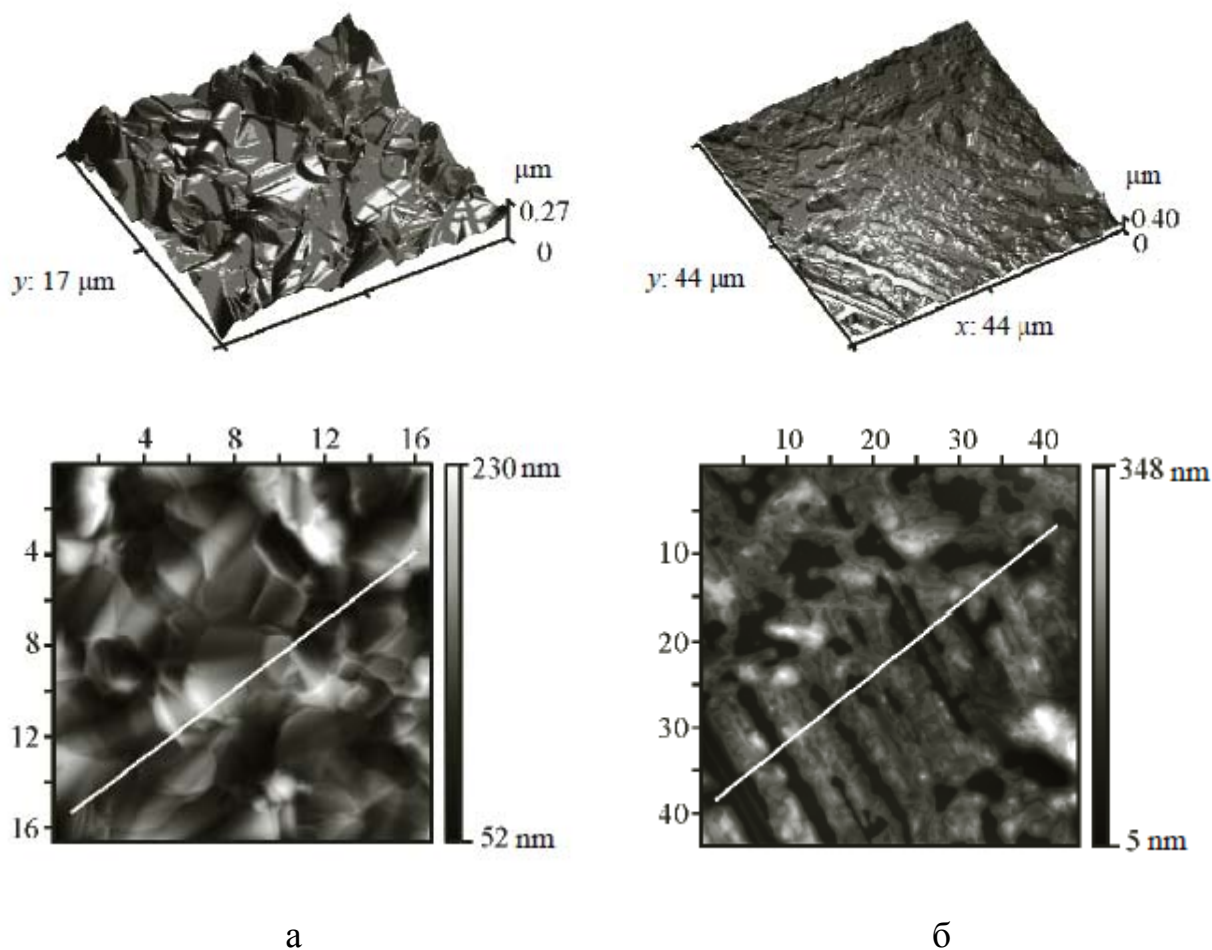
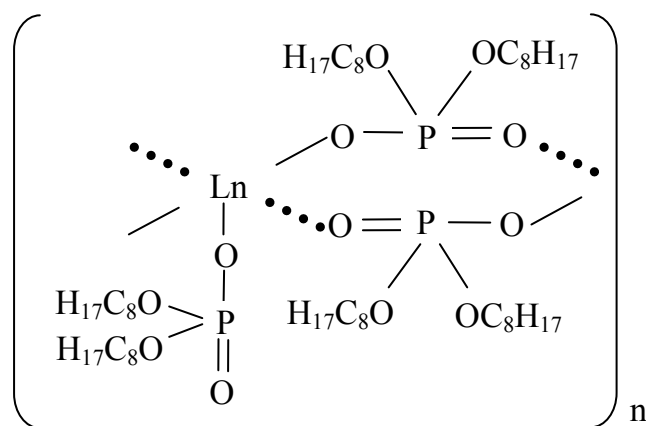


Рис. 5.31. Рельеф поверхности материала межфазного образования, перенесенного на стеклянную пластину, взятого из межфазного слоя для системы с Er(III) (а) и Pr(III) (б).

Образование конденсационной структуры при экстракции РЗЭ иттриевой подгруппы обусловлено протеканием процесса полимеризации ввиду «сшивания» молекул ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида через РЗЭ, что позволяет предположить следующую структуру материала межфазных образований.



Наложение на систему механических колебаний резонансной частоты приводит к уменьшению параметров «а» и «с», что указывает на образование более плотной структуры (рис. 5.32 и рис. 5.33). Соотношение конденсационной структуры к аморфной увеличивается. Тип кристаллической решетки не изменяется.

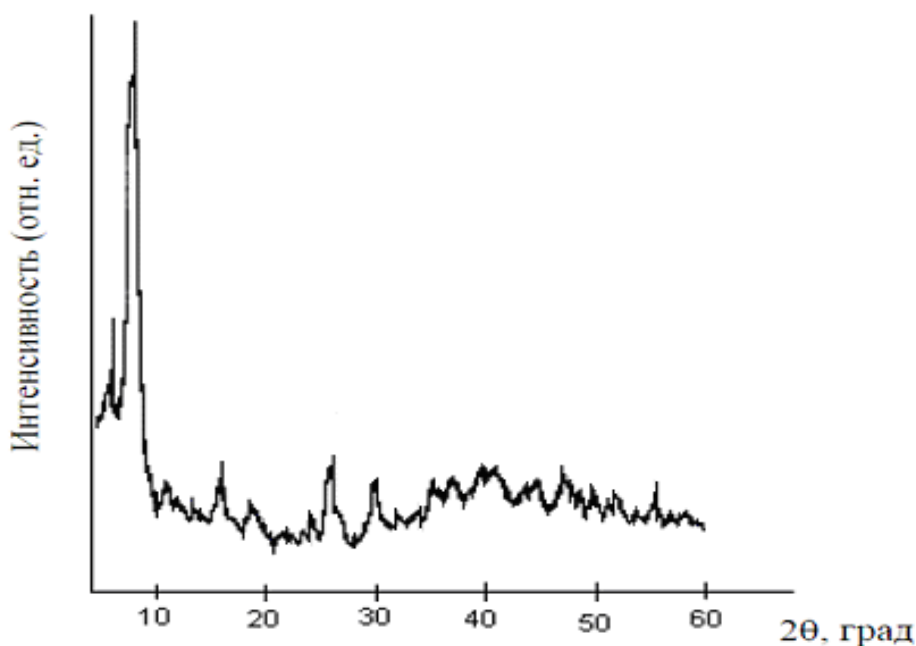


Рис. 5.32. Дифрактограмма материала межфазных образований синтезируемых в поле механических колебаний. Система 0,1 М хлорид празеодима / 0,05 М Д2ЭГФК в гептане.

Особенность влияния способа синтеза и внешних воздействий на параметры кристаллической решетки ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов была замечена в работе [340] и обусловлена, по-мнению авторов, паракристаллической природой.

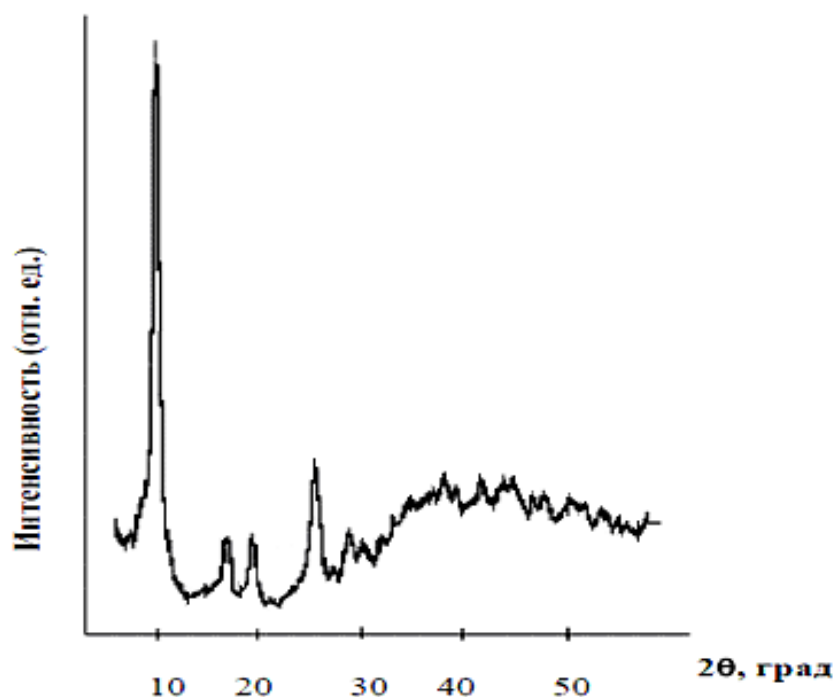


Рис. 5.33. Дифрактограмма материала межфазных образований синтезируемых в поле механических колебаний. Система 0,1 М хлорид эрбия/ 0,05 М Д2ЭГФК в гептане.

ИК-спектры материала межфазных образований, синтезируемых в поле механических колебаний и в их отсутствие (рис. 5.34), совпадают, что указывает на неизменность состава материала.

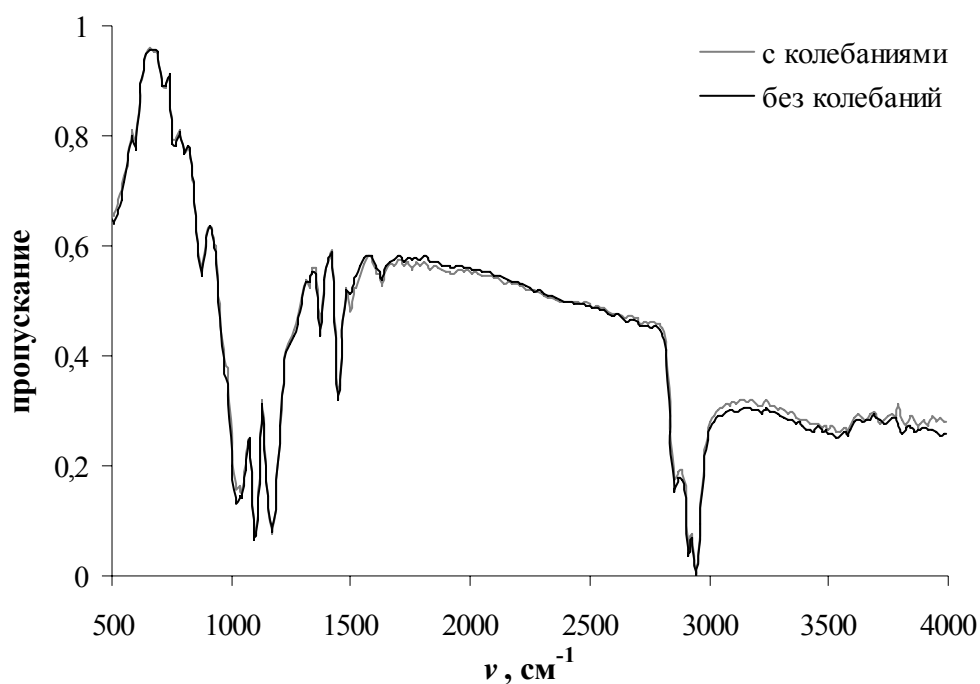
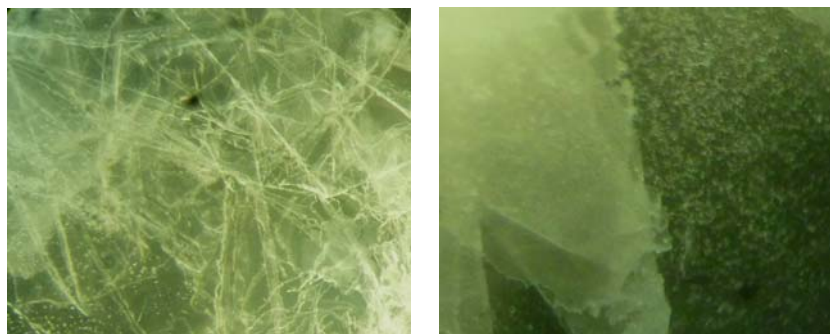


Рис. 5.34. ИК-спектр материала межфазного образования. Система 0,1 М раствор Yb(III) pH 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

Фотографические изображения материала межфазных образований в отсутствие колебательного воздействия имеют волокнистую структуру (рис. 5.35а). Получение материала лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты безволокнутой структуры достигается путем колебательно-го воздействия на межфазный слой системы водный раствор хорошо растворимой соли лантаноида – раствор ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в органическом разбавителе (рис. 5.35б).



без колебаний (а)

с колебаниями (б)

Рис. 5.35. Фотографические изображения материала неодимовой соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, перенесенной на стеклянную пластинку

Под воздействием энергии механических колебаний разрушаются первичные контакты между частицами лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, которые сразу же возникают ввиду термодинамической неустойчивости дисперсной системы. Однако энергия механических колебаний, подводимых к системе, недостаточно велика, чтобы воспрепятствовать слипанию более крупных частиц. Поэтому образуется материал лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты с большей плотностью (табл. 5.4), не имеющий волокнистой структуры. Содержание неодима в материале, полученном при наличии механических колебаний, составляет 3,4 %, а, в их отсутствии, 1,9 %.

При большой амплитуде колебаний возможно нарушение сплошности межфазной поверхности и диспергирование. Поскольку «реактором» для получения лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты является межфазный слой, то разрыв межфазной поверхности приводит к «разбрасы-

ванию» частиц образующейся лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты по всей системе. При их попадании в органическую фазу будет происходить растворение вследствие их взаимодействия со свободной ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой и образованием кислой соли. При попадании в водную фазу, что менее вероятно как показывает опыт, будет происходить их медленная седиментация.

Таблица 5.4.

Влияние механических колебаний на плотность материала межфазных образований

РЗЭ	Разбавитель	Плотность, г/см ³	Плотность, при наложении колебательного воздействия, г/см ³
Pr(III)	гептан	2,03 ± 0,07	2,30 ± 0,10
	толуол	1,81 ± 0,05	2,10 ± 0,07
	тетрахлорметан	1,79 ± 0,07	1,82 ± 0,08
Ho(III)	гептан	3,24 ± 0,09	3,75 ± 0,10
	толуол	2,83 ± 0,09	3,10 ± 0,10
	тетрахлорметан	2,26 ± 0,08	2,39 ± 0,07
Yb(III)	гептан	3,74 ± 0,10	4,63 ± 0,20
	толуол	2,92 ± 0,10	3,57 ± 0,15
	тетрахлорметан	2,03 ± 0,07	2,68 ± 0,09

Таким образом, ди-(2-этилгексил)фосфат лантаноида, самопроизвольно формирующийся при экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК, представляет собой в основном среднюю соль лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты и имеет две координации атомов: аморфные границы (характеризующиеся разупорядоченным расположением атомов) и кристаллические границы (упорядоченных областей расстояние между которыми может изменяться от 0,5 до 2 нм). Локальный подвод механической энергии в ДМС влияет на процесс самосборки частиц, изменяя тем самым структуру материала межфазных образований, и, как следствие, их свойства. Поэтому рассмотрим более подробно некоторые свойства материала межфазных образо-

ваний на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида синтезируемого при наложении на систему механических колебаний резонансной частоты и в их отсутствие.

5.6.2. Смачивающая способность пленок из материала на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида

Анализ представленных в разделе 1.4 работ позволил предположить переменную смачивающую способность у синтезируемого в переходном слое экстракционной системы ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида.

Экстракция РЗЭ растворами Д2ЭГФК сопровождается образованием межфазных взвесей вследствие протекания химической реакции между катионом извлекаемого РЗЭ и экстракционным реагентом (Д2ЭГФК), фазовым разделением и структурообразованием. В зависимости от условий проведения процесса часть молекул ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида адсорбируется на границе раздела фаз, а другая часть, вследствие развития в системе СПК, увлекается движущейся жидкостью. Представленные в табл. 5.5 опытные данные показывают, что свойства материала межфазного образования непрерывно изменяются. С течением времени увеличивается содержание ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида и наблюдается повышение гидрофобности материала межфазного образования.

Из табл. 5.5 также видно, что при увеличении времени выдержки стеклянной пластинки в межфазной области гидрофобность материала межфазного образования возрастает. Особенно четко это проявляется при высоких временах, когда в системе образуется высокоэластичный гель. Аналогичные зависимости получены и для материала межфазного образования в системах с Yb(III), Pr(III) или Nd(III).

При 5 с контактировании стеклянной пластинки с ДМС краевой угол смачивания для РЗЭ цериевой подгруппы осциллирует во времени, что указывает на неоднородность нанесенного покрытия, обусловленное различной адгезионной способностью синтезируемого материала.

Таблица 5.5.

Накопление Er(III) в межфазном образовании и краевой угол смачивания материала межфазного образования, адгезированного на поверхности стеклянной пластинки.

Система: 0,1 М водный раствор соли ErCl₃ (pH 5,3) / 0,05 М Д2ЭГФК в гептане

Время от начала опыта, мин	Количество накопившегося Er(III) в межфазном образовании, ммоль	cosθ при времени (с) выдержки пластины в межфазной области		
		5	10	20
0	0	0,89	0,89	0,89
10	0,022	0,63	0,38	0,14
30	0,060	0,29	0,04	– 0,28
50	0,135	0,23	0,00	– 0,32
60	0,198	0,16	– 0,01	– 0,44

Влияние природы экстрагируемого элемента на краевой угол смачивания при 20 и 10-ти секундной выдержке стеклянной пластинки в системе представлено на рис. 5.36.

Первоначально пленка, нанесённая на поверхность стеклянной пластинки, является гидрофильной, однако с увеличением времени формирования структуры в ДМС она приобретает гидрофобные свойства, что обусловлено двумя причинами. С одной стороны, растворитель и образующаяся в результате реакции РЗЭ и Д2ЭГФК соль обладают гидрофобными свойствами. С другой стороны, в случае кристаллической структуры покрытия предотвращается проникновение капли воды к поверхности пластинки. По-видимому, в этом случае капля воды соприкасается только с самыми вершинами кристаллов, не достигая поверхности подложки. Сила прилипания воды обусловлена площадью поверхности взаимного контакта. Если бы поверхность была гладкой, без микрорельефа, то площадь контакта оказалась бы значительной и вода удерживалась бы достаточно прочно. Однако из-за кристаллов площадь контакта минимальна, капля воды не может растечься по поверхности подложки и стремится принять форму шара (рис. 5.37).

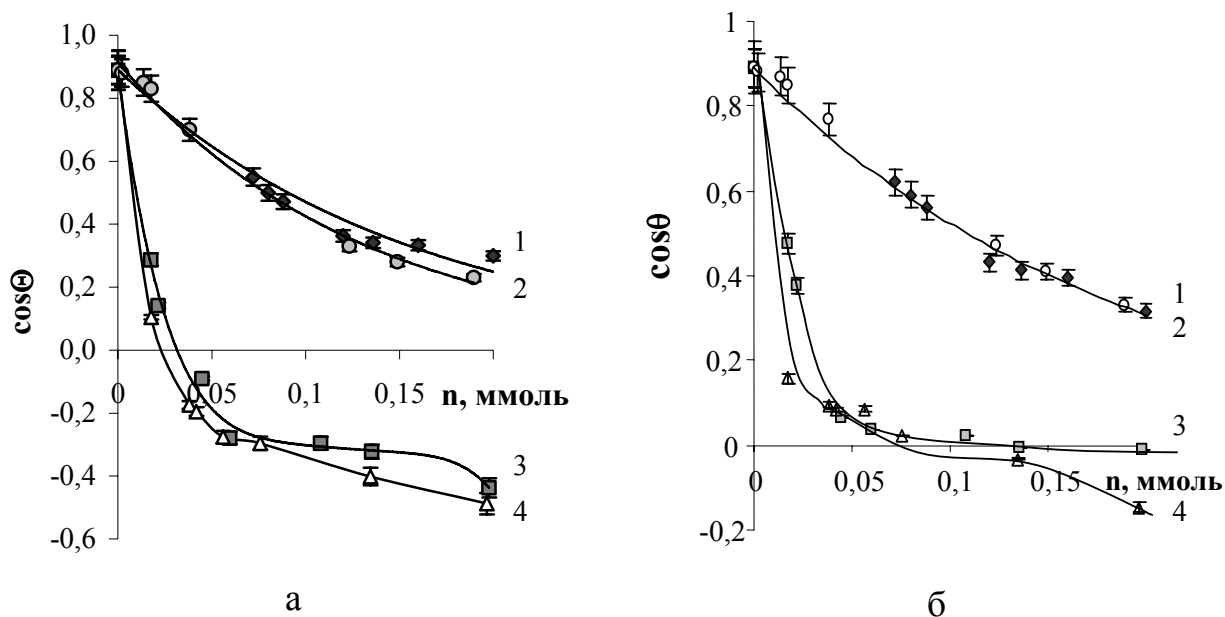


Рис. 5.36. Зависимость краевого угла смачивания материала межфазного образования, перенесенного на стеклянную пластинку от количества, накопившегося в межфазном слое РЗЭ. Система: 0,1 М водный раствор соли Pr(III) (1), Nd(III) (2), Er(III) (3), Yb(III) (4); рН 5,3 / 0,05 М Д2ЭГФК в гептане при времени контакта стеклянной пластинки с межфазной областью 20 с (а) и 10 с (б).

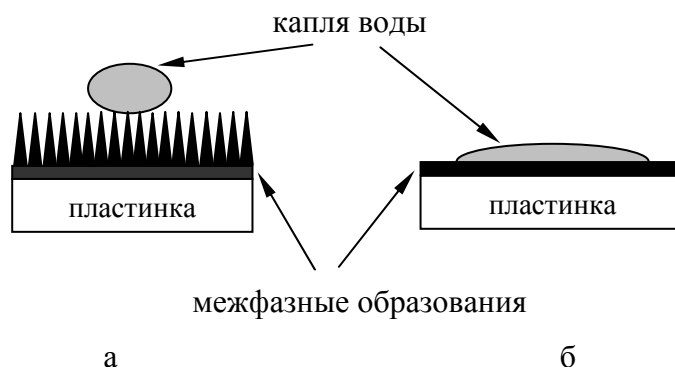


Рис. 5.37. Положение капли воды в случае кристаллической (а) и аморфной (б) структуры покрытия стеклянной пластинки.

При одинаковой степени накопления РЗЭ в межфазной области различие в краевых углах смачивания межфазного образования, перенесенного на стеклянную пластинку, в системах с РЗЭ иттриевой и цериевой подгрупп может быть объяснено различием их структуры. На повышение доли кристалличности в материале межфазных образований от времени указывают представленные рис. 5.38 фотографические изображения.

Увеличение интенсивности поглощения в ИК-спектрах фрагментов межфазных образований при 1180 см^{-1} и 1090 см^{-1} (рис. 5.39), которые относятся к колебаниям мостиковых алкилфосфатных групп в линейных полимерах, также является причиной проявления гидрофобных свойств извлеченного из переходного слоя материала.

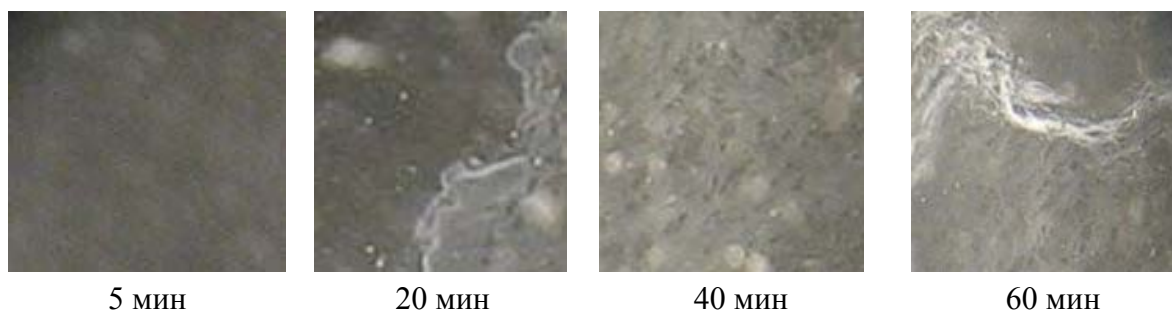


Рис. 5.38. Микроскопическое (увеличение 8,5 раз) изображение фрагмента пленки, нанесённой на поверхность стеклянной подложки, через указанное время после начала опыта. Система 0,1 М водный раствор ErCl_3 (рН 5,3) / 0,05 М Д2ЭГФК в гептане.

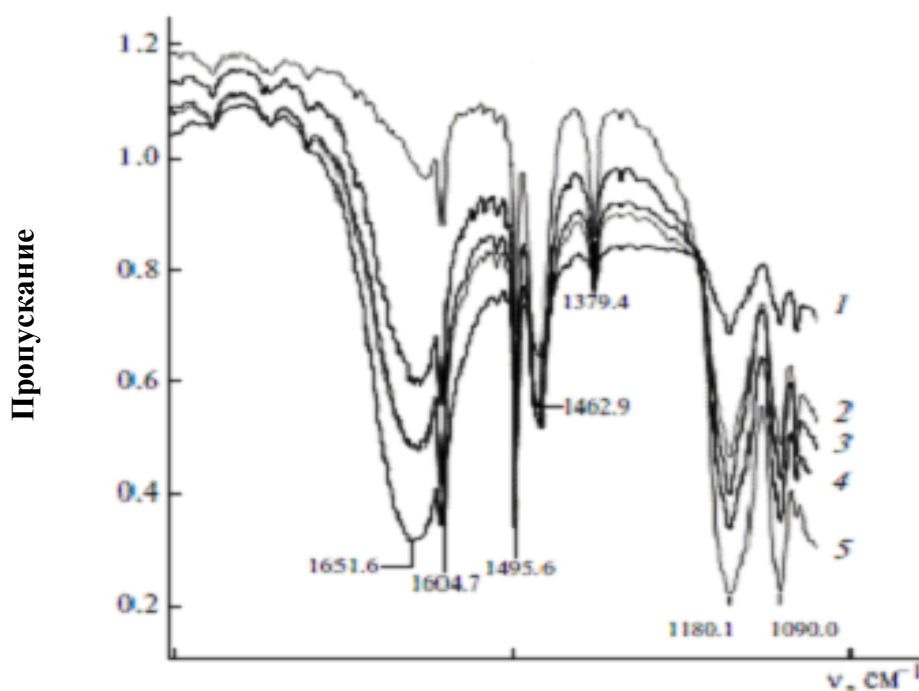


Рис. 5.39. Фрагменты ИК спектров образцов материала межфазных образований в системах водный раствор ErCl_3 (рН 5,3) / Д2ЭГФК – гептан, взятых из межфазной области при временах (мин) контакта фаз 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4) и 50 (5).

Изменение краевого угла смачивания может также указывать на формирование слоистой структуры. Последовательный цикл «погружение-извлечение» стеклянной пластинки через межфазную область позволяет получить

слои молекул ди-(2-этилгексил)фосфата Ln(III), ориентированных различным образом (рис. 5.40).

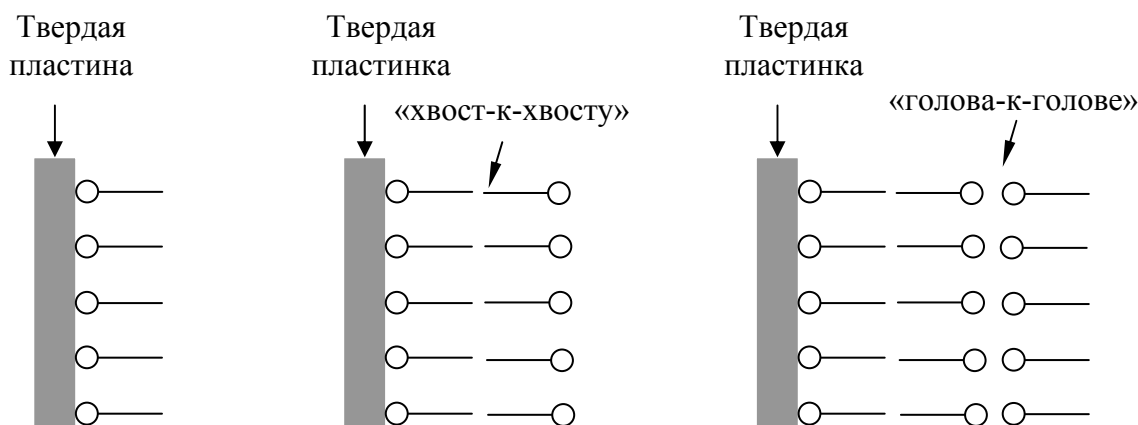


Рис. 5.40. Типы формируемых слоистых структур при переносе нескольких монослоев на гидрофильную стеклянную пластинку.

Полученные экспериментальные данные относятся к системам с гептаном в качестве растворителя. Если вместо гептана в качестве растворителя использовать толуол или тетрахлорметан, то материал межфазного образования во всем исследуемом диапазоне времен обладает гидрофильными свойствами (кривые 2, рис. 5.41), также с течением времени гидрофобилизируясь.

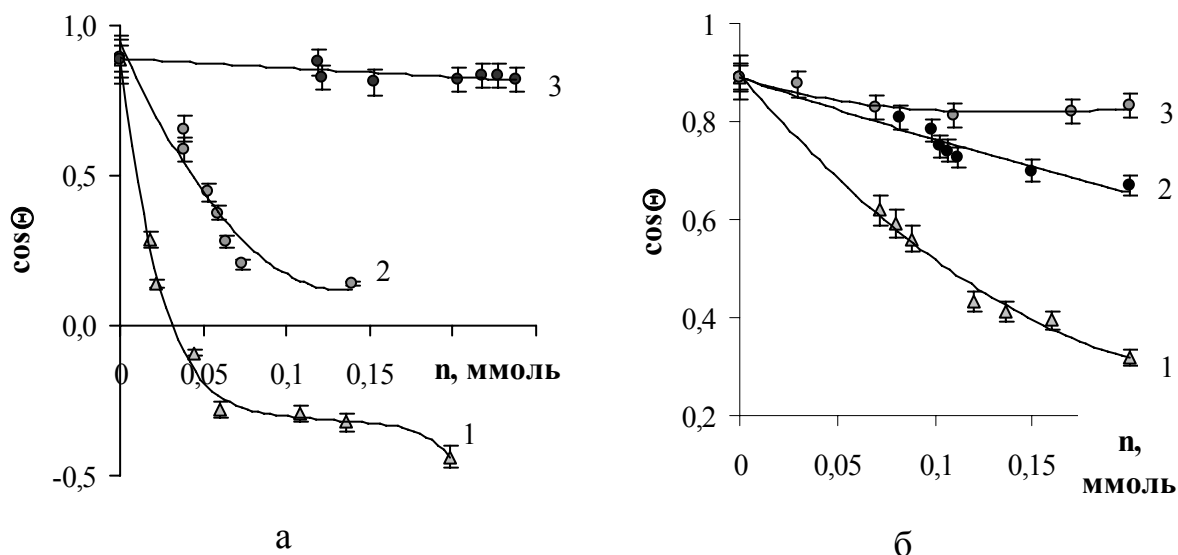


Рис. 5.41. Изменение краевого угла смачивания материала межфазного образования, адгезированного на стеклянной пластине, от количества РЗЭ, накопившегося в межфазном образовании. Система 0.1 М раствор ErCl_3 (а) или PrCl_3 (б) pH 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (1), толуоле (2) или тетрахлорметане (3). Время контакта стеклянной пластинки с межфазной областью 20 с.

Различие в смачиваемости обусловлено различным содержанием воды в составе материала межфазного образования (рис. 5.42) и ее высвобождением из состава образований.

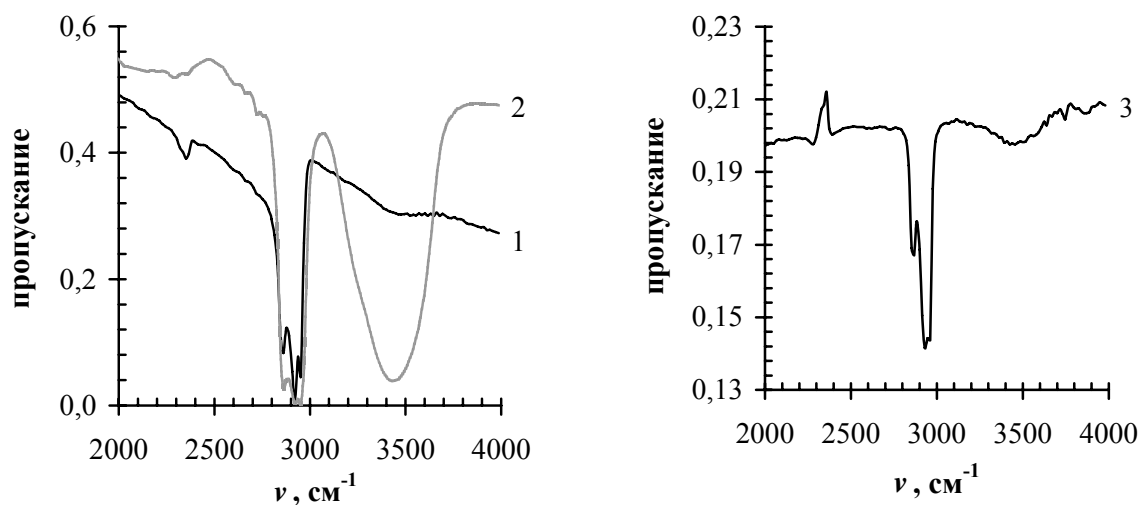


Рис. 5.42. Фрагменты ИК спектров образцов материала межфазных образований в системах водный раствор ErCl_3 (рН 5,3) / Д2ЭГФК – гептан (1), толуол (2) или тетрахлорметан (3).

Из рис. 5.41 можно заметить, что максимальное различие в краевых углах смачивания материала межфазных образований на основе РЗЭ иттриевой и цериевой подгрупп наблюдается при использовании в качестве разбавителя гептана, величина краевого угла смачивания практически одинакова в системах с тетрахлорметаном. Повышение гидрофильности покрытия в диапазоне количества РЗЭ, накопившегося в ДМС, 0,1 - 0,2 моль (кривые 3, рис. 5.41) при использовании тетрахлорметана в качестве растворителя указывает на формирование слоистой структуры.

Увеличение начальной концентрации Ln(III) (рис. 5.43, рис. 5.44) приводит к повышению гидрофобности материала межфазных образований, что обусловлено более высоким накоплением ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида в ДМС экстракционной системы.

Подтверждением сделанного предположения является наличие временного диапазона, при котором накопление (раздел 3.2) и краевой угол смачивания остаются постоянными. Кроме того, на представленных зависимостях

(рис. 5.43, рис. 5.44) также прослеживается влияние природы разбавителя и РЗЭ, т.е. даже в области низких концентраций извлекаемого элемента различие в структурах материала межфазных образований на основе РЗЭ иттриевой и цериевой подгрупп является значимым.

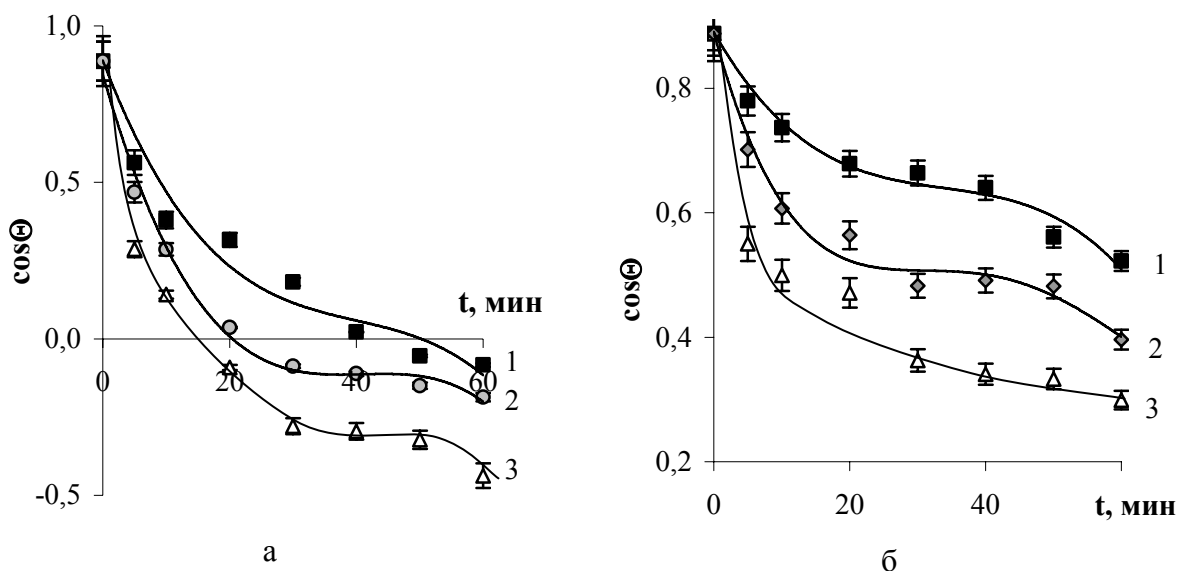


Рис. 5.43. Влияние начальной концентрации извлекаемого элемента на краевой угол смачивания. Система: 0,01 М (1), 0,05 М (2) и 0,1 М (3) водный раствор ErCl_3 (а) или PrCl_3 (б) (рН 5,3) / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

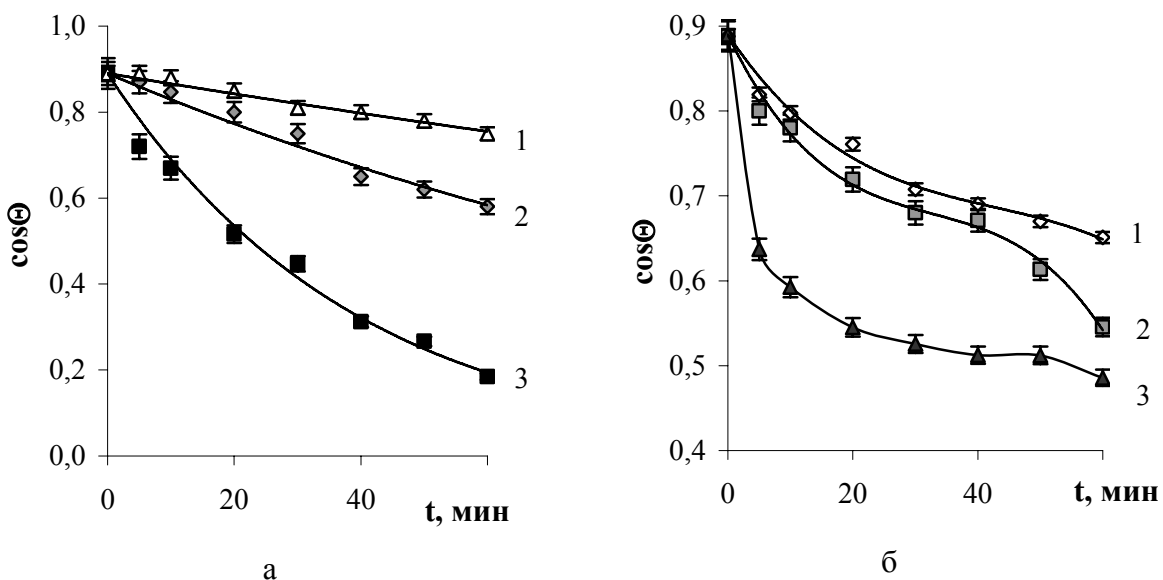


Рис. 5.44. Влияние начальной концентрации извлекаемого элемента на краевой угол смачивания. Система: 0,01 М (1), 0,05 М (2) и 0,1 М (3) водный раствор ErCl_3 (а) или PrCl_3 (б) (рН 5,3) / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в толуоле.

Избыточное по сравнению со стехиометрическим количество Д2ЭГФК в экстракционной системе приводит к понижению накопления ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида в ДМС, что приводит к повышению гидрофильности материала межфазных образований с увеличением начальной концентрации экстрагента (рис. 5.45, рис. 5.46).

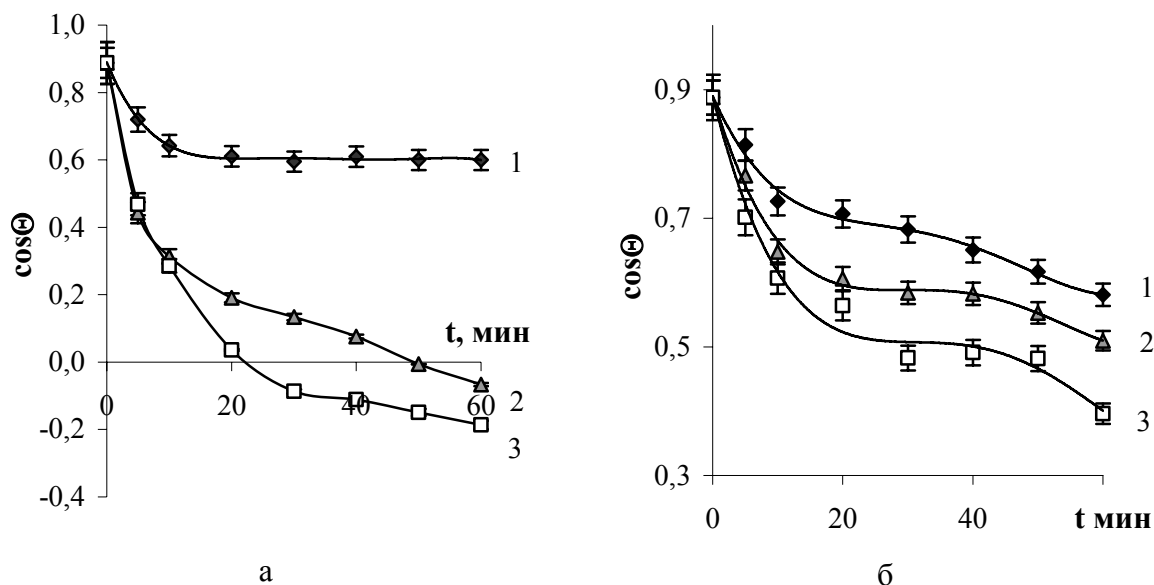


Рис. 5.45. Влияние начальной концентрации экстракционного реагента на краевой угол смачивания. Система: 0,05 М водный раствор ErCl₃ (а) или PrCl₃ (б) (рН 5,3) / 0,01 М (1), 0,03 М (2) и 0,05 М (3) раствор Д2ЭГФК в гептане.

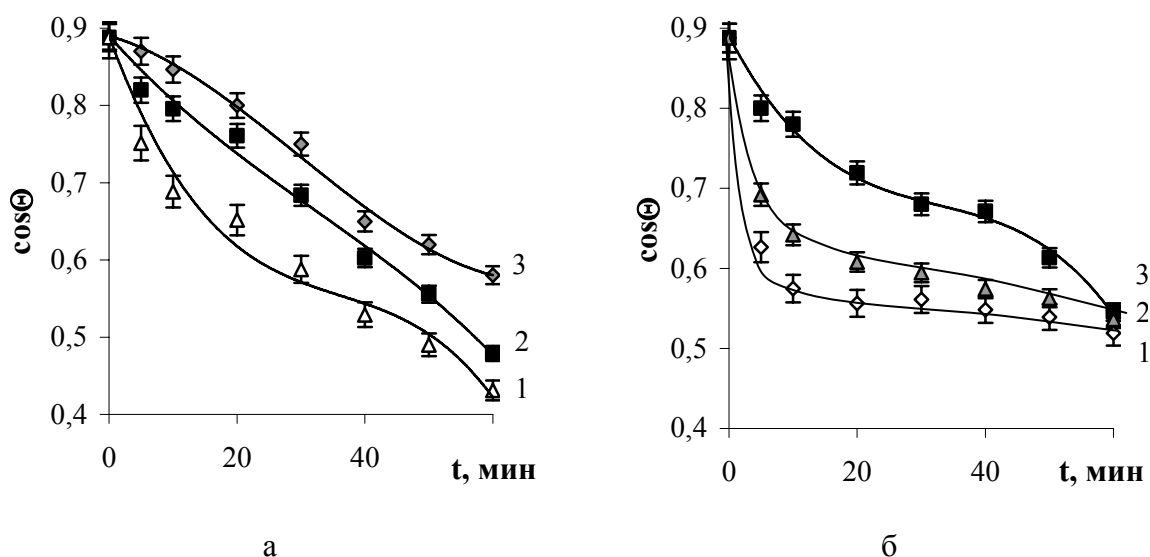


Рис. 5.46. Влияние начальной концентрации экстракционного реагента на краевой угол смачивания. Система: 0,05 М водный раствор ErCl₃ (а) или PrCl₃ (б) (рН 5,3) / 0,01 М (1), 0,03 М (2) и 0,05 М (3) раствор Д2ЭГФК в толуоле.

Повышение начальной кислотности водного раствора РЗЭ (рис. 5.47) приводит к сдвигу равновесия реакции образования ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида в сторону исходных веществ, а, следовательно, к меньшему накоплению ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида в ДМС. Таким образом, повышается гидрофильность материала межфазных образований.

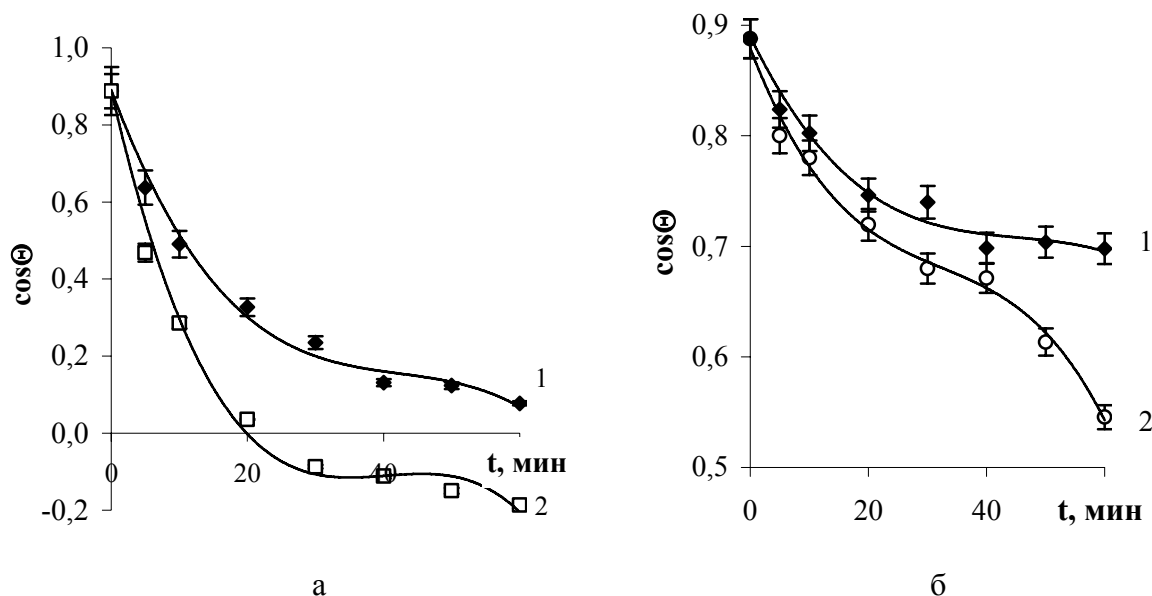


Рис. 5.47. Зависимость краевого угла смачивания от времени. Система: 0,05 М водный раствор ErCl_3 pH 2,4 (1) и 5,3 (2). / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (а) или 0,05 М раствор PrCl_3 pH 2,4 (1) и 5,3 (2)/ 0,05 М раствор Д2ЭГФК в толуоле (б).

Обнаружить влияние начальной концентрации извлекаемого элемента, экстракционного реагента и начальной кислотности среды в случае использования тетрахлорметана в качестве разбавителя не удалось.

Анализ литературных данных показывает, что при внешних воздействиях на систему можно синтезировать материалы с принципиально новыми свойствами. Сущность эффекта воздействия механических колебаний резонансной частоты на процесс формирования структуры в ДМС заключается в возможности передачи энергии вибратора вязкоупругой среды, нарастанием колебаний и формированием в системе определенной структуры. Воздействие на систему механических колебаний резонансной частоты способствует получению более упорядоченной структуры (рис. 5.48).



Рис. 5.48. Фотографические изображения материала межфазных образований, нанесенных на стеклянную пластинку.

Представленные на рис. 5.49 зависимости показывают, что изменение частоты механических колебаний на стадии синтеза ди-(2-этилгексил)фосфата Ln(III) оказывает влияние на величину краевого угла смачивания. В разделе 3.3.3 было показано, что при наложении на систему механических колебаний резонансной частоты накопление ди-(2-этилгексил)фосфата Ln(III) в ДМС максимально, что является причиной увеличения его гидрофобных свойств.

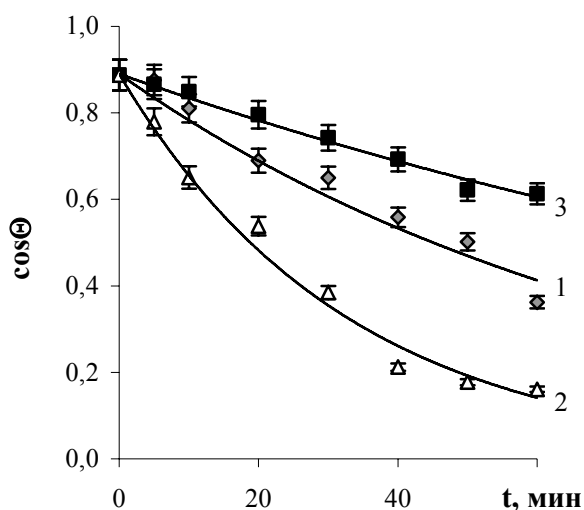


Рис. 5.49. Влияние частоты приложенных колебаний на величину краевого угла смачивания. Система: 0,1 М водный раствор ErCl_3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в толуоле. Частота колебаний, кГц: 5,0 (1); 5,4 (2) и 6,0 (3).

Если материал межфазного образования обладает гидрофильными (краевой угол смачивания меньше 90°) или гидрофобными (краевой угол смачивания больше 90°) свойствами, то межфазная пленка обращена, в сторону водной или органической фаз. В случае, когда контактный угол приблизитель-

но 90^0 , межфазная пленка предпочитает находиться на межфазной поверхности. Поскольку косинус краевого угла смачивания в поле механических колебаний стремится к 0 (краевой угол стремится к 90^0) (рис. 5.50 – 5.52), то появляется возможность с помощью локального подвода энергии на ДМС удерживать синтезируемый ди-(2-этилгексил)фосфат Ln(III) на межфазной границе жидкость/жидкость.

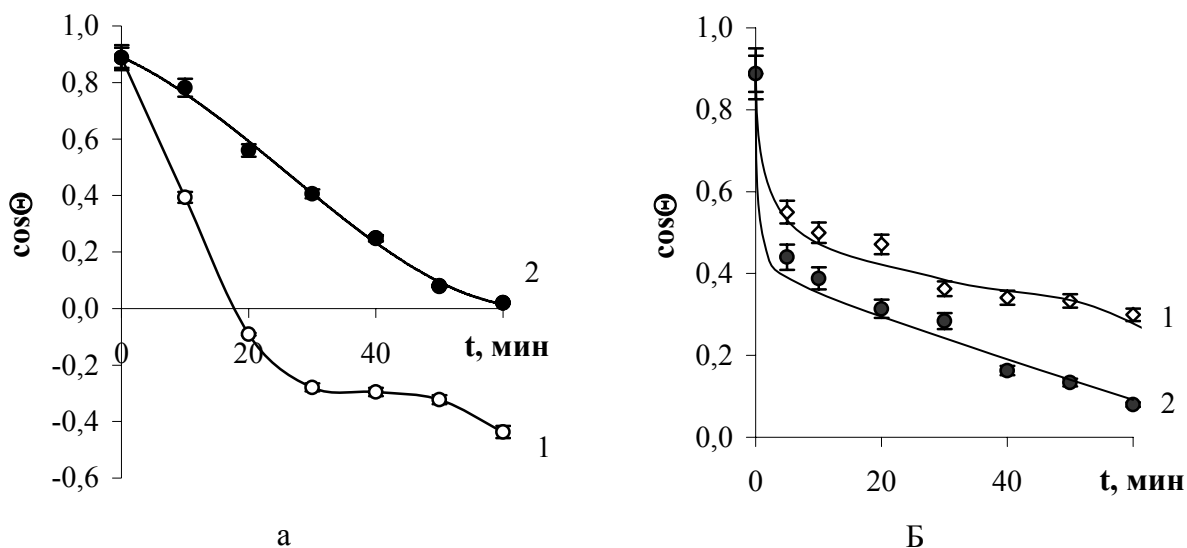


Рис. 5.50. Зависимость краевого угла смачивания от времени при наложении механических колебаний резонансной частоты (2) и их отсутствии (1).

Система: 0,1 М водный раствор ErCl_3 (а) или PrCl_3 (б)/ 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

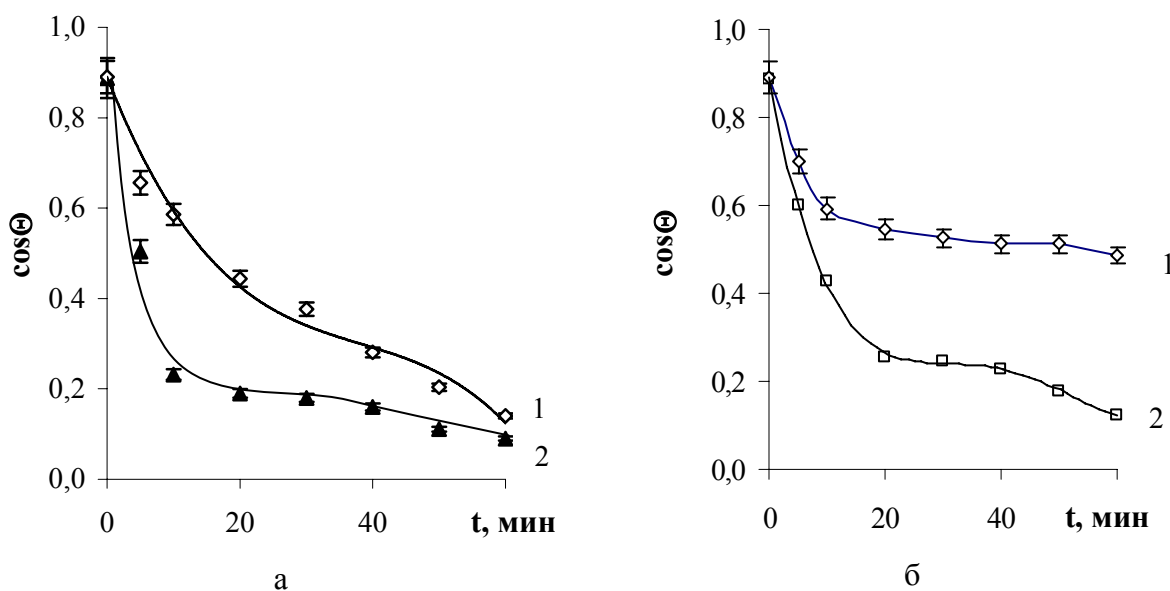


Рис. 5.51. Зависимость краевого угла смачивания от времени при наложении механических колебаний резонансной частоты (2) и их отсутствии (1).

Система: 0,1 М водный раствор ErCl_3 (а) или PrCl_3 (б)/ 0,05 М раствор Д2ЭГФК в толуоле.

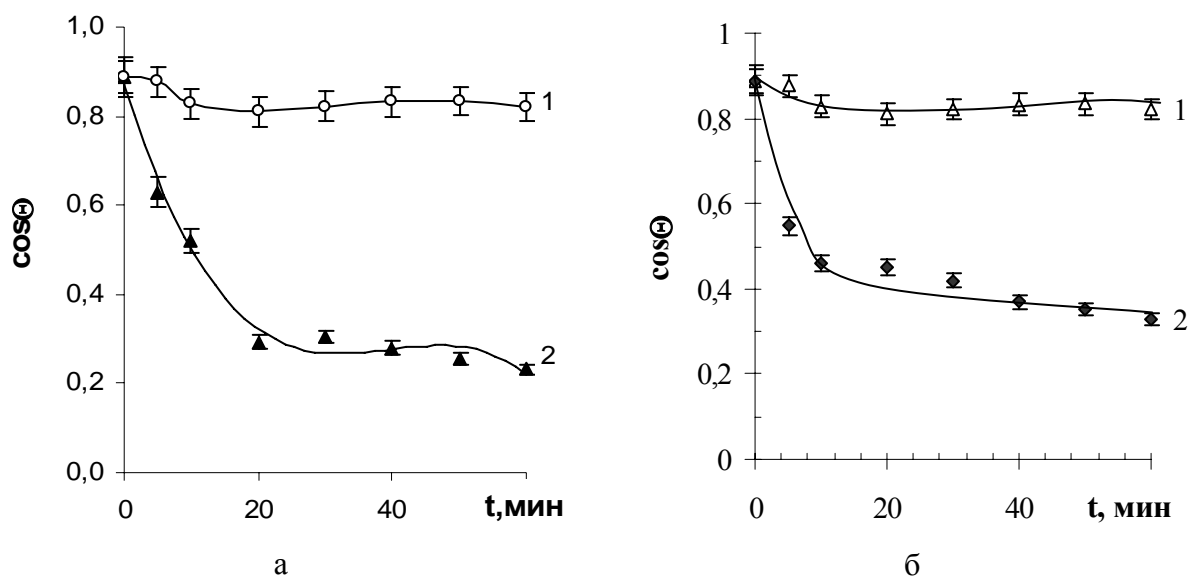


Рис. 5.52. Зависимость краевого угла смачивания от времени при наложении механических колебаний резонансной частоты (2) и их отсутствии (1). Система: 0,1 М водный раствор ErCl_3 (а) или PrCl_3 (б)/ 0,05 М раствор Д2ЭГФК в тетрахлорметане.

Уменьшение начальной концентрации извлекаемого элемента, увеличение начальной концентрации Д2ЭГФК и кислотности среды приводит к меньшему расхождению в величинах краевого угла смачивания при наложении на систему механических колебаний и их отсутствии (Приложение П.6).

Изменение смачиваемости материала лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, адгезированного на стеклянную пластинку, достигается на стадии его получения путем изменения структуры поверхностного слоя под воздействием колебаний виброэлемента. Подводимая механическая энергия препятствует образованию волокнистой структуры. При частоте ниже или выше резонансной образуется меньшее количество ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида; при этом структура поверхностного слоя материала на стеклянной пластинке менее выражена.

Материал межфазных образований, самопроизвольно возникающих в межфазном слое экстракционной системы, нанесенный в виде пленки на стеклянную пластинку, обладает регулируемой способностью к смачиванию, что позволяет (варьируя условия эксперимента) получить материал с заданной величиной краевого угла смачивания. Полученный при определенных условиях, будучи нанесенным в виде тонкой пленки, он придает модифици-

рованной поверхности практически полную несмачиваемость водой и водными растворами (табл. 5.6 и табл. 5.7).

Таблица 5.6.

Величина краевого угла смачивания некоторых материалов (система с Er(III))

Материал	Краевой угол смачивания (θ), °		
	без нанесения на поверхность ди-(2-этил-гексил)-фосфата эрбия	при нанесении на поверхность ди-(2-этил-гексил)фосфата эрбия	при нанесении на поверхность ди-(2-этилгексил)фосфата эрбия, полученного при колебательном воздействии
Стекло	27	116	89
Медный провод	45	110	86
Хлопчатобумажная ткань	0	20	27
Алюминиевый провод	48	122	95
Кожа	67	102	95
Платина	55	107	87
Нихром	65	103	93

Таблица 5.7.

Величина краевого угла смачивания некоторых материалов (система с Nd(III))

Материал	Краевой угол смачивания (θ), °		
	без нанесения на поверхность ди-(2-этил-гексил) фосфата неодима	при нанесении на поверхность ди-(2-этил-гексил) фосфата неодима	при нанесении на поверхность ди-(2-этил-гексил)фосфата неодима, полученного при колебательном воздействии
Стекло	27	74	81
Медный провод	45	67	74
Хлопчатобумажная ткань	0	12	23
Алюминиевый провод	48	72	80
Кожа	67	70	75
Платина	55	70	77
Нихром	65	78	83

Разработанный метод получения материалов в системах с двумя не смешивающимися жидкостями при колебательном воздействии на межфазный слой может быть использован для синтеза материалов в других системах. Материал, полученный в системах с РЗЭ и Д2ЭГФК в поле механических колебаний, отличается по свойствам от материала, полученного в отсутствие колебательного воздействия на межфазный слой. Однако материалы на основе РЗЭ достаточно дорогие, поэтому представляло интерес продолжать исследования на поиск материалов с более низкой стоимостью, например, в системах, содержащих медь. Прогнозирование свойств материалов на основе соединений меди на основе результатов систем с РЗЭ затруднено тем обстоятельством, что РЗЭ относятся к f-элементам, а медь к d-элементам. Это различие может быть существенным.

Величины краевых углов смачивания при нанесении ди-(2-этилгексил)фосфата меди по описанному методу представлены в табл. 5.8. Полученные данные показывают, что разработанный метод вполне пригоден для получения материалов и в системах с медью.

Таблица 5.8.

Величины краевых углов смачивания материалов (система с Cu(III))

Материал	Краевой угол смачивания (θ), °		
	без нанесения на поверхность ди-(2-этилгексил)фосфата меди	при нанесении на поверхность ди-(2-этилгексил)фосфата меди	при нанесении на поверхность ди-(2-этилгексил)фосфата меди, полученного при колебательном воздействии
Стекло	27	41	61
Медный провод	45	87	103
Хлопчатобумажная ткань	0	7	15
Алюминиевый провод	48	57	92
Кожа	67	70	75

Уникальность материала, синтезируемого в межфазной области, состоящая в возможности регулирования его смачиваемости, обусловлена осо-

бенностями его получения в ДМС экстракционной системы. В результате гетерофазного процесса между компонентами системы образуются молекулы соли, которые, взаимодействуя между собой, образуют частицы, объединяющиеся впоследствии в агрегаты, являющиеся «кирпичиками» структурообразования в ДМС. Получение материала с прогнозируемыми свойствами можно считать элементом совершенствования технологии получения покрытий и расширяет знания в области свойств структурированных пленок и их синтеза по принципу «снизу-вверх».

5.6.3. Оптические свойства материала межфазных образований

Ранее было замечено, что материал межфазных образований является непрозрачным, перенесенный на стеклянную пластинку он может обладать не только переменной смачиваемостью, но и изменяющимися оптическими свойствами. Электромагнитное излучение может проходить через материал, отражаться, поглощаться, преломляться и рассеиваться в нем. В данном случае, скорее всего, имеет место сочетание этих явлений [271, 318].

Оптическая плотность материала межфазных образований, перенесенного на стеклянную пластину, увеличивается во времени (рис. 5.53 и рис. 5.54).

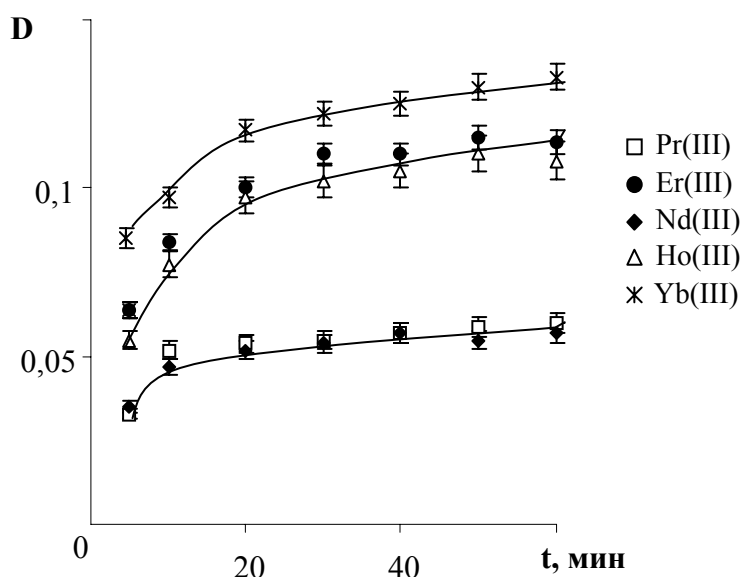


Рис. 5.53. Влияние природы РЗЭ на оптическую плотность материала межфазных образований, перенесенных на стеклянную пластину, в зависимости от времени их синтеза. Система 0,1 М водный раствор Ln(III); pH 5,3 – 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

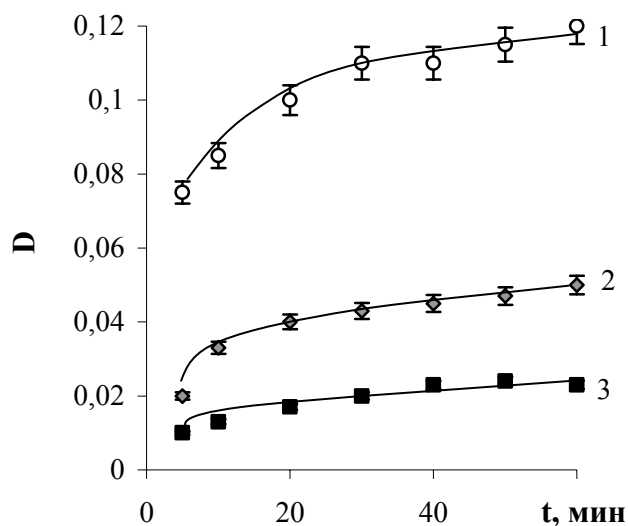


Рис. 5.54. Влияние природы разбавителя на оптическую плотность материала межфазных образований, перенесенных на стеклянную пластину, в зависимости от времени их синтеза. Система 0,1 М водный раствор Er(III) pH 5,3 – 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (1), толуоле (2) или тетрахлорметане (3).

Ход кривых указывает на возможную связь оптической плотности материалов межфазных образований с накоплением РЗЭ в ДМС. Такая зависимость наблюдается (рис. 5.55), указывая на увеличение плотности материала, удерживающегося на стеклянной пластинке, поскольку накопление РЗЭ в материале межфазного образования со временем увеличивается.

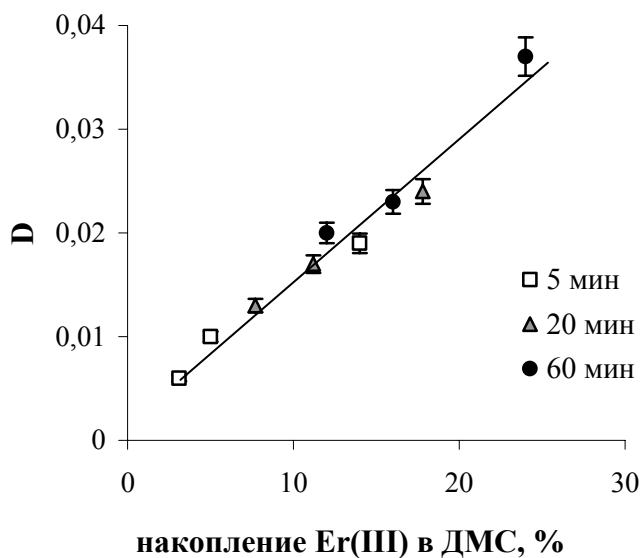


Рис. 5.55. Зависимость оптической плотности материала межфазных образований, перенесенных на стеклянную пластину к разным моментам времени от накопления РЗЭ в межфазном слое. Система 0,1 М водный раствор Er(III) pH 5,3 – раствор Д2ЭГФК в гептане.

Важно отметить, что данные, относящиеся к разному времени формирования межфазных образований, укладываются на одну прямую (рис. 5.55).

Влияние других параметров (начальной концентрации извлекаемого элемента и экстракционного реагента, начальной кислотности водного раствора) на оптическую плотность материала межфазных образований, нанесенных на стеклянную пластинку, представлено в приложении П.7 и согласуется с данными по накоплению Ln(III) в ДМС.

Относительная оптическая плотность (D/h , где h – толщина пленки материала межфазных образований, нанесенных на стеклянную подложку, мм), уменьшается в диапазоне накопления РЗЭ в межфазном слое с 2 до 15 %, указывая на изменение коэффициента экстинкции материала межфазных образований (рис. 5.56).

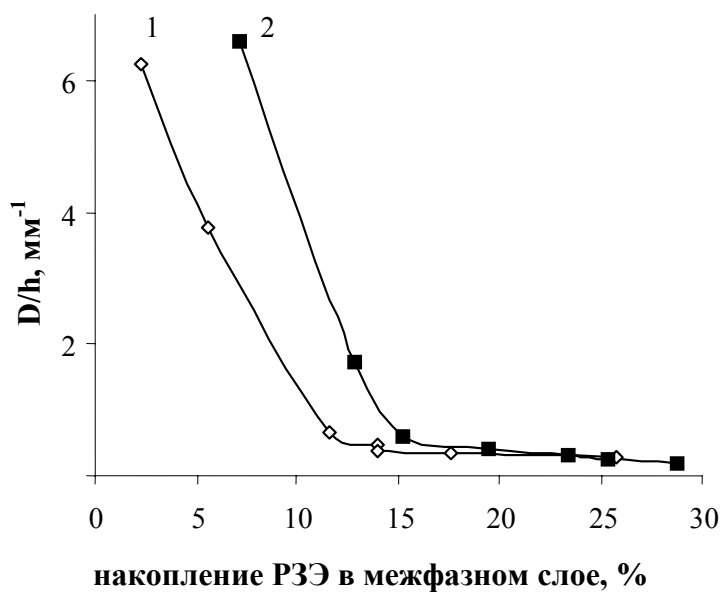


Рис. 5.56. Влияние природы РЗЭ на относительную оптическую плотность материала межфазных образований, перенесенных на стеклянную пластину, в зависимости от накопления РЗЭ в межфазной области. Система 0,1 М водный раствор Pr(III) (1), Er(III) (2); рН 5,3 – 0,05 М раствор ДЭЭГФК в гептане.

Несмотря на то, что механические колебания, локально подводимые в ДМС экстракционной системы, повышают накопление РЗЭ в переходной области, практически не изменяется оптическая плотность материала

межфазных образований, перенесенных на стеклянную пластину (рис. 5.57 и рис. 5.58).

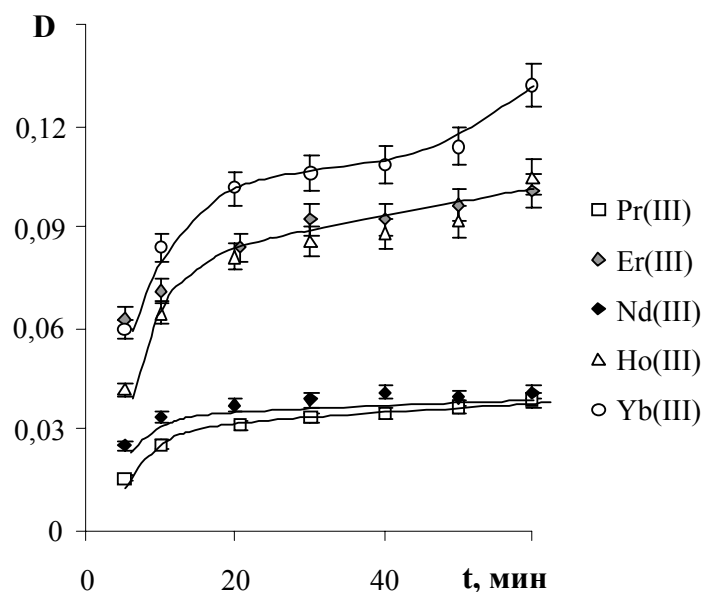


Рис. 5.57. Влияние природы РЗЭ на оптическую плотность материала межфазных образований, перенесенных на стеклянную пластину, в зависимости от времени их синтеза при наложении на систему механических колебаний резонансной частоты.

Система 0,1 М водный раствор Ln(III); pH 5,3 – 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

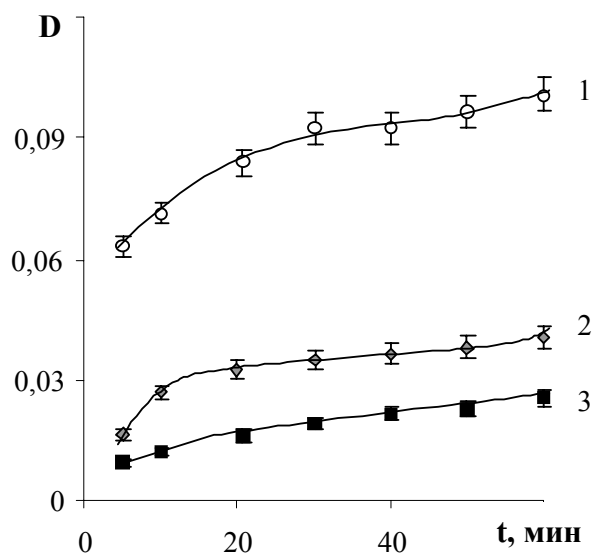


Рис. 5.58. Влияние природы разбавителя на оптическую плотность материала межфазных образований, перенесенных на стеклянную пластину, в зависимости от времени их синтеза при наложении на систему механических колебаний резонансной частоты.

Система 0,1 М водный раствор Er(III) pH 5,3 – 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (1), толуоле (2) или тетрахлорметане (3).

При наложении на систему механических колебаний резонансной частоты коэффициенты экстинкции для материалов межфазных образований на основе Pr(III) и Er(III) (рис. 5.59) принимают более низкие значения, чем в отсутствие колебательного воздействия на ДМС. Полученные особенности обусловлены более высоким накоплением РЗЭ в ДМС и упорядоченной структурой материала, т.е. является косвенным подтверждением изменения структуры материала межфазных образований при наложении на систему механических колебаний, и, прежде всего, уменьшения размера частиц.

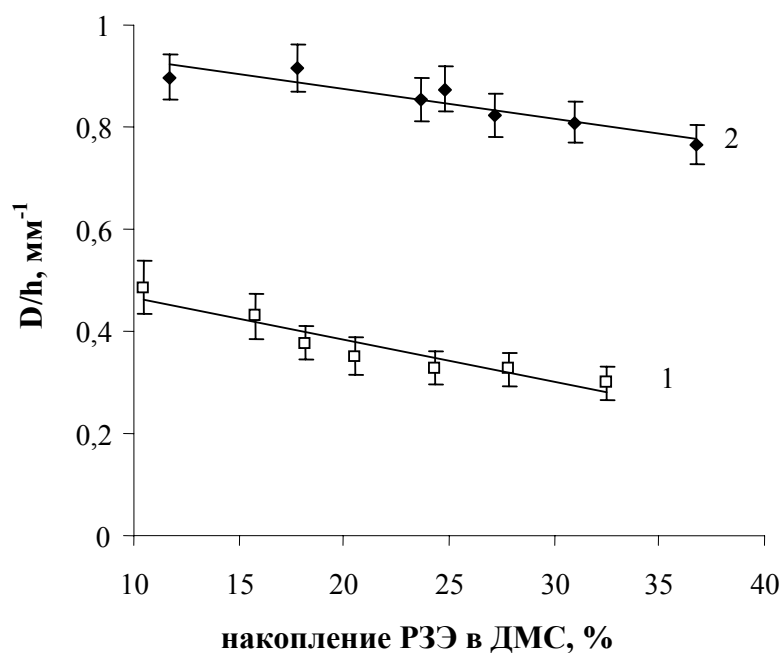


Рис. 5.59. Влияние природы РЗЭ на относительную оптическую плотность материала межфазных образований, перенесенных на стеклянную пластину, в зависимости от накопления РЗЭ в межфазной области при наложении на систему механических колебаний резонансной частоты. Система 0,1 М водный раствор Pr(III) (1), Er(III) (2); pH 5,3 – 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

Таким образом, синтезируемый в переходном слое экстракционной системы материал межфазных образований обладает переменными оптическими свойствами, что является дополнительным подтверждением изменения его состава в зависимости от природы РЗЭ и растворителя. Кроме того, по зависимостям относительной оптической плотности материала межфазных образований от накопления РЗЭ в ДМС можно установить концентрационные диапазоны изменения структуры материала межфазных образований.

5.6.4. Температура плавления материала на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида

Сложный состав и неоднородность материала межфазных образований подтверждается данными и по температурам плавления, а содержание в нем полимеров обуславливают диффузный характер процесса плавления. Указанные в табл. 5.9 температуры относятся к концу плавления, т.е. к моменту, когда все содержимое капилляра становится жидким.

Таблица 5.9.

Влияние исходного состава системы на температуру плавления
материала межфазных образований.

C ⁰ (Ln(III)), моль/л	C ⁰ (Д2ЭГФК), моль/л	рН	Pr(III)			Er(III)		
			t _{пл} , °С			t _{пл} , °С		
			гептан	толуол	CCl ₄	гептан	толуол	CCl ₄
0,10	0,05	5,3	112	92	112	115	94	117
0,05	0,05	5,3	106	83	99	110	85	103
0,01	0,05	5,3	96	76	83	100	79	87
0,05	0,03	5,3	103	77	96	107	83	100
0,05	0,01	5,3	100	71	90	104	82	96
0,05	0,05	2,4	97	72	84	103	78	86

При изменении начальных условий проведения экстракции, а, следовательно, и формирования межфазных образований, температура плавления извлеченного материала изменяется, свидетельствуя о неоднородности материала межфазных образований, наличии участков с конденсационной и аморфной структурой. Кроме того, в составе материала межфазных образований возможно присутствие в небольшом количестве основных солей ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида (при высоких рН), на что указывает поглощение в области проявления ОН⁻ [343] групп в ИК - спектрах образцов межфазных образований (рис. 5.60).

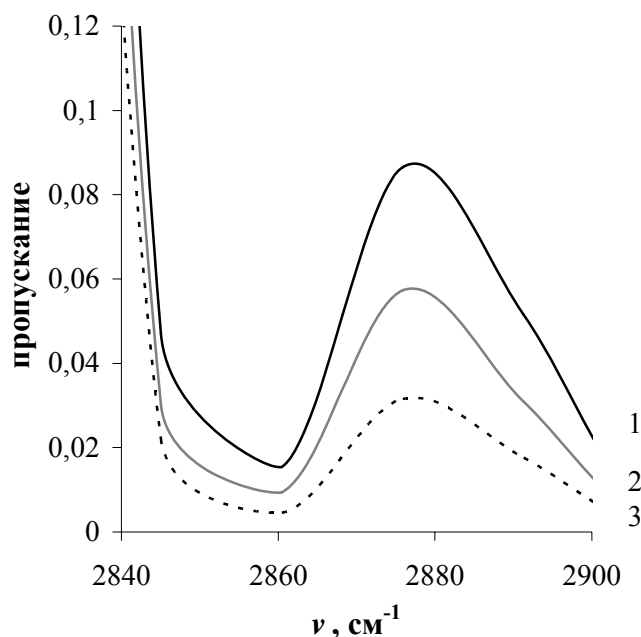


Рис. 5.60. Фрагмент ИК-спектров материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата эрбия, синтезированных на основе 0,1 М (1), 0,05 М (2) или 0,01 М (3) водного раствора хлорида эрбия рН 5,3 и 0,05 М раствора Д2ЭГФК в гептане.

Увеличение начальной концентрации Er(III) или Pr(III) от 0,01 до 0,1 М при постоянстве всех других параметров приводит к повышению температуры плавления на 15 °С (табл. 5.9). Повышение начальной концентрации Д2ЭГФК от 0,01 М до 0,05 М при постоянстве всех других параметров приводит к увеличению температуры плавления на 5 °С, а увеличение рН водного раствора от 2,4 до 5,3 вызывает повышение температуры плавления на 10 °С.

Температуры плавления материала межфазных образований на основе Er(III) имеют более высокие значения, чем в случае межфазных образований на основе Pr(III). По-видимому, это связано с увеличением доли кристалличности и уменьшением подвижности частиц.

Анализ данных табл. 5.9 указывает на наличие связи между температурой плавления и степенью полимеризации. Как и следовало ожидать, с увеличением степени полимеризации температура плавления увеличивается.

Существенное влияние растворителя, используемого для разбавления экстрагента при приготовлении экстракционной системы, на температуру плавления выделяемого из системы материала межфазных образований, ука-

зывает на его вхождение в состав материала. Данные ИК-спектров образцов подтверждают это. Кроме того, по данным спектра замечено, что в материале межфазных образований, полученных в системе, растворителем в которой является толуол, воды заметно больше, чем в системе с гептаном (рис. 5.42). Заметное количество воды в материале межфазных образований в системе с толуолом обуславливает более низкие температуры плавления по сравнению с системой с гептаном. Можно предположить, что свойства растворителя оказывают существенное влияние на температуру плавления межфазных образований.

Локальный подвод механической энергии резонансной частоты позволяет синтезировать материал с более высокой температурой плавления (табл. 5.10 – 5.12), что обусловлено повышением кристалличности материала, синтезируемого в поле механических колебаний резонансной частоты.

Таблица 5.10.

Влияние исходного состава системы на резонансную частоту и температуру плавления материала межфазных образований. Растворитель – гептан.

C ⁰ (Ln(III)), моль/л	C ⁰ (Д2ЭГФК), моль/л	рН	Pr(III)		Er(III)	
			t _{пл} , °С	f _р , кГц	t _{пл} , °С	f _р , кГц
0,10	0,05	5,3	122	6,70	132	6,60
0,05	0,05	5,3	116	6,70	125	6,60
0,01	0,05	5,3	105	6,75	110	6,70
0,05	0,03	5,3	97	6,80	101	6,70
0,05	0,01	5,3	90	6,80	93	6,80
0,05	0,05	2,4	86	7,00	91	6,90

Подводимая в ДМС дополнительная энергия приводит к разрушению слабых коагуляционных контактов между частицами ди-(2-этилгексил)-фосфата лантаноида, в поле механических колебаний синтезируется материал с более плотной упаковкой частиц.

Таблица 5.11.

Влияние исходного состава системы на резонансную частоту и температуру плавления материала межфазных образований. Растворитель – толуол.

C ⁰ (Ln(III)), моль/л	C ⁰ (Д2ЭГФК), моль/л	рН	Pr(III)		Er(III)	
			t _{пл} , °С	f _p , кГц	t _{пл} , °С	f _p , кГц
0,10	0,05	5,3	97	4,8	100	4,8
0,05	0,05	5,3	93	4,8	94	4,8
0,01	0,05	5,3	88	4,9	89	4,9
0,05	0,03	5,3	85	5,0	86	5,0
0,05	0,01	5,3	75	5,4	76	5,4
0,05	0,05	2,4	77	5,1	78	5,1

Таблица 5.12.

Влияние исходного состава системы на резонансную частоту и температуру плавления материала межфазных образований. Растворитель – тетрахлорметан.

C ⁰ (Ln(III)), моль/л	C ⁰ (Д2ЭГФК), моль/л	рН	Pr(III)		Er(III)	
			t _{пл} , °С	f _p , кГц	t _{пл} , °С	f _p , кГц
0,10	0,05	5,3	114	5,8	120	5,8
0,05	0,05	5,3	102	6,0	109	6,0
0,01	0,05	5,3	90	6,2	94	6,2
0,05	0,03	5,3	88	6,3	88	6,3
0,05	0,01	5,3	85	6,4	85	6,4
0,05	0,05	2,4	90	6,2	92	6,2

Таким образом, при изменении начальных условий проведения процесса температура плавления материала межфазных образований не остается величиной постоянной, что указывает на изменение состава ДМС. Температуры плавления материала межфазных образований на основе Er(III) имеют более высокие значения, что подтверждает образование более плотной структуры, чем в случае межфазных образований на основе Pr(III). Резонансная

частота коррелирует с температурой плавления межфазных образований (табл. 5.10 – 5.12), а, следовательно, может служить критерием состояния ДМС и в том случае, когда в системе присутствует экстракционный реагент и извлекаемый элемент. При возникновении межфазных пленок резонансная частота может отражать изменение их структуры.

5.6.5. Электропроводность материала на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида

Для материала межфазных образований, синтезируемого в ДМС экстракционной системы, изменяются не только оптические свойства, смачивающая способность, температура плавления, но электрические свойства.

Электропроводность материала межфазных образований, извлеченных из переходного слоя и помещенных на электроды, невелика и зависит от многих факторов, указывая на неоднородность не только в тангенциальном направлении, но и в нормальном направлениях. Если извлеченную и отмытую пленку поместить на электроды стороной, обращенной в исходной системе к органической фазе, то электролиз не протекает. В том же случае, если пленка помещается на электроды стороной, обращенной к водной фазе в исходной системе, то электролиз протекает (табл. 5.13).

Таблица 5.13.

Прирост массы анода при электролизе материала межфазного образования, извлеченного из переходного слоя системы 0,1 М водный раствор Yb(III) pH 5,3 – 0,05М Д2ЭГФК в гептане

Электроды	Нихромовый				Платиновый	
	А		В		А	В
V, В	1,5	3,0	1,5	3,0	1,5	1,5
$\Delta m \cdot 10^3$, г	2,8	7,4	0,5	1,0	2,8	0,5

Обозначения: V – напряжение, Δm – прирост массы; условия промывки материала: А – не проводилась, В – сначала водой, затем гептаном.

При пропускании через материал межфазных образований постоянного тока через 2-3 с наблюдается кристаллизация материала межфазных образо-

ваний, что указывает на разложение воды, входящей в его состав и находящейся вблизи электродов. Изменение содержания воды подтверждается небольшим уменьшением интенсивности поглощения в ИК-спектре материала при 3650, 3750 и 1640 см^{-1} (рис. 5.61) [343]. На основании результатов электролиза можно утверждать, что основными носителями тока являются ионы водорода и хлорид ионы, образующиеся при реакции и оставшиеся в материале межфазных образований после отмывки. Увеличение массы анода обусловлено образованием хлоридов и оксидов металлов, входящих в поверхностный слой анода. Различие в приросте массы анода при электролизе материала межфазных образований, непосредственно извлеченного из межфазной области (без промывки) и промытого разбавителем и водой, свидетельствует о различном содержании воды в материале.

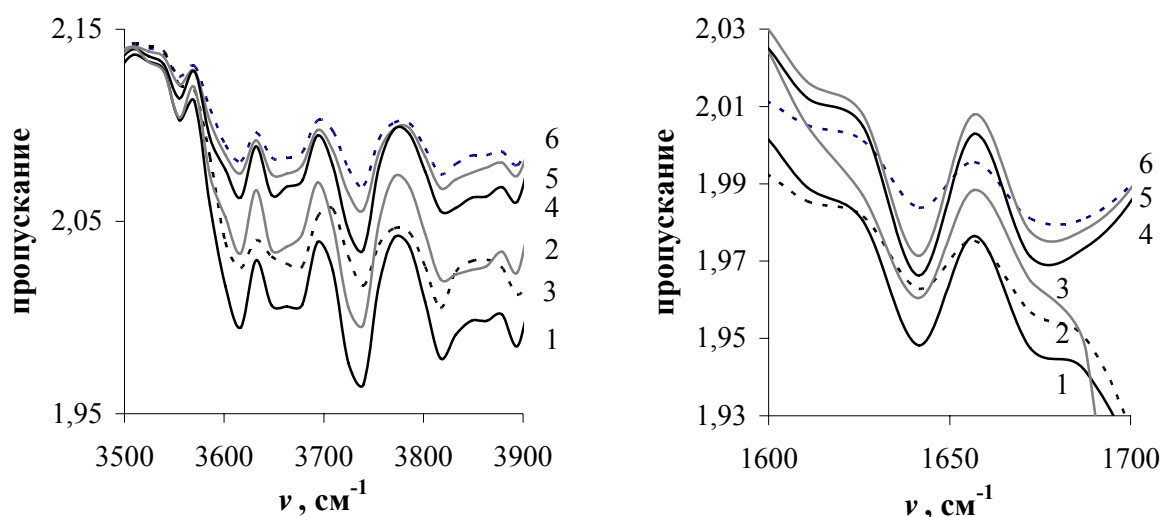


Рис. 5.61. Фрагмент ИК-спектров материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата эрбия, извлеченных из межфазной области через 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5) и 60 (6) мин.

Низкие значения электропроводности материала межфазных образований обусловлены низкой концентрацией носителей тока. Представленная на рис. 5.62 зависимости показывают, что с течением времени электропроводность материала межфазных образований увеличивается, причем для элементов иттриевой подгруппы в большей мере, чем для цериевой.

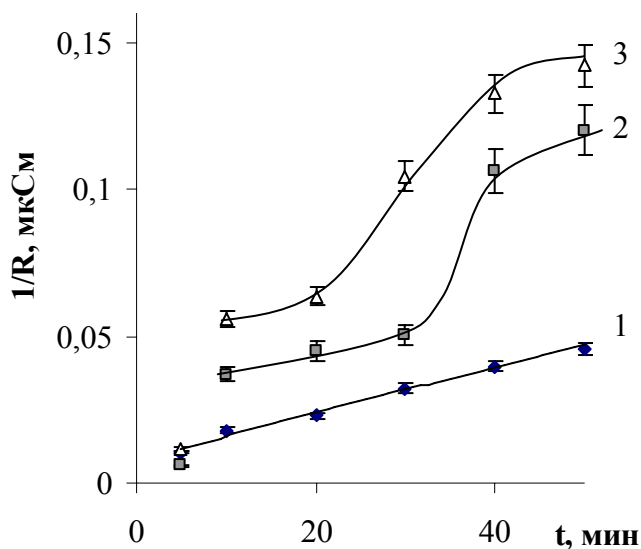


Рис. 5.62. Временная зависимость электропроводности материала межфазных образований, извлеченных из переходной области экстракционной системы 0,1 М водный раствор Pr(III) (1), Er(III) (2) или Yb(III) (3) pH 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

Наблюдается слабая зависимость электропроводности от природы разбавителя экстрагента, используемого при образовании двухфазной системы (рис. 5.63).

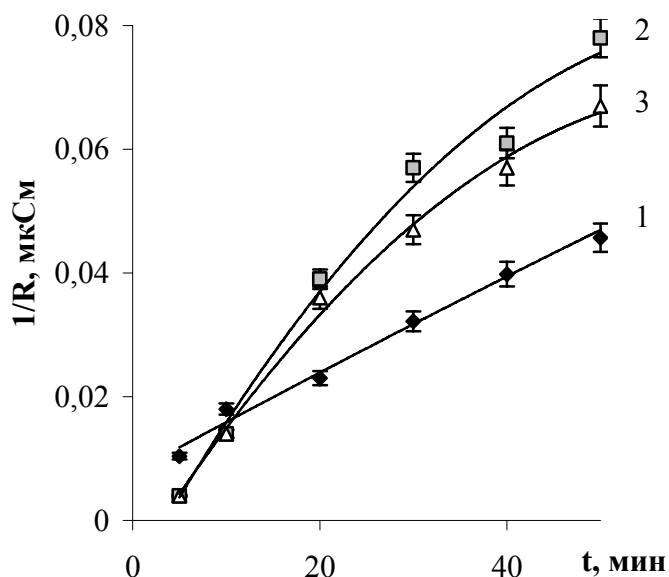


Рис. 5.63. Временная зависимость электропроводности материала межфазных образований, извлеченных из переходной области экстракционной системы 0,1 М водный раствор Pr(III) pH 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (1), толуоле (2) или тетрахлорметане (3).

Полученные данные по электропроводности материала межфазных образований можно объяснить с учетом накопления РЗЭ в межфазном слое. Действительно, между электропроводностью материала межфазного образования и накоплением РЗЭ в межфазном слое существует связь (рис. 5.64).

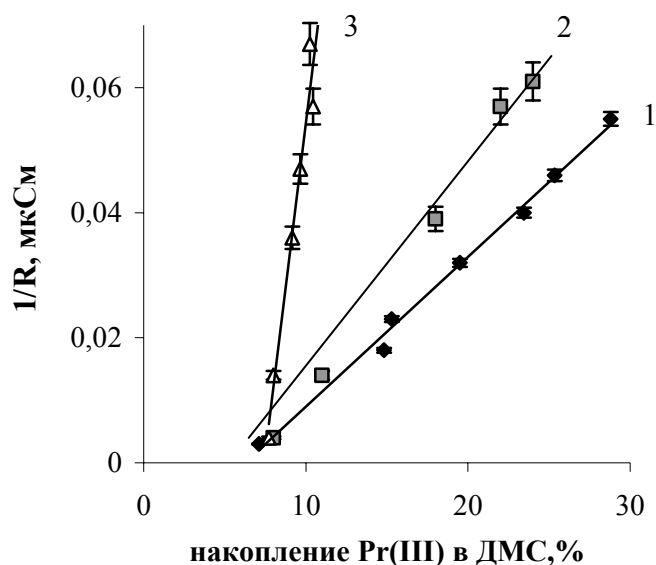


Рис. 5.64. Влияние накопления Pr(III) в межфазной области на электропроводность материала межфазных образований экстракционной системы 0,1 М водный раствор Pr(III) pH 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (1), толуоле (2) или тетрахлорметане (3).

При локальном воздействии механических колебаний резонансной частоты на ДМС разрушаются первичные контакты между частицами лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, формируется новая структура, имеющая в области времен от 30 до 60 мин (рис. 5.65 и рис. 5.66) более низкую электропроводность.

Максимальная зависимость электропроводности материала межфазных образований от времени при наложении на систему механических колебаний резонансной частоты обусловлена конкурирующим влиянием ряда процессов (рис. 5.65). При локальном воздействии механических колебаний молярная масса и вязкость формирующегося ДМС ниже (раздел 4.5.1), чем в отсутствие колебательного воздействия, что, как известно [263, 267 - 270], приводит к повышению электропроводности полимера. Колебательное движение вибрирующего элемента вверх-вниз приводит к обновлению межфазной поверх-

ности и, как следствие, увеличению количества носителей тока. Более высокое накопление Ln(III) в ДМС в поле механических колебаний приводит к увеличению электропроводности.

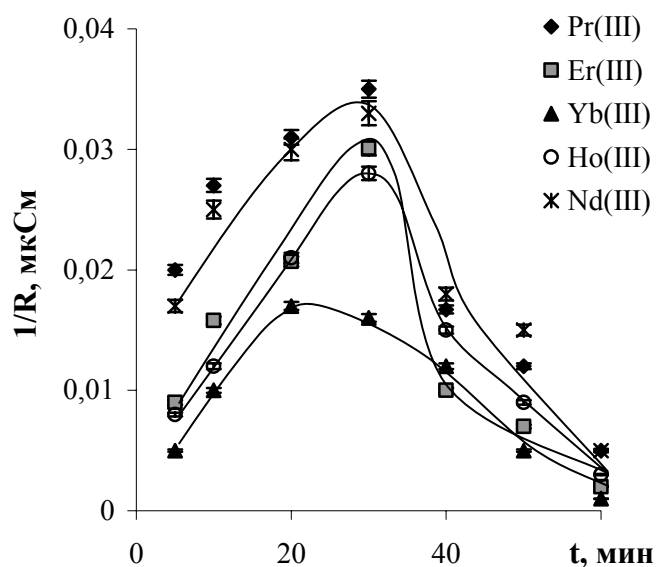


Рис. 5.65. Влияние природы РЗЭ на электропроводность материала межфазных образований при наложении на систему механических колебаний резонансной частоты.

Система: 0,1 М LnCl_3 – H_2O – 0,05 М Д2ЭГФК – гептан.

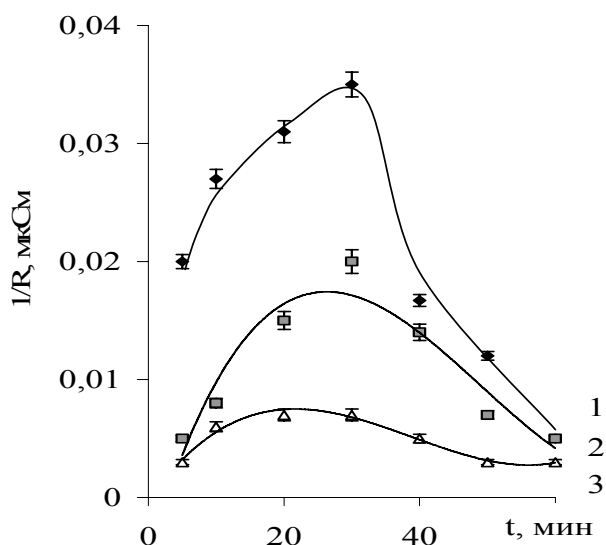


Рис. 5.66. Временная зависимость электропроводности материала межфазных образований, извлеченных из переходной области экстракционной системы 0,1 М водный раствор Pr(III) pH 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (1), толуоле (2) или тетрахлорметане (3) при наложении на систему механических колебаний резонансной частоты.

Наложение на систему механических колебаний приводит к изменению структуры материала межфазных образований с волокнистой (в отсутствие механических колебаний) на безволокнистую (при наличии механических колебаний), т.е. изменяется дефектность материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, что также оказывает влияние на электропроводность материала [267 - 270].

Таким образом, электропроводность материала межфазных образований, извлеченных из переходного соля экстракционной системы, обусловлена ионами водорода и хлорид ионами, оставшимися в материале межфазных образований. Наложение на систему механических колебаний изменяет гидродинамическую обстановку в переходной области, структуру ДМС и накопление РЗЭ в нем, улучшает обновление поверхности, что оказывает влияние на электропроводность материала межфазных образований.

5.6.6. Магнитные свойства материала на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида

В отличие от оптических, магнитные свойства систем определяются не только размерами частиц и их морфологией, но и характером взаимодействия между частицами. Следует заметить, что магнитные и электрические свойства материалов связаны между собой.

Представленные в табл. 5.14 данные показывают, что магнитная восприимчивость материала межфазных образований зависит от природы РЗЭ и растворителя. Магнитные свойства материала межфазных образований на основе РЗЭ обусловлены незаполненной 4f-подоболочкой ($4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0(1)} 6s^2$, где $n = 1-14$), которая расположена глубоко внутри атома и заэкранирована от действия кристаллического поля вышележащими электронными слоями $5s^2$, $5p^6$ и $5d^{0(1)}$. Орбитальный момент «замораживается» кристаллическим полем, т.е. его направление нельзя изменить внешним магнитным полем. Возрастание числа 4f-электронов по мере перехода от лантана к лютецию обуславливает тенденцию к монотонному увеличению их магнитной восприимчивости.

Влияние природы РЗЭ на магнитную восприимчивость материала межфазных образований

РЗЭ	Разбавитель	Магнитная восприимчивость, см ³ /моль	Магнитная восприимчивость, при наложении колебательного воздействия, см ³ /моль
Pr(III)	гептан	0,023	0,042
	толуол	0,026	0,045
	тетрахлорметан	0,027	0,053
Nd(III)	гептан	0,024	0,042
	толуол	0,027	0,047
	тетрахлорметан	0,029	0,053
Ho(III)	гептан	0,038	0,050
	толуол	0,046	0,061
	тетрахлорметан	0,055	0,082
Yb(III)	гептан	0,040	0,061
	толуол	0,051	0,063
	тетрахлорметан	0,067	0,089

Магнитные моменты определяются орбитальными (L) и спиновыми (S) свойствами электрона. Согласно правилу Хунда, при заполнении электронной оболочки у элементов цериевой подгруппы $J^* = L - S$, а для иттриевой подгруппы $J = L + S$. Следовательно, ионы и атомы РЗЭ цериевой подгруппы должны иметь ориентированные навстречу друг другу орбитальные и спиновые моменты, а для ионов и атомов РЗЭ иттриевой подгруппы – орбитальный и спиновой моменты должны быть параллельны. Следовательно, для материалов на основе РЗЭ цериевой подгруппы следует ожидать меньше магнитных моментов, чем для элементов иттриевой подгруппы [285] и более низких значений магнитной восприимчивости.

* J – квантовое число полного механического момента.

Влияние природы растворителя на магнитную восприимчивость материала межфазных образований обусловлено изменением соотношения кристаллической и аморфной структуры и изменением параметров конденсационной структуры (раздел 5.1). Особенно четко это влияние прослеживается при наложении на систему механических колебаний резонансной частоты. Подвод дополнительной энергии в межфазный слой экстракционной системы приводит к повышению магнитной восприимчивости материала на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида (табл. 5.14) ввиду увеличения его кристалличности. Например, в работе [257] было замечено влияние соотношения кристаллографических осей c/a на магнитные свойства и установлено, что переход от структуры, отвечающей ферромагнетизму, к структуре спирали для материалов на основе РЗЭ осуществляется при одном и том же $c/a = 1,58$.

Таким образом, изменение доли кристалличности в материале межфазных образований, синтезируемых в поле механических колебаний резонансной частоты, позволяет получить материал с более высокой магнитной восприимчивостью.

5.6.7. Поверхностная активность материала межфазных образований на основе солей ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты на границе жидкость/воздух

Способность вещества накапливаться в межфазной области связана с его адсорбцией. Материал межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида обладает поверхностно-активными свойствами. Взаимодействие между частицами материала межфазных образований, растворенного в ДЭГФК, и молекулами разбавителя всегда меньше, чем взаимодействия между молекулами разбавителя, что вызывает накопление молекул ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида в приповерхностном слое [344 - 348].

Величины предельной адсорбции и площадь молекулы в адсорбционном слое материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида представлены в табл. 5.15.

Влияние природы растворителя на адсорбционные свойства межфазных образований.

Система: 0,1 М раствор Ln(III) (рН 5,3) / 0,05 М Д2ЭГФК в разбавителе

Растворитель	Ln(III)	$A_{\infty} \cdot 10^6$, моль/м ²	S_0 , нм ²
толуол	Pr(III)	$0,63 \pm 0,11$	$2,95 \pm 0,60$
	Er(III)	$1,00 \pm 0,12$	$1,65 \pm 0,19$
	Yb(III)	$1,25 \pm 0,12$	$1,33 \pm 0,21$
гептан	Pr(III)	$1,11 \pm 0,22$	$1,50 \pm 0,30$
	Er(III)	$1,48 \pm 0,15$	$1,12 \pm 0,11$
	Yb(III)	$1,75 \pm 0,08$	$0,95 \pm 0,04$
тетрахлорметан	Pr(III)	$0,19 \pm 0,04$	$8,74 \pm 1,84$
	Er(III)	$0,25 \pm 0,05$	$6,64 \pm 1,33$
	Yb(III)	$0,33 \pm 0,03$	$5,03 \pm 0,46$

Анализируя данные, приведенные в таблице, нетрудно видеть, что более высокая величина предельной адсорбции соответствует ди-(2-этилгексил)фосфатам лантаноидов, имеющим более высокие молярные массы (раздел 4.5).

Природа разбавителя оказывает влияние на величину предельной адсорбции. Накопление Ln(III) в межфазном слое в ряду исследуемых разбавителей больше в случае гептана (раздел 3.2) и для этого же разбавителя величина предельной адсорбции максимальна.

Взаимодействие растворитель-полимер, или «качество» растворителя, влияет на адсорбцию материала ввиду разных причин. Во-первых, взаимодействие растворитель-полимер определяет конформацию ди-(2-этилгексил)-фосфата лантаноида в растворе. Полимерная молекула может принимать развернутую конформацию в одних растворителях и сжиматься в других. В случае тетрахлорметана, когда площадь, занимаемая молекулой на поверхности жидкость/воздух максимальна, конформация развернутая. Во-вторых, растворитель влияет на адсорбцию через изменение сил межмолекулярного взаимодействия. Зависимость величины предельной адсорбции от вида разбавителя также связана с его полярностью и поверхностным натяжением. Следует заметить, что величина площади, занимаемой молекулой в адсорбционном слое, указывает на развитую структуру адсорбирующейся молекулы.

Поверхностная активность материала межфазных образований, синтезируемого в поле механических колебаний, представлена в табл. 5.16.

Таблица 5.16.

Влияние природы растворителя на адсорбционные свойства межфазных образований.

Система: 0,1 М раствор Ln(III) (рН 5,3) / 0,05 М Д2ЭГФК в разбавителе

Растворитель	Ln(III)	$A_{\infty} \cdot 10^7$, моль/м ²	S_0 , нм ²
гептан	Pr(III)	$1,99 \pm 0,16$	$8,34 \pm 0,67$
	Ho(III)	$2,02 \pm 0,06$	$8,19 \pm 0,24$
	Yb(III)	$2,99 \pm 0,12$	$5,56 \pm 0,22$
толуол	Pr(III)	$3,16 \pm 0,13$	$5,24 \pm 0,21$
	Ho(III)	$2,62 \pm 0,13$	$6,34 \pm 0,32$
	Yb(III)	$2,20 \pm 0,18$	$7,53 \pm 0,60$
тетрахлорметан	Pr(III)	$5,10 \pm 0,05$	$3,26 \pm 0,03$
	Ho(III)	$4,23 \pm 0,30$	$3,92 \pm 0,57$
	Yb(III)	$3,96 \pm 0,28$	$4,19 \pm 0,29$

Локальный подвод механической энергии в межфазный слой экстракционной системы приводит к тому, что формирующиеся межфазные образования имеют меньшую молярную массу (раздел 4.5.1). Вибрация разрывает непрочные коагуляционные контакты между частицами, увеличивается доля фазовых контактов; кристалличность. Полученный таким образом материал, будучи растворенным в разбавителе, содержащем Д2ЭГФК, приводит к более низкой величине адсорбции на границе жидкость/воздух (табл. 5.16).

Целесообразность проведения данных исследований обусловлена тем, что в настоящее время межфазным образованиям, самопроизвольно синтезируемым в переходной области экстракционной системы при извлечении РЗЭ растворами Д2ЭГФК, уделено не достаточно внимания. Известно, что они обладают различной структурой (аморфной и кристаллической), зависящей от начальных условий проведения процесса экстракции [171, 185, 187]. Определены реологические параметры межфазных образований и показано, что они обладают повышенной вязкостью и механической прочностью [210, 211]. Следует отметить, что изучение этих свойств проводилось *in situ*.

Свойства материала межфазных образований на основе солей ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, извлеченных из переходной области экстракционной системы, определены впервые. Интерес к изучению ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов обусловлен поиском новых материалов, свойства которых могут быть уникальными.

Сопоставление кинетических данных, фотографических изображений фрагментов ДМС, результатов рентгенофазового анализа, температур плавления материала межфазных образований и резонансной частоты позволяет определить временные и концентрационные диапазоны, в которых наблюдаются изменения структуры межфазных образований. Материал межфазных образований, самопроизвольно образующийся в межфазном слое экстракционной системы, содержит в основном среднюю соль, для которой определены параметры решетки. Наличие полимеров в составе материала подтверждается ИК-спектрами, в которых наблюдаются полосы с частотами 1180 и 1090 см^{-1} , относящиеся соответственно к колебаниям $\nu_{\text{as}}(\text{PO})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{PO})$ мостиковых алкилфосфатных групп в линейных полимерах.

Интерес к изучению смачивающей способности межфазных образований связан с огромным практическим значением, обусловленным разработкой покрытий, обладающих гидрофобными свойствами. При создании таких покрытий необходимо учитывать иерархическое структурирование поверхности, включая наноразмерный уровень и низкие значения поверхностного натяжения. Учеными Института физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина предложено покрытие на основе нанотрубок нитрида бора, обладающее химической стойкостью и механической прочностью. За возникновение гидрофобных свойств ответственна кривизна и шероховатость поверхности покрытия из нанотрубок, а также адсорбция углеводородных загрязнений на поверхности [373]. При формировании гидрофобных покрытий другими авторами предлагается использование органосилоксановых материалов [374].

Полученные в данном разделе экспериментальные данные показали, что материал межфазных образований на основе солей Д2ЭГФК обладает гидрофобными свойствами, позволяя модифицировать твердые поверхности различных изделий и деталей, придавая им водоотталкивающую способность, предотвращая обледенение различных проводов и конструкций. Для полученных покрытий проведен анализ сохранения гидрофобных свойств модифицированных поверхностей и тканей. Материал, нанесенный на алюминиевый, медный провод и на хлопчатобумажную ткань, хорошо удерживается, а гидрофобные свойства модифицированных поверхностей сохраняются в течение длительного времени. Алюминиевый провод, покрытый тонкой пленкой материала межфазного образования, в атмосферных условиях (диапазон температур $0^{\circ}\text{C} \div -20^{\circ}\text{C}$ и влажность $60 \div 98\%$) характеризуется постоянством свойств. Величина краевого угла смачивания в течение двух месяцев не изменилась, однако толщина к концу испытаний заметно уменьшилась. Следует также заметить, что величина краевого угла смачивания хлопчатобумажной ткани, пропитанной материалом межфазных образований, после стирки уменьшилась на 5 %. При разработке покрытий для стеклянных изделий необходимо, чтобы наносимый материал был прозрачным. Таким образом, предложенный в работе метод может быть использован для получения гидрофобных покрытий, в которых остро нуждаются энергосбытовые, сервисные и другие организации.

Интерес к изучению магнитных свойств межфазных образований обусловлен созданием материалов для записи, хранения и передачи информации. Перспектива использования магнетиков связана с получением компактных устройств со сверхвысокоемкой магнитной памятью, способной к сохранению в течение определенного времени остаточной намагниченности, т.е. обладающие магнитной памятью. Одним из примеров материалов для устройств магнитной памяти является комплекс Fe(II) [375], имеющий способность существовать в диамагнитном и парамагнитном состояниях. Переход между этими состояниями осуществляются при определенном воздействии

на систему. Эффективным оказалось применение соединений кобальта для фотопереключаемых магнитных материалов. В качестве примера можно привести о-семихиновый комплекс кобальта [376]. Магнитная лента, покрытая тонкой пленкой из ди-(2-этилгексил)фосфата величина празеодима (III) способна к записи информации.

Знания только магнитных свойств материалов в большинстве случаев является недостаточным и требует знания их электрических свойств. Так как свойства межфазных образований коррелируют с количеством РЗЭ, накопившимся в переходном слое экстракционной системы, то, изменяя начальные условия проведения процесса извлечения вещества можно получать материалы с заданными параметрами. Кроме того, поскольку ДЭГФК экстрагирует многие металлы, то синтезируемые материалы могут быть весьма разнообразными.

Локальное колебательное воздействие вибратора в межфазном слое приводит к разрушению первичных контактов между частицами лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты. Вследствие этого волокнистая структура материала, характерная для системы в отсутствие колебательного воздействия, не формируется при наличии колебаний. Рассмотренный метод позволяет получать материал лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты с безволокнутой структурой, с более плотной упаковкой частиц лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты. Это обеспечивает синтез в ДМС экстракционной системы материала с более высокой температурой плавления, плотностью, магнитной восприимчивостью, адсорбционной способностью; более низкой электропроводностью и заданной смачиваемостью.

Анализ литературных данных показал [348, 349], что постановка задачи и полученные результаты данной работы являются новыми и не имеют прямых аналогов. Ближайшими аналогами являются структурирование полимера на подложке стоячей акустической волной [349] и акустическое управление самосборкой ансамбля коллоидных частиц [336, 351].

Несомненно, появление новых материалов является актуальной задачей, поскольку способствует расширению возможностей совершенствования параметров устройств. Изучение свойств самопроизвольно образующихся на межфазной поверхности ди-(2-этилгексил)фосфатов Ln(III) соответствует задаче разработки новых видов материалов, сформулированной в выдвинутой Президентом Российской Федерации в 2007 г. «Стратегии развития nanoиндустрии».

Результаты теоретических исследований, имеющие фундаментальный характер, расширяют знания в области методов синтеза по принципу «снизу-вверх», что совершенно необходимо для появления инновационных проектов в индустрии наносистем. Знания механизма важно также для смежных областей науки, в частности, разработки теоретических основ инновационных энергосберегающих технологий.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод интенсификации экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК (или ТБФ) путем локального колебательного воздействия в динамическом межфазном слое экстракционной системы. Установлено наличие резонансной частоты, при которой коэффициент ускорения экстракции принимает максимальное значение, достигающее 5. Впервые определен спектральный состав спонтанной поверхностной конвекции и обосновано существование резонансного режима экстракции.
2. Впервые установлено, что при локальном воздействии механических колебаний в ДМС изменяются его структура и свойства, что оказывает влияние на экстракцию РЗЭ и их накопление в ДМС.
3. Установлены основные параметры, влияющие на накопление РЗЭ в ДМС при колебательном воздействии. При экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК накопление Ln(III) в ДМС может достигать 45 % от его первоначально взятого количества в системе, а в случае экстракции РЗЭ растворами ТБФ – 15 %.
4. Показано, что резонансная частота и коэффициент затухания поверхностных волн могут служить критерием состояния ДМС.
5. Впервые установлено, что свойства материала межфазных образований, возникающих в экстракционной системе, изменяются при локальном колебательном воздействии в ДМС. Установлено, что в системах Ln(III) - Д2ЭГФК - разбавитель материал межфазных образований содержит в основном среднюю соль, для которой определены параметры решетки.
6. Показана зависимость свойств межфазных образований от условий проведения экстракции, и в частности, получен материал с заданным краевым углом смачивания от 120 до 27^0 , позволяющий модифицировать твердые поверхности.

7. Показано изменение свойств фаз в процессах экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК и ТБФ. Установлено увеличение вязкости, предельного напряжения сдвига и молярной массы экстракта обусловленное одновременным протеканием процессов коагуляции, ассоциации и полимеризации. Замечено слабое структурообразование в водной фазе, вызванное протеканием процессов эмульгирования и мицеллообразования. Установлено, что вибрация препятствует структурообразованию и обеспечивает более высокую агрегативную устойчивость дисперсной системы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ягодин Г.А., Каган С.З., Тарасов В.А. и др. Основы жидкостной экстракции – М.: Химия, 1981. – 400 с.
2. Последние достижения в области жидкостной экстракции / Под ред. Хансона К. – М.: Химия, 1974. – 645 с.
3. Альдерс Л. Жидкостная экстракция – М.: Иностранная литература, 1962. – 260 с.
4. Ягодин Г. А., Синегрибова О.А., Чекмарев А.М. Технология редких металлов в атомной технике. – М.: Атомиздат, 1974. – 344 с.
5. Zhao J., Zuo Y., Li D., Liu S. Extraction and separation of cerium (IV) from nitric acid solutions containing thorium (IV) and rare earths (III) by DЕНЕHP // *Alloys and Compounds*. 2004. V. 374. № 1-2. P. 438 - 441.
6. Wang X., Li W., Li D. Extraction and stripping of rare earths using mixtures of acidic phosphorus-based reagents // *J. Rare Earths*. 2011. V. 29. № 5. P. 413 - 415.
7. Михлин Е. Б., Березкина В. В., Титов А. А. Экстракционное выделение диспрозия из концентрата средних редкоземельных металлов // *Хим. технология*. 2004. № 4. С. 29 - 31.
8. Biswas R. K., Hayat M. A. Solvent extraction of zirconium (IV) from chloride media by D2ЕНРА in kerosene // *Hydrometallurgy*. 2002. V. 63. № 2. С. 149-158.
9. Kneissi F., Geist A., Nitsch W. Europium extraction into D2ЕНРА: Kinetics of mass transfer in a stirred cell // *Solv. Extr. and Ion Exch.* 1999. V. 17. № 3. P. 475 - 493.
10. Дупал А.Я. Кинетика экстракции меди и лантаноидов ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой: дис. ...канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1984. 236 с.
11. Sato T. Liquid-liquid extraction of rare-earth elements from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds // *Hydrometallurgy*. 1989. V. 22. № 1-2. P. 121 - 140.

12. Minagawa Y., Yamaguchi K. Relative extraction rates of rare earth ions from weakly acidic solution of binary mixture of rare earth chlorides by di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid/kerosine // *Hydrometallurgy*. 1990. V. 24. P. 333 - 350.
13. Белова В.В., Егорова Н.С., Вошкин А.А., Холькин А.И. Экстракция редкоземельных металлов, урана и тория из нитратных растворов бинарными экстрагентами // *Химическая технология*. 2014. Т. 15. № 2. С. 106-111.
14. Белова В.В., Вошкин А.А., Егорова Н.С., Холькин А.И. Экстракция редкоземельных металлов из нитратных растворов бинарным экстрагентом на основе CYANEX 272 // *Журнал неорганической химии*. 2010. Т. 55. № 4. С. 679 - 683.
15. Ласкорин Б.Н., Смирнов В.Ф. Экстракция урана из фосфорорганических растворов // *Ж. прикл. химии*. 1960. Т. 33. № 10. С. 2172 - 2179.
16. Sato T., Yoshino T., Nakamura T. Kudo T. The kinetics of aluminium (III) extraction from hydrochloric and nitric acid solutions by bis-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1979. V. 41. № 5. P. 731- 734.
17. Islam F., Biswas R. K. The Solvent extraction of vanadium (IV) with HDEHP in benzene and kerosene: The solvent extraction of vanadium (IV) from sulphuric acid solution with bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid in benzene and kerosene // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1980. V. 42. № 3. P. 415 - 420.
18. Палант А.А., Панфилова Л. Г., Резниченко В.А. Кинетика экстракции шестивалентного молибдена Д2ЭГФК // *Ж. прикл. химии*. 1978. Т. 51. № 6. С. 1257 - 1259.
19. Касимов Ф.Д., Николаев В.М., Касимова В.А., Скобелев Н.Ф. Кинетика экстракции трансплутониевых и редкоземельных элементов в системе Д2ЭГФК-разбавитель-карбоновая кислота - ДТПА // *Радиохимия*. 1977. Т. 19. № 4. С. 442 - 446.
20. Hughes M. A., Biswas R. K. The kinetics of vanadium (IV) extraction in the acidic sulphate-D2EHPA n-heptane system using the rotating diffusion cell technique // *Hydrometallurgy*. 1991. V. 26. № 3. P. 281 - 297.

21. Coleman, C.F., Roddy J.W. Law of mass action and nonideality in extraction with amine sulphate. // Solvent Extraction Chemistry; Proceedings of the International Conference. – Amsterdam. North Holland, 1966. P. 322 - 326.
22. Roddy J.W., Coleman C.P., Arai S. Mechanism of the slow extraction of iron (III) from acid perchlorate solutions by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid in n-octane // J. Inorg. Nucl. Chem. 1971. V. 33. № 4. P. 1099 - 1118.
23. Тарасов В.В., Ягодин Г.А. Кинетика экстракции / Итоги науки и техники. Неорганическая химия. – М.: ВИНТИ. 1974. Т. 4. 117 с.
24. Тарасов В.В., Ягодин Г.А. // В кн.: Последние достижения в области жидкостной экстракции. – М.: Химия, 1974. – С. 378 - 439.
25. Фомин А.В., Ягодин Г.А., Тарасов В.В. Кинетика экстракции урана (VI) синергетической смесью Д2ЭГФК и ТБФ // Радиохимия. 1977. Т. 19. № 5. С. 645 - 648.
26. Клетеник Ю.Б., Навроцкая В.А. О роли гетерогенных реакций в кинетике установления некоторых экстракционных равновесий // Ж. физич. химии. 1972. Т. 46. № 3. С. 620 - 623.
27. Навроцкая В.А., Клетеник Ю.Б. Кинетика экстракции железа диизоамилортофосфорной кислотой // Ж. неорг. химии. 1969. Т. 14. № 7. С. 1900 - 1905.
28. Клетеник Ю.Б., Потапова А.И. Об определении удельной поверхности раздела фаз в экстракционных системах // Ж. физич. химии. 1972. Т. 46. № 2. С. 525.
29. Vandergrift G.F., Horwitz E.P. Interfacial activity of liquid-liquid extraction reagents 1. Dialkylphosphorus acids // J. Inorg. Nucl. Chem. 1980. V. 42. № 1. P. 119 - 125.
30. Фомин А.В. Исследование некоторых поверхностных процессов на примере экстракции урана и циркония ди-2-этилгексилфосфорной кислотой: Автореф. дисс. канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1975. 16 с.
31. Тарасов В.В., Фомин А.В., Ягодин Г.А. Исследование кинетики экстракции урана и циркония из сернокислых сред растворами Д2ЭГФК // Радиохимия. 1977. Т. 19. № 6. С. 753 - 758.

32. Brodard, P.; Vauthey, E. Application of Transient Evanescent Grating Technique to the Study of Liquid/Liquid Interfaces // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 4668 - 4678.
33. Тарасов В.В. Исследование кинетики экстракции циркония из азотно-кислых растворов ди-2-этилгексилфосфорной кислотой: Автореф. дисс. канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1968. 16 с.
34. Тарасов В.В., Новиков А.П. и др. Межфазные процессы при экстракции кислот аминами // *Ж. физич. хим.* 1986. Т. 66. № 10. С. 2430 - 2434.
35. Тарасов В.В., Пичугин А.А., Ягодин Г.А. Определение вкладов поверхностной и объемной химических реакций в системах жидкость-жидкость // *ДАН СССР*. 1983. Т. 269. № 6. С. 1398 - 1402.
36. Тарасов В.В., Иванов А.Б., Ягодин Г.А. Об отличительных признаках объемных и поверхностных реакций, обуславливающих извлечение в экстракционных системах. // *ДАН СССР*. 1979. Т. 244. № 4. № 1. С. 126 - 128.
37. Danesi P.R., Vandegrift G.F., Horwitz E.P., Chiarizia R. Simulation of interfacial two – step consecutive reactions by diffusion in the mass – transfer kinetics of liquid-liquid extraction of metal cations // *J. Phys. Chem.* 1980. V. 84. № 26. P. 3582 - 3587.
38. Vandegrift G.F., Horwitz E.P. The mechanism of interfacial mass transfer of calcium in the system: di(2-ethylhexyl)phosphoric acid in dodecane-dilute nitric acid // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1977. V. 39. № 8. P. 1425 - 1428.
39. Hughes F.A. On the direct observation of films formed at a liquid-liquid interface during the extractions of metals // *Hydrometallurgy*. 1978. V. 3. № 1. P. 85 - 90.
40. Кизим Н. Ф. Динамическое разделение веществ при жидкостной экстракции // *Успехи химии*. 1992. Т. 61. № 8. С. 1515 - 1549.
41. Структурообразование и межфазные явления в системах жидкость-жидкость / Сб. науч. тр. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. – 460 с.
42. Linde H., Schwartz E., Groger K. Zum Auftreten des osrillatorishen Fegimes de Marangoni instability beim Stoffubergang // *Chem. Engng. Sci.* 1957. V. 22. № 5. P. 823 - 833.

43. Герщуни Г.З., Жуховицкий Е.М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости – М.: Наука, 1972. – 392 с.
44. Пикков Л. М., Рабинович Л. М. О расчете скорости массопереноса в жидкости при наличии эффекта Марангони // Теор. осн. хим. технол. 1989. Т.23. № 2. С. 166 - 170.
45. Анализ межфазного массообмена в условиях ячеечной структуры потоков в обеих фазах / У. Нитшке, П. Шварц, В. С. Крылов и др. // Теор. осн. хим. технол. 1985. Т. 19. № 5. С. 672 - 674.
46. Imashi N., Fujinawa K. Theoretical study of the stability of two fluid layers // J. Chem. Eng. Jap. 1966. V. 21. № 6/7. P. 583–607.
47. Wolf G.H. Dynamic stabilization of the Rayleigh-Taylor instability and the corresponding dynamic equilibrium // Z. Physik. 1961. V. 227. P. 291 - 300.
48. Wolf G.H. Dynamic stabilization of the interchange instability of a liquid-gas interface // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 24. № 9. P. 444 - 446.
49. Зеньковская С.М., Новосядлый В.А. Параметрическое возбуждение волн на границе раздела двухслойной системы // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. Спецвыпуск. Нелинейные проблемы механики сплошных сред. 2004. С. 117 - 123.
50. Герценштейн С.Я., Козлов И.И., Прокофьев В.В. и др. Неустойчивость Рэлея-Тейлора в ячейке Хеле-Шоу: влияние начальных возмущений // Известия РАН. Механика жидкости и газа. 2008. № 3. С. 12 - 18.
51. Каминский В.А., Дильман В.В. Моделирование межфазной неустойчивости в процессах испарения // Математические методы в технике и технологии (ММТТ– 16): Тез. докл. XV Междунар. научной конф. – СПб, 2003. Т. 10. С. 113 - 115.
52. Каминский В.А., Обвинцева Н.Ю., Калачинская И.С., Дильман В.В. Моделирование конвекции Релея в нестационарном процессе испарения // Математическое моделирование. 2007. Т. 19. № 11. С. 3 - 10.
53. Зеньковская С.М., Новосядлый В.А. Влияние высокочастотной вибрации произвольного направления на возникновение конвекции в двухслойной

- системе с деформируемой границей раздела. М., 2007. 60 с. – Деп. в ВИНИТИ. 29.06.2007, № 683-В с.
54. Самохин С. П., Вайсов Д. В., Пожарская Г. И. и др. Исследование массопереноса в условиях межфазной конвекции методом корреляционной спектроскопии // Журн. физич. химии. 2000. Т. 74. № 8. С. 1502 - 1505.
 55. Головин А. А., Ермаков А. А., Рабинович Л. М. Модель массопередачи при экстракции в условиях спонтанной межфазной конвекции // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 4. С. 921 - 952.
 56. Эйдельман Е.Д. Влияние толщины слоя жидкости на соотношение размеров ячейки конвекции // Журн. тех. физики. 1998. Т. 68. №11. С. 7 - 11.
 57. Ермаков А. А., Рабинович Л. М. Массообмен в процессах жидкостной экстракции при самоорганизованной межфазной конвекции // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 2. С. 429 - 432.
 58. Каминский В.А., Дильман В.В. О неустойчивости Марангони при испарении бинарных смесей // Теор. осн. химич. технол. 2003. Т. 37. № 6. С. 569 - 574.
 59. Ермаков А.А., Данилов В.А., Коньшин Ю.А. Влияние физико-химических параметров на процесс массопередачи в системе жидкость/жидкость в условиях спонтанной межфазной конвекции // Журн. физич. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 223 - 226.
 60. Ермаков С. А., Ермаков А. А., Чупахин О. Н. Массоперенос с химической реакцией в условиях спонтанной межфазной конвекции в процессах жидкостной экстракции // Хим. пром. 1998. № 1. С. 46 - 48.
 61. Ermakov S.A., Ermakov A.A., Chupakhin O.N., Vaissov D.V. Mass transfer with chemical reaction in conditions of spontaneous interfacial convection in processes of liquid extraction // Chemical Eng. J. 2001. V. 84. P. 321 - 324.
 62. Irvin B.R. Energetics of the Marangoni instability // Langmuir. 1986. V. 2. P. 79 - 82.
 63. Каминский В.А., Рабинович Л.М. О критериях возникновения и структуре поверхностной конвекции при абсорбции и хемосорбции // Теор. осн. химич. технол. 1993. Т. 27. № 4. С. 359 - 367.

64. Дильман В.В., Аксельрод Ю.В., Хуторянский Ф.М. О механизме в условиях поверхностной конвекции // Теор. осн. химич. технол. 1977. Т. 11. № 1. С. 11 - 16.
65. Vazquez G., Antorrena G., Navaza J.M. Influence of surfactant concentration and chain length on the absorption of CO₂ by aqueous surfactant solutions in the presence and absence of induced Marangoni effect // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. P. 1088 - 1095.
66. Linde H., Schwarz P., Wilke H. Dissipative structures and nonlinear kinetics of the Marangoni-instability // Dynamics and Instability of Fluid Interfaces. Lecture Notes in Physics. 1979. V. 105. P. 75 - 119.
67. Shi Ying, Eckert Kerstin Acceleration of reaction fronts by hydrodynamic instabilities in immiscible systems // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. № 17. P. 5523 - 5533.
68. Тарасов В.В., Коваленко Н.Ф., Щербакова Г.С. и др. Линейное и радиальное течения Марангони поверхностно-активных веществ // Теор. осн. химич. техн. 2006. Т. 40. № 2. С. 124 - 129.
69. Kovalchuk N.M., Vollhardt D. Spontaneous nonlinear oscillation produced by alcohol transfer through water / alkane interface: an experimental study // Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Eng. Asp. 2006. V. 291. № 1 - 3. P. 101 - 109.
70. Sternling C.V., Scriven L.E. Interfacial turbulence: Hydrodynamic instability and the Marangoni effect // A.I.Ch.E. Journal. 1959. V. 5. № 4. P. 514 - 523.
71. Дупал А.Я., Тарасов В.В., Ягодин Г.А. и др. Самопроизвольная поверхностная конвекция при экстракции лантаноидов ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой // Коллоидный журнал. 1988. Т. 50. № 2. С. 355-358.
72. Linde H., Schwartz E., Groger K. Zum Auftreten des osrillatorishen Fegimes de Marangoni instability beim Stoffubergang // Chem. Engng. Sci. 1957. V. 22. № 5. P. 823 - 833.
73. Каминский В.В., Дильман В.В. Неустойчивость Рэлея в процессах испарения // Журн. физич. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 558 - 562.

74. Wolf G.H. The dynamic stabilization of the Rayleigh-Taylor instability and the corresponding dynamic equilibrium // *Z. Physik*. 1996. В. 227. S. 291-300.
75. Troyon F., Gräber R. Theory of dynamic stabilization of the Rayleigh-Taylor instability // *Phys. Fluids*. 1971. V. 14. № 10. P. 2069 - 2073.
76. Черепанов А.А. Влияние вибраций на гидродинамические системы: Резонансы и осредненные эффекты: Автореф. дисс. докт. физ.-мат. наук. Пермь: Пермский государственный университет, 2000. 32 с.
77. Wolf G.H. Dynamic stabilization of the interchange instability of a liquid-gas interface // *Phys. Rev. Lett.* 1970. V. 24. № 9. P. 444 - 446.
78. Безденежных Н.А., Брискман В.А., Пузанов Г.В. и др. О влиянии высокочастотных вибраций на устойчивость границы раздела жидкостей // В кн.: Гидродинамика и массотеплообмен в невесомости. – М.: Наука, 1982. – С. 34 - 39.
79. Безденежных Н.А., Брискман В.А., Черепанов А.А. и др. Управление устойчивостью поверхности жидкости с помощью переменных полей // В кн.: Гидромеханика и процессы переноса в невесомости. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. С. 37 - 56.
80. Любимов Д.В., Черепанов А.А. О возникновении стационарного рельефа на поверхности раздела жидкостей в вибрационном поле // *Изв. АН СССР. МЖГ*. 1986. № 6. С. 8 - 13.
81. Голубина Е.Н. Кинетика волнообразования на межфазной поверхности: дисс. канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. 197 с.
82. Chatterjee S., Gopal E. S. Effects of capillary waves on the thickness of wetting layers // *J. Phys. Chem.* 1988. V. 49. № 4. P. 675 - 680.
83. Tsekov R., Radoev R. Rupture of thinning liquid films. Influence of surface wave's spatial correlations // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1992. V. 88. № 2. P. 251 - 253.
84. Kawczynski A. Chemical models of leading center and pacemaker // *Pol. J. Chem.* 1986. V. 60. № 1-3. P. 223 - 237.

85. Rojman J. A., Epstein I. R. Convective effects on chemical waves. I. Mechanisms and stability criteria // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. № 12. P. 4966 - 4972.
86. Vogel V., Mobius D. Resonance of transverse capillary and longitudinal waves as a tool for monolayer investigations at the air/water interface // *Langmuir.* 1989. V. 5. № 1. P. 129 - 133.
87. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. – М.: Государственное издательство физико-химической литературы, 1959. – 699 с.
88. Бутиков Е. И., Быков А. А., Кондратьев А. С. Физика – М.: Наука, 1991. – 640 с.
89. Носков Б.А. Поверхностные волны при относительном движении контактирующих фаз // *Коллоидный журнал.* 1987. Т. 49. № 5. С. 889 – 897.
90. Носков Б.А., Васильев А.А. Волны на поверхности растворов ПАВ // *Коллоидный журнал.* 1988. Т. 50. № 5. С. 909 - 918.
91. Богословский А.В., Алтунина Л.К. Низкочастотные вибрационный метод исследования взаимодействия несмешивающихся жидкостей и границы их раздела // *Межмолекулярные взаимодействия и электронные процессы в растворах.* – Новосибирск: Наука. Сиб. Отделение, 1987. С. 55-59.
92. Mann J.A. Dynamical surface tension and capillary waves // *Surface and Colloid Sci.* 1984. V. 13. № 1. P. 142 - 212.
93. Waterman H.A. Measurement of the dynamic shear modulus of surface layers // *J. Colloid Interface Sci.* 1984. V. 101. № 2. P. 377 - 383.
94. Носков Б.А. Динамическая поверхностная упругость растворов поверхностно-активных веществ // *Коллоидный журнал.* 1982. Т. 44. № 3. С. 492 - 498.
95. Hansen R. S., Ahmad J. Waves at interface // *Prog. Surface Membrane Sci.* 1971. № 4. P. 1 - 64.
96. Lucassen–Reynders E.H., Lucassen J. Properties of capillary waves // *J. Adv. Colloid Interface Sci.* 1969. № 2. P. 347 - 395.

97. Zhang Z., Tsuumoto, I., S. Takahashi S. et. all. Monitoring of molecular collective behavior at a liquid/liquid interface by a time-resolved quasi-elastic laser scattering method // *J. Phys. Chem. A*. 1997. V. 101. № 17. P. 4163 - 4166.
98. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Среднечастотное волновое движение жидкостей при спонтанной поверхностной конвекции // *Журн. физич. химии*. 2003. Т. 77. № 12. С. 2286 - 2290.
99. Linde H., Velarge M.G., Waldhelm W., Loeschcke K., Wierschem A. On the Various Wave Motions Observed at a Liquid Interface Due to Marangoni Stresses and Instability // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. № 5. P. 1396 - 1412.
100. Bratsun D. A., De Wit A. On Marangoni convective patterns driven by an exothermic chemical reaction in two-layer systems // *Phys. of Fluids*. 2004. V. 16. № 4. P.1082 - 1096.
101. Ермаков С.А., Ермаков А.А. Вайсов Д.В. и др. Влияние концентрации и поверхностной активности переносимого реагента на интенсивность массопереноса с химической реакцией в условиях самопроизвольной межфазной конвекции // *Метастабильные состояния и фазовые переходы*. 2000. № 4. С. 129 - 136.
102. Ping L., Guangji Z., Zai-Sha M. Experimental study of Marangoni effect on mass transfer of pendent single drops in MIBK-acetic acid – water system // *Int. Solv. Extr. Conf. (ISEC'05)*. – Beijing, 2005. P. 339 - 344.
103. Arendt B., Eggers R. Interaction of Marangoni convection with mass transfer effects at droplets // *Int. J. heat and mass transfer*. 2007. V. 50. № 13-14. P. 2805 - 2815.
104. Wegener M., Grünig J., Stüber J., Paschedag A., Kraume M. Transient rise velocity and mass transfer of a single drop with interfacial instabilities – experimental investigations// *Chem. Eng. Sci.* 2007. V. 62. № 11. P. 2967 - 2978.

105. Lappa M., Piccalo C., Carotenuto L. Fluid dynamics and dissolution kinetics in immiscible organic systems with dispersed droplets // *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Eng. Asp.* 2005. V. 261. № 1-3. P. 177 - 186.
106. Linde H., Schwarz E., Gröger K. Zum Auftreten des oszillatorischen regimes der Marangoni-Instabilität beim stoffübergang // *Chem. Eng. Sci.* 1967. V. 22. № 6. P. 823 - 836.
107. Linde H., Velarde M.G. Interfacial wave motions due to Marangoni instability. I. Traveling periodic wave trains in square and annular containers // *J. Colloid Interface Sci.* 1997. V. 188. № 1. P. 16 - 26.
108. Wierschem A., Velarde M.G., Linde H. et al. Interfacial wave motions due to Marangoni instability. II. Three-dimensional characteristics of surface wave in annular containers // *J. Colloid Interface Sci.* 1999. V. 212. № 2. P. 365 - 383.
109. Linde H., Velarde M.G., Waldhelm W. et al. Interfacial wave motions due to Marangoni instability. III. Solitary waves and (periodic) wave trains and their collisions and reflections leading to dynamic network (cellular) patterns in large containers // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 236. № 4. P. 214 - 224.
110. Linde H., Schwartz E., Gröger K. Zum Auftreten des oscillatorischen regimes de Marangoni instabilität beim stoffübergang // *Chem. Engng. Sci.* 1967. V. 22. № 5. S. 823 - 833.
111. Linde H., Schwarz E. Untersuchungen zur charakteristik der frei grenzflächenkonvektion beim stoffübergang an fluiden grenzen // *Z. Phys. Chem.* 1963. V. 224. № 5 - 6. S. 331 - 345.
112. Earnshaw J. C., Hughes C.J. High-frequency capillary waves on the clean surface of water // *Langmuir.* 1991. V. 7. № 11. P. 2489 - 2491.
113. Носков Б.А., Александров Д.А., Григорьев Д.О., Миллер Р. Релаксационная спектрометрия поверхностного слоя мицеллярных растворов поверхностно-активных веществ. // *Коллоидный журнал.* 1999. Т. 61. № 3. С. 378 - 382.

114. Григорьев Д.О., Носков Б.А., Семченко С.И. Кинетическое исследование растворов додецилпиридиний бромида методом капиллярных волн // Коллоидный журнал. 1993. Т. 55. № 5. С. 45 - 49.
115. Носков Б.А. Влияние двумерной неоднородности поверхностной пленки на распространение капиллярных волн // Коллоидный журнал. 1996. Т. 58. № 1. С. 62 - 66.
116. Пейн Г. Физика колебаний и волн. – М.: Мир, 1979. – 390 с.
117. Крауфорд Ф. Волны. – М.: Наука, 1984. – 512 с.
118. Яворский Б.М., Пинский А.А. Основы физики. – М.: Наука, 1981. Т. 2. – 448 с.
119. Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч. Массоперередача. – М.: Химия, 1982. – 696 с.
120. Durrani K., Hanson C., Hughes M.A. Droplet phenomena in the Ni/Na/D2EHPA /H₂O system // Metallurgical Transactions. 1977. V. 8. № 1. P. 169 - 174.
121. Юртов Е.В., Королева М.Ю. Кинетика расслаивания экстрагирующих эмульсий // Коллоидный журнал. 1994. Т. 56. № 4. С. 588 - 591.
122. Королева М. Ю. Кинетика процессов и квазиравновесие в концентрированных обратных эмульсиях: Автореф. дис. докт. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. 32 с.
123. Koroleva M.Yu., Yurtov E.V. Water mass transfer in W/O emulsions // J. Colloid and Interface Sci. 2006. V. 297. № 2. P. 778 - 784.
124. Королева М.Ю., Юртов Е.В. Исследование и моделирование реологических свойств концентрированных обратных эмульсий // Коллоидный журнал. 1994. Т. 56. № 4. С. 513 - 517.
125. Королева М.Ю., Юртов Е.В. Перенос воды каплями нанодисперсии в обратной эмульсии // Коллоидный журнал. 2003. Т. 65. № 1. С. 41 - 46.
126. Синегрибова О.А., Чижевская С.В. Поведение некоторых веществ на границе раздела фаз и время расслаивания водной и органической фаз // Радиохимия. 1992. Т. 34. № 5. С. 76 - 82.

127. Синегрибова О.А. Влияние некоторых примесей на скорость коалесценции капель в экстракционной системе ТБФ – HNO_3 – HCl // Радиохимия. 1995. Т. 37. № 5. С. 441 - 445.
128. Праведников А.Н., Симакова Г.А., Грицкова И.А. и др. Микроэмульгирование при химической реакции на границе раздела фаз // Коллоидный журнал. 1985. Т. 47. № 1. С. 189 - 192.
129. Царькова М.С., Никитина Т.С., Грицкова И.А. и др. Влияние природы эмульгатора на свойства эмульсий трифторстирола // Коллоидный журнал. 1989. Т. 51. № 2. С. 391 - 396.
130. Villa C.H., Lawson L.B., Li Y., Papadopoulos K.D. Internal coalescence as a mechanism of instability in water-in-oil-in-water double-emulsion globules // Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids. 2003. V. 19. № 2. С. 244 - 249.
131. Sitnikova N.L., Sprik R., Wegdam G. et al. Spontaneously formed trans-anethol/water/alcogol emulsions: mechanism of formation and stability // Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids. 2005. V. 21. № 16. С. 7083 - 7089.
132. Ganachaud F., Katz J.L. Nanoparticles and nanocapsules created using the ouzo effect: spontaneous emulsification as an alternative to ultrasonic and high-shear devices // ChemPhysChem: A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry. 2005. V. 6. № 2. С. 209 - 216.
133. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Фазовые равновесия и неравновесные структуры в системе ди-(2-этилгексил)фосфат натрия – декан – вода // Коллоидный журнал. 2004. Т. 66. № 5. С. 702 - 707.
134. Соловкин А.С., Ягодин Г.А. Экстракционная химия циркония и гафния // Итоги науки. Сер. Химия. – М.: ВИНТИ, 1969. Ч. 1. Вып. 14. 74 с.
135. Тарасов В.В., Кизим Н.Ф., Чжан Дун Сян Эффекты динамических межфазных слоев систем жидкость-жидкость // Вода: Химия и экология. 2010. № 12. С. 41 - 53.

136. Голованов В.И., Кузнецов С.М. Комплексы меди(II) с ди-(2-этилгексил)-фосфатом по данным рН-потенциометрического титрования // Вест. Челябин. Ун-та. Сер. 4. Химия. 2001. № 1. С. 5 - 17.
137. Чекмарев А.М., Ким В.Е., Синегрибова О.А. и др. Термодинамика ассоциации и мицеллообразования фосфорорганических экстрагентов в толуоле // Коллоидный журнал. 1997. Т. 63. № 4. С. 548 - 553.
138. Букарь Н.В. Мицеллообразование и микроэмульгирование в экстракционных системах, содержащих ди-2-этилгексилфосфорную кислоту: Автореф. дис. канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1996. 17 с.
139. Стоянов Е.С., Михайлов В.А., Чекмарев А.М. Состав и строение ассоциатов азотной кислоты, экстрагируемых 100%-ным трибутилфосфатом из ее разбавленных водных растворов // Журн. неорг. химии. 1990. Т. 35. № 6. С. 1442 - 1450.
140. Osseo-Asare K. Aggregation, reversed micelles, and microemulsions in liquid liquid extraction: the tri-n-butyl Phosphate - Diluent - water - electrolyte system // Advances in Colloid and Interface Science. 1991. V. 37. № 2. P. 123 - 180.
141. Василенко В. А. Моделирование процессов массопереноса в системах жидкость/жидкость с учетом образования межфазных структур: Автореф. дисс. канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2001. 16 с.
142. Эмульсии / Под ред. Ф. Шермана – Л.: Химия, 1972. – 448 с.
143. Mäntysalo M., Mäntysalo E. Extraction and filtering in ultrasonic field: Finite element modeling and simulation of the processes // Ultrasonics. 2000. V. 38. № 1 - 8. P. 723 - 726.
144. Хмелев В.Н., Попова О.В. Многофункциональные ультразвуковые аппараты и их применение в условиях малых производств, сельском и домашнем хозяйстве: научная монография / Алт. гос. техн. ун-т. им. И.И. Ползунова. - Барнаул: Изд. АлтГТУ, 1997. 160 с.
145. Свитова Т.Ф., Смирнова Ю.П., Писарев С.А. Самопроизвольное формирование промежуточных фаз и динамика межфазного натяжения в сис-

- темах вода – НП АВ - октан // Коллоидный журнал. 1994. Т. 56. № 3. С. 436 - 440.
146. Измайлова В.Н., Пелех В.В., Ямпольская Г.П. Структурообразование и реологические свойства межфазных адсорбционных слоев бычьего сыро-роточного альбумина на границе водный раствор – толуол в присутствии хлоридов щелочных металлов. 1. Динамика формирования и слияние солей не реологические свойства межфазных слоев // Коллоидный журнал. 1998. Т. 60. № 3. С. 319 - 322.
147. Измайлова В.Н., Пелех В.В. Структурообразование и реологические свойства межфазных адсорбционных слоев бычьего сыро-роточного альбумина на границе водный раствор – толуол в присутствии хлоридов щелочных металлов. 2. Реологические параметры и долговечность // Коллоидный журнал. 1998. Т. 60. № 3. С. 323 - 326.
148. Dabrowski A. Adsorption — from theory to practice // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2001. V. 93. № 1 - 3. P. 135 - 224.
149. Miller R., Kretschmar G. Adsorption kinetics of surfactants at fluid interfaces // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1991. V. 37. P. 97 - 121.
150. Файнерман В.Б. Кинетика адсорбции из растворов на жидкой деформируемой границе раздела фаз // Коллоидный журнал. 1980. Т. 42. № 1. С. 96 - 99.
151. Mareschal M., Turg P. Kinetics of adsorption of an amphiphilic molecule near a liquid-liquid interface // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. P. 10723 - 10729.
152. Мурашова Н.М., Муслова Н.В., Кобзиева Н.Р., Юртов Е.В. Устойчивость эмульсий в системах с фосфорорганическими экстрагентами и лантаноидами // XIII Российская конф. по экстракции. Тез. докл. Ч.1. – М., 2004. С. 180 - 181.
153. Neumann R.D., Park S.J. Characterization of association microstructures in hydrometallurgical nickel extraction by D2EHPA // *J. Colloid Interface Sci.* 1992. V. 152. № 1. P. 41 - 52.

154. Букаръ Н.В., Ким В., Оленичева О.О., Синегрибова О.А., Чекмарев А.М. Ассоциативные и агрегативные процессы в экстракционных системах, содержащих фосфорорганические соединения // Структурообразование и межфазные явления в системах жидкость-жидкость / РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М., 2001. С. 155 - 173.
155. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. – Л.: Химия, 1975. – 246 с.
156. Watarai H., Gotoh M., Gotoh N. Interfacial mechanism in the extraction kinetics of Ni(II) with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol and molecular dynamics simulation of interfacial reactivity of ligand // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1997. V. 70. P. 957 - 964.
157. Higgins D., Corn R. Second harmonic generation studies of adsorption at a liquid/liquid electrochemical interface // J. Phys. Chem. 1993. V 97. № 2. P. 489 - 493.
158. Wang Y., Borguet E., Eisental K.B. Generalized interface polarity scale based on second harmonical spectroscopy // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 4927 - 4932.
159. Родин В.В., Измайлова В.Н. Межфазные адсорбционные слои желатины на жидких границах раздела фаз по данным ЯМР // Коллоидный журнал. 1994. Т. 56. № 1. С. 91 - 96.
160. Автушенко С.С., Николаев Б.Л., Шляков А.М. О структурообразовании белка в водно-масляных эмульсиях по данным ^1H -ЯМР // Коллоидный журнал. 1993. Т. 55. № 1. С. 3 - 4.
161. Nakatani K., Sudo M., Kitamura N. Intrinsic droplet-size on mass transfer rate across a single-microdroplet/water interface: Role of adsorption on spherical liquid/ liquid boundary // J. Phys. Chem. 2001. V. 102. № 16. P. 2908 - 2913.
162. Василенко В.А., Кольцова Э.М., Тарасов В.В. и др. Методы неравновесной термодинамики для исследования и моделирования массообменных процессов в системах жидкость-жидкость // Теор. осн. химич. технологии. 2007. Т. 41. № 5. С. 524 - 529.

163. Тарасов В.В., Фомин А.В., Ягодин Г.А. Поверхностно-активные свойства Д2ЭГФК // Журн. физич. химии. 1971. Т. 45. № 5. С. 1300.
164. Тарасов В.В., Иванов А.П. Диффузия через растущий структурно-механический барьер // Физико-химические явления на границах раздела фаз: Труды МХТИ им. Д.И.Менделеева. – М., 1980. Выпуск 114. С. 42 - 45.
165. Золотов Ю. А., Алимарин И. П., Бодня В. А. Кинетика экстракции // Журн. аналит. химии. 1964. Т. 19. № 1. С. 28 - 36.
166. Торгов В.Г., Дроздова М.К., Ларионова З.А. Исследование равновесий при экстракции нитрата тория сульфоксидами, N-окисями и нейтральными фосфорорганическими соединениями // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. Наук. 1978. № 2. Вып. 1. С. 81 - 91.
167. Linde H., Schwartz E., Groger K. Zum Auftreten des osrillatorischen Fegimes de Marangoni instability beim Stoffubergang // Chem. Engng. Sci. 1957. V. 22. № 5. P. 823 - 833.
168. Савистовский Г. Межфазная конвекция // В кн.: Гидродинамика межфазных поверхностей / Под ред. Буевича Ю.А. и Рабиновича Л.М.. – М.: Мир, 1984. – С. 194 - 209.
169. Interfacial Nanochemistry: Molecular Science and Engineering at Liquid-Liquid Interfaces / Ed. H. Watarai. – NewYork: Academic/Plenum Publishers, 2005. – 321 p.
170. Solvent Extraction and Practice. Second Edition, Revised and Expanded / Ed. J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G. Choppin. – Marcel. Dekker Inc., 2004. – p. 224.
171. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Гели, микроэмульсии и жидкие кристаллы в экстракционных системах с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой // Химическая технология. 2006. № 6. С. 26 - 31.
172. Yurtov E. V., Murashova N. M. The role of structurization in extraction technology of heavy non-ferrous and rare earth metals. Metallurgy of Nonferrous and Rare Metals // Proceedings of Russian-Indian Symposium. – Moscow, 2002. – P. 329 - 336.

173. Кизим Н.Ф. Межфазные явления в системах жидкость-жидкость и динамические эффекты разделения некоторых d- и l-элементов: Автореф. дисс. докт. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1998. 32 с.
174. Ритчи Г.М., Эшбрук А.В. Экстракция: принципы и применение в металлургии. – М.: Металлургия. 1983, – 480 с.
175. Тарасов В.В., Ягодин Г.А., Пичугин А.А. Кинетика экстракции неорганических веществ. – М: ВИНТИ, 1984. Т. 11. 169 с.
176. Yurtov E. V., Murashova N. M. The role of structurization in extraction technology of heavy non-ferrous and rare earth metals. Metallurgy of Nonferrous and Rare Metals // Proceedings of Russian-Indian Symposium. – Moscow, 2002. P. 329 - 336.
177. Чекмарев А.М., Синегрибова О.А., Кушнерев А.В. и др. Микроэмульгирование в системе вода/Д2ЭГФNa/толуол в присутствии нитрата лантана // Коллоидный журнал. 1997. Т. 59. № 3. С. 399 - 402.
178. Patero E., Sjoblom J. Phase behaviour in metal extraction systems // Hydrometallurgy. 1990. V. 25. № 2. P. 231 - 256.
179. Fletcher A.W., Gage R.C. Delving with a siticeous crud problem in solvent extraction // Hydrometallurgy. 1985. V. 15. № 1. P. 5 - 9.
180. Ritcey G.M. Crud in solvent extraction processing – a review of causes and treatment // Hydrometallurgy. 1980. V. 5. № 2 - 3. P. 97 - 107.
181. Розен А.М., Захаркин Б.С., Николотова З.И. и др. Бидентантные экстрагенты для глубокого извлечения актиноидов из высокоактивных отходов // 15 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – М. 1993. Т. 3. С. 124 - 125.
182. Кизим Н.Ф., Ларьков А.П. Микроскопическое исследование межфазной границы в экстракционных системах нитрат РЗЭ – HNO₃ – ди(2-этилгексил) фосфорная кислота – толуол // Радиохимия. 1988. № 2. С. 190 - 195.
183. Кизим Н.Ф., Ларьков А.П. Формирование межфазной пленки при экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК // Радиохимия. 1991. Т. 33. № 1. С. 49 - 55.

184. Хлебус К.А., Пищулин В.П. Современное состояние экстракционного оборудования в технологии ядерного горючего. // X межд. молод. науч. конф. «Ядерное будущее: безопасность, экономика и право». Тез. докл. – СПб., 2007. С. 405 - 406.
185. Юртов Е.В. Структурообразование в экстракционных системах // Структурообразование и межфазные явления в системах жидкость-жидкость. Сб. научн. тр. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. С. 84 - 95.
186. Hunter R.J. Foundations of colloid science. – Oxford: Clarendon Press, 1987. – 649 p.
187. Юртов Е.В., Мурашова Н.М., Даценко А.М. Гелеобразование при экстракции тербия ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой // Журн. неорг. химии. 2006. Т. 51. № 4. С. 728 - 734.
188. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Структурообразование в экстракционных системах с соединениями металлов // Структурообразование и межфазные явления в системах жидкость-жидкость. Сб. научн. тр. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. С.125 - 137.
189. Neuman R.D., Zhou N.F., Jones M.A. et al. General model for aggregation of metal-extractant complexes in acidic organophosphorus solvent extraction systems // Sep. Sci. Tech. 1999. V. 25. № 5. P. 1655 - 1661.
190. Гиндин Л.М., Холькин А.И. Влияние полимеризации экстрагируемых комплексов на экстракционные равновесия металлов в системах с кислотными экстрагентами. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1969. Т. 1. № 2. С. 90 - 94.
191. Naifu Z., Jinguang W., Zhijian Y. et al. Investigation of aggregation in solvent extraction of lanthanides by acidic extractants (organophosphorus and naphthenic acid) // Science in China Series B: Chemistry. 1997. V. 40. Issue 1. P. 61 - 71.
192. Yurtov E.V., Murashova N.M. Gel-like DEHPA salts systems in the organic solutions and on the interface // Int. Solv. Extr. Conf. (ISEC'99). – Barcelona. Spain, 1999. P. 46.

193. Чекмарев А.М, Синегрибова О.А., Ким В. и др. Фазовое состояние и свойства многокомпонентных систем вода/ди-2-этилгексил фосфат натрия/масло // Коллоидный журнал. 1996. Т. 58. № 1. С. 109 - 114.
194. Fu X., Stevens G.W., Perera J.M. et al. Study of micellar extraction in the system (2-ethylhexyl)phosphonic acid mono(2-ethylhexyl)ester – Co(II) – surfactant // Solv. Extr. and Ion Exch. 1998. V. 16. № 4. P. 1111 - 1130.
195. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Гели, микроэмульсии и жидкие кристаллы в экстракционных системах с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой // Химическая технология. 2006. № 6. С. 26 - 31.
196. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Структурообразование в экстракционных системах с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой и соединениями металлов // Журн. неорганической химии. 2003. Т. 48. № 7. С. 1209 - 1215.
197. Синегрибова О. А., Муравьева О. В. Влияние мицеллообразования на параметры экстракционного извлечения металлов в ДЭГФК // Хим. технология. 2000. № 4. С. 15 - 21.
198. Измайлова В.Н., Ребиндер П. А. Структурообразование в белковых системах – М: Наука, 1976. – С. 244 - 245.
199. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д. Поверхностные явления в белковых системах – М.: Химия, 1988. – 240 с.
200. Ребиндер П. А. Избранные труды поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. – М.: Наука, 1978. – С. 368.
201. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии – М.: Наука, 1988. – 367 с.
202. Синегрибова О.А., Чижевская С.В. Влияние циркония на состояние поверхностного слоя водной фазы в экстракционной системе ТБФ - HNO₃ // Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42. № 8. С. 1397 - 1400.
203. Ягодин Г.А., Тарасов В.В., Фомин А.В. К вопросу о влиянии промежуточных и побочных продуктов гетерогенной реакции на скорость экстракции // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. № 6. С. 1346 - 1347.

204. Тарасов В.В., Новиков А.П., Ягодин Г.А. Кондуктометрическое зондирование приповерхностных слоев органической фазы в экстракционных системах // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 5. С. 1242 - 1245.
205. Тарасов В.В. Межфазные явления и кинетика экстракции неорганических веществ: Авт. дисс. докт. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1980. 32 с.
206. Pichugin A. A., Tarasov V. V., Arutyunyan V. A. Goruatchev S. V. Extraction kinetics of some metals in case of spontaneous interfacial convection // Int. Solv. Extr. Conf. (ISEC'90). – Kyoto, 1990. P. 158 - 163.
207. Тарасов В.В., Чжан Дун Сян Динамический межфазный слой в неравновесных системах жидкость/жидкость // Докл. АН. 1996. Т. 350. № 5. С. 647 - 649.
208. Тарасов В. В., Чжан Дун Сян, Ларин Г. Г. Массопередача при периодических возмущениях межфазной границы системы жидкость/жидкость // Теор. осн. хим. технологии. 2000. Т. 34. № 2. С. 188 - 194.
209. Пронин Е.В., Кизим Н.Ф., Рослякова О.М., Чекмарев А.М. Экстракционное разделение микрокомпонентов во внешнем электрическом поле // Докл. РАН. 2002. Т. 385. № 6. С. 788 - 789.
210. Кизим Н.Ф., Нестерова О.П., Малюкова В.А. Структурообразование в межфазном слое экстракционной системы // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 8. С.1360 - 1362.
211. Кизим Н.Ф., Малюкова В.А., Нестерова О.П. и др. Структурообразование в некоторых экстракционных системах // Структурообразование и межфазные явления в системах жидкость-жидкость. Сб. научн. тр. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. С. 260 - 281.
212. Yagodin G.A., Tarasov V.V., Ivakhno S.Yu. Condensed interfacial films in metal extraction systems // Hydrometallurgy. 1982. V. 8. № 1. P. 293 - 305.
213. Ягодин Г.А., Тарасов В.В., Ивахно С.Ю. Конденсированные межфазные пленки, содержащие цирконий // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. – М. 1977. Вып. 97. С. 10 - 17.

214. Tarasov V.V. Dynamic interface in solvent extraction // The Inter. Journ. Jap. Soc. for Analyt. Chemistry. 2001. V. 17. Supp. 1. P. 245 - 248.
215. Tarasov V.V. Dynamic Interphase Layers in Liquid-Liquid and Liquid-Gas Systems // Russian Journal of Physical Chemistry. 2000. V. 74. Suppl. 1. P. 118 - 127.
216. Ягодин Г. А., Сергиевский В. В., Федянина Л. Б. Определение состава сольватов при экстракции нейтральными реагентами методом сдвига равновесия // Журн. неорг. химии. 1979. Т. 24. № 3. С. 746–749.
217. Очкин А.В., Сергиевский В. В. Термодинамика экстракции растворами аминов и солей замещенными аммониевыми основаниями // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 9. С. 1451-1473.
218. Neuman R.D., Zhou N.F. Model interfacial system for solvent extraction studies // In book: «Solvent Extraction»». – Amsterdam - London - New York – Токуо: Elsevier, 1990. – P. 75 - 80.
219. Бортникова У. В., Жеребьева Е. А., Синегрибова О. А. Условия образования и состав третьей фазы в системе Zr-HNO₃-ТБФ-октан(декан). // Хим. технология. 2005. Т. 6. № 8. С. 29 - 33.
220. Бортникова У. В., Жеребьева Е. А., Синегрибова О. А. Условия образования третьей фазы при экстракции циркония из азотнокислых сред в ТБФ // IV Конференция «Научно-инновационное сотрудничество». Сборник науч. трудов. – М.: МИФИ, 2004. Ч. 2. С. 53 - 54.
221. Стоянов Е.С., Чижевская С.В., Чекмарев А.М. Состав и строение комплексов циркония в его экстрактах с трибутилфосфатом из концентрированных растворов азотной кислоты. // Журн. структ. химии. 1993. Т. 34. № 5. С. 80 - 89.
222. Розен А.М. Проблемы физической химии экстракции // Журн. неорг. химии. 1968. Т. 13. № 3. С. 274 - 309.
223. Borkowski M. New approach for third phase investigation in solvent extraction system // Ars Separatoria Acta. 2008. V. 6. № 1. P. 31 - 35.

224. Jensen M.P., Chiarisia R., Ferraro J.R. et al. New insights in third phase formation in the U(VI)-HNO₃, TBP-alkane system // Int. Solv. Extr. Conf. (ISEC'02). – Cape Town. 2002. P. 1137 - 1142.
225. Kumar S., Koganti S.B. Speciation studies in third phase formation: U(IV), Pu(IV) and Th(IV) third phases in TBP systems // Solvent Extr. Ion Exch. 2003. V. 21. № 4. P. 547 - 558.
226. Тарасов В. В. Динамический межфазный слой при жидкостной экстракции // Нетрадиционные экстракционные системы: Тез. докл. и лекций XII Рос. конф. по экстракции, V школы-семинара по экстракции. – М., 2001. С. 102 - 105.
227. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М. Экстракция РЗЭ при колебательном воздействии на динамический межфазный слой в системах с ДЭГФК // Докл. РАН. 2006. Т. 411. № 5. С. 638 - 641.
228. Takahashi S., Harata A., Kitamori T. et. al. In situ monitoring of monolayer formation on chemically oscillating oil/liquid interface by quasielastic laser scattering // Anal. Sci. 1991. № 7. Suppl. 1. P. 645 - 648.
229. Кизим Н.Ф., Ларьков А.П. Механизм экстракции РЗЭ фосфорорганическими экстрагентами в условиях слабообновляющейся поверхности // 9 Всес. конф. по экстракции. Тез. докл. – М., 1991. С. 23 - 25.
230. Shin L.B. Surface fluctuation spectroscopy. A novel technique for characterizing liquid interface // Rev. Sci. Instrum. 1984. V. 55. № 2. P. 716 - 720.
231. Heideger W., Wright M. Liquid extraction during drop formation: effect formation time // AIChE Journal. 1986. V. 32. № 8. P. 1372 - 1376.
232. Kimura K. Inorganic extraction studies on the system between bis-(2-ethylhexyl)orthophosphoric acid and hydrochloric acid. I. // Bull Chem. Soc. Japan. 1960. V. 33. № 8. P. 1038 - 1046.
233. Dib Y. The gravitational of the interface between two electrorheological fluids // J. Colloid and Interface Sci. 1997. V. 186. № 1. P. 29 - 39.
234. Martin L., Vignet P. Fombarlet C., Lancelot F. Electrele field contactor for solvent extraction // Separ. Sci and Technol. 1983. V. 18. № 14-15. P. 1455 - 1471.

235. Bart H-J. Electric fields in solvent extraction // Int. Solv. Extr. Conf. (ISEC'02). – Cape Town. South Africa, 2002. P. 45 - 52.
236. Лобанов А.И., Старожилова Т.К., Черняев А.П. Параметрический резонанс и формирование диссипативных структур в растворах электролитов при воздействии периодического электрического поля // Журн. физич. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 2087 - 2092.
237. Маргулис М. А. Звукохимия - новая перспективная область химии высоких энергий // Химия высоких энергий. 2004. V. 38. № 3. С. 163 -170.
238. Riera E., Golás Y., Blanco A., Gallego J.A et al. Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound // Ultrasonics & Sonochemistry. 2004. V. 11. № 3 - 4. P. 241 - 244.
239. Brodard P., Vauthey E. Exploring liquid/liquid interfaces with transient evanescent grating techniques // Rev. Sci. Instrum. 2003. V. 74. P. 725 - 728.
240. Caballo-Lopez A., Luque de Castro M. D. Continuous ultrasound-assisted extraction coupled to on line filtration-solid-phase extraction-column liquid chromatography-post column derivatisation-fluorescence detection for the determination of N-methylcarbamates in soil and food // J. Chromatography A. 2003. V. 998. № 1 - 2. P. 51 - 59.
241. Hančil V., Rod V., Řeháková M. Mass transfer cell with vibrational mixing // Chem. Eng. J. 1978. V. 16. № 1. P. 51-56.
242. Крылов В.С. Теоретические аспекты интенсификации процессов межфазного обмена // Теор. осн. хим. технологии. 1983. Т. 17. № 1. С. 15 - 30.
243. Тарасов В.В., Пичугин А.А. Особенности массопередачи при экстракции во вращающемся барабане в случае образования конденсированных межфазных пленок // 9 Всес. конф. по экстракции. Тез. докл. – М., 1991. С. 91.
244. Белоглазов И.Н., Муравьев А.И. Интенсификация и повышение эффективности химико-технологических процессов. – Л.: Химия, 1988. – С. 187-199.
245. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.

246. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 2007. – 199 с.
247. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2009. – 336 с.
248. Нанотехнологии. Наноматериалы. Наносистемная техника. Мировые достижения. 2008 г. / Сборник под ред. П.П. Мальцева. – М. Техносфера, 2008. – 432 с.
249. Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех. Большое в малом. – Nanotechnology News Network, 2005. – 444 с.
250. Балабанов В. И. Нанотехнологии. Наука будущего. – М.: Эксмо, 2009. – 256 с.
251. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологий. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 431 с.
252. Нанотехнологии. Азбука для всех. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008 – 368 с.
253. Сергиевский В.В. Крупномасштабные технологии получения нанопорошков конденсацией в газовой фазе // В кн. Физические основы нанотехнологий. – М.: МИФИ, 2011 – 312 с.
254. Хартманн У. Очарование нанотехнологии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 173 с.
255. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2007 – 336 с.
256. Evans W.J., Coleson K. M., Engerer S.C. Reactivity of lanthanide metal vapor with unsaturated hydrocarbons. Reactions with ethene, propene and 1,2-propadiene // *Inorg. Chem.* 1981. V. 20. P. 4320 - 4325.
257. Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 248 с.
258. Белов К.П. Редкоземельные магнетики и их применение – М.: Наука, 1980. – 239 с.
259. Белов К.П. Магнотстрикционные явления и их техническое приложение – М.: Наука, 1987. – 158 с.

260. Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений – М.: Мир, 1974. – 373 с.
261. Белов К.П., Белянчикова М.А., Левитин Р.З. и др. Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики – М.: Наука, 1965. – 320 с.
262. Физика и химия редкоземельных элементов / Справ. изд. под ред. К. Гшнейдера и Л. Айринга – М.: Металлургия, 1982. – 336 с.
263. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.
264. Сажин Б.И. Электрические свойства полимеров. – Л. Химия, 1986. – 224 с.
265. Бартнев Г.М., Зеленее Ю.В. Физика и механика полимеров. – М.: Высш. шк., 1983. – 391 с.
266. Гуль В.Е., Царский Л.Н., Майзель Н.С. и др. Электропроводящие полимерные материалы. – М.: Химия, 1968. – 284 с.
267. Дургарян А. А., Дургарян Н.А., Аракелян Р. А. и др. Сравнительное исследование электропроводности, концентрации и свойств парамагнитных центров сопряженных и несопряженных полимеров // Химический журнал Армении. 2006. Т. 59. № 1. С. 84 - 90.
268. Левит Р.М. Электропроводящие химические волокна. – М.: Химия, 1986. – 200 с.
269. Никитин А.А., Литош О.В., Тихомирова И.А. и др. Электропроводящие химические волокна, их свойства и применение. – М.: НИИТЭХИМ, 1980. – 48 с.
270. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. – Киев: Наукова думка, 1980. - 260 с.
271. Фролов Ю.Г., Гродский А.С. Свойства разбавленных растворов полимеров. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1983. – 56 с.
272. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высш. шк., 1998. – 559 с.
273. Erb R. M., Son H. S., Samanta B. et al. Magnetic assembly of colloidal superstructures with multipole symmetry // Nature. 2009. V. 457. P. 999 - 1002.

274. Новое в развитии минерально-сырьевой базы редких металлов. Сырьевая база, производство и потребление редких металлов за рубежом // Сб. науч. тр. ИМГРЭ. – М.: Изд. РАН, 1991. 256 с.
275. Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов / Под ред. Айринга Л. – М.: Металлургия, 1970. – 176 с.
276. Химия и технология редких и рассеянных элементов / Под ред. Большакова К.А.- М.: Высшая школа, 1976. Ч. 2. – 360 с.
277. Ребиндер П.А. Механические свойства и стабилизирующие действия адсорбционных слоев в зависимости от степени их насыщения.// Коллоидный журнал. 1958. Т. 20. № 2. С. 527 - 535.
278. Лобри Ф., Барботен Ф. Каталитическая система для получения полибутадиенов, способ ее получения и способ получения полибутадиенов с использованием указанной каталитической системы. Патент № 2301811. Россия. МПК C08F4/52, C08F4/54, C08F36/06. Заявл. 27.05.2005. Оpubл. 27.06.2007.
279. Лобри Ф. Каталитическая система, способ ее получения и способ получения эластомеров с помощью этой системы. Патент № 2268268. Россия. МПК C08F136/08, C08F136/04, C08F4/54. Заявл. 10.12.2004. Оpubл. 20.01.2006.
280. Нифантьев И.Э., Тавторкин А.Н., Гавриленко И.Ф., Глебова Н.Н., Золотарев В.Л., Яковлев В.А. Арилфосфаты неодима и катализатор полимеризации сопряженных диенов с их использованием. Патент № 2456292. Россия. МПК C07F5/00, C07F9/12, C08F4/54, C08F4/52, C08F36/04, C08F136/06 Заявл. 12.08.2010. Оpubл. 20.02.2012.
281. Мативе Тома Способ получения раствора органофосфата редкоземельного металла. Патент № 2441871. Россия. МПК C07F5/00. Заявл. 22.01.2008 Оpubл. 27.02.2011.
282. Мативе Тома Способ получения раствора органофосфата редкоземельного элемента в органическом растворителе. Патент № 2441013. Россия. МПК C07F5/00, C08F4/52. Заявл. 8.07.2008 Оpubл. 20.09.2011.

283. Нанонаука и нанотехнологии. Энциклопедия систем жизнеобеспечения. – М.: ООО «Издательский Дом Магистр-пресс», 2009. – 994 с.
284. Вшивков С.А. Фазовые и структурные переходы жидкокристаллических наносистем. – СПб: Издательство «Лань», 2012. – 112 с.
285. Преображенский А.А., Бишард Е.Г. Магнитные материалы и элементы – М.: Высш. шк., 1986. – 352 с.
286. Шкинев В.М., Мокшина Н.Я., Хохлов В.Ю., Спиваков Б.Я. Экстракция биологически активных веществ в двухфазных водных системах на основе поли-N-винилпирролидона // Докл. АН. 2013. Т. 448. № 4. С. 427.
287. Кузнецов Р.Е. Влияние микроволнового излучения на синтез и свойства водорастворимых полимеров N-винилпирролидона и акриламида: Автореф. дисс. канд. хим. наук. Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет, 2009. 16 с.
288. Горин Д.А., Щукин Д.Г., Михайлов А.И. и др. Влияние микроволнового излучения на полимерные микрокапсулы с неорганическими наночастицами // ПЖТФ. 2006. Т. 32. № 32. С. 45 - 50.
289. Park J., Jun Y., Choi J. Cheon Highly crystalline anisotropic superstructures via magnetic field induced nanoparticle assembly // Chemical Communications. 2007. Issue 47. P. 5001 - 5003.
290. Gleiter H. Tuning the electronic structure of solids by means of nanometer-sized microstructures // Scripta Mater. 2001. V. 44. № 5. P. 1161- 1168.
291. Gleiter H., Weissmuller J., Wollersheim O. et al. Nanocrystalline Materials: a Way to Solids with Tunable Electronic Structures and Properties // Acta Mater. 2001. V. 49. № 4. P. 737 - 745.
292. Yogevev D., Efrima S. Novel silver metal like films // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 16. P. 5754 - 5760.
293. Rao C. N. R., Kulkarni G. U., Thomas P. J. et al. Films of metal nanocrystals formed at aqueous – organic interfaces // Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 20. P. 7391 - 7395.

294. Lin Y., Skaff H., Emrick T. et al. Nanoparticle Assembly and Transport at Liquid-Liquid Interfaces // *Science*. 2003. V. 299. № 1. P. 226 - 229.
295. Reincke F., Hickey S. G., Kegel W. K. et al. Spontaneous Assembly of a Monolayer of Charged Gold Nanocrystals at the Water/Oil Interface // *Angew. Chem.* 2004. V. 116. № 2. P. 458 - 462.
296. Duan H., Wang D., Kurth D. et al. Directing Self-Assembly of Nanoparticles at Water/Oil Interfaces // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. V. 43. № 16. P. 5639 - 5642.
297. Mao Z., Guo J., Bai S. et al. Hydrogen-Bond-Selective Phase Transfer of Nanoparticles across Liquid/Gel Interfaces // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. № 1. P. 49 - 53.
298. Юртов Е.В. Наноструктуры: свойства и возможности использования в разделении веществ // XIII Российская конф. по экстракции. Тез. докл. Ч.1. – М., 2004. С. 7 - 10.
299. Юртов Е. В., Королева М. Ю., Мурашова Н. М. Наноструктуры в системах жидкость-жидкость // 17 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тез. докл. Т. 3. Материалы и нанотехнологии. – Казань: Типогр. «Центр операт. Печ.», 2003. С. 474.
300. Карпачева С. М., Иложева Л. В. Жидкостная экстракция. – Л.: Химия, 1969. – 202 с.
301. Ласкорин Б. Н., Ульянов В. С., Свиридова Р. А. Экстракция. Теория, применение, аппаратура. – М.: Госатомиздат, 1962. – 185 с.
302. Юртов Е.В., Королева М.Ю., Голубков А.С. и др. Структурно-механический барьер при мембранной экстракции во множественной эмульсии // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 5. С. 1164 - 1166.
303. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. – М.: Химия, 1966. – 724 с.
304. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров – М.: Химия, 1965. – 770 с.
305. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. – М.: Высш. шк., 1982. – 327 с.

306. McDowell W. J., Perdue P.T., Case G.N. Purification of D2ЕНРА // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1976. V. 38. № 11. P. 2127-2129.
307. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия РЗЭ и иттрия. – М.: Химия, Наука, 1966. – 380 с.
308. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. – М.: Химия, 1978. – 432 с.
309. Danckwerts P.V. Gas – liquid reactions. –New York: McGraw-Hill, 1970. – 477 с.
310. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / В.В. Назаров, А.С. Гродский, А.Ф. Моргунов, Н.А. Шабанова, А.Ф. Кривощепов, А.Ю. Колосов. – М.: ИКЦ «Академ-книга», 2007. – 374 с.
311. Практикум по физической химии / Под ред. Горбачев С.В. – М.: Высш. шк., 1974.– 346 с.
312. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / Под ред. Зорина З.М., Муллера В.М. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
313. Кафаров В.В. Основы массопередачи. – М.: Высш. шк., 1979. – 439 с.
314. Астарита Дж. Массоперенос с химической реакцией. – Л.: Химия, 1971.– 407 с.
315. Одабашян Г.В., Швец В.Ф. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1992. – 240 с.
316. Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Юртов Е.В. Микроэмульсии с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой для выщелачивания цветных металлов из шламов // Химическая технология. 2011. № 7. С. 405 - 410.
317. Васильев В.П. Аналитическая химия. – М.: Высш. шк, 1989. – 384 с.
318. Садовников С.И., Кожевникова Н.С., Гусев А.И. Оптические свойства наноструктурированных пленок сульфида свинца с кубической структурой типа DO_3 // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45. Вып. 12. С. 1621 - 1632.

319. Вишняков А.В., Кизим Н.Ф. Физическая химия. – М.: Химия, 2012. – 840 с.
320. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 2008. – 496 с.
321. Физическая химия. / Под ред. Краснова К.С. – М.: Высш. шк., 2008. – 687 с.
322. Смирнов Г.И., Черняк А.С., Коотромина О.Н. Исследование кинетики экстракции скандия ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой // Журн. неорг. химии. 1977. Т. 22. № 9. С. 2527 - 2530.
323. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 502 с.
324. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – СПб.: Иван Федоров, 2002. – 240 с.
325. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Способ экстракции. Патент № 2198013. Россия МПК 7 В 01 Д11/04. Заявл. 12.11.01. Оpubл. 10.03.03.
326. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Влияние механических колебаний на кинетику экстракции в системе толуол – HNO_3 – H_2O // Журн. физич. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 555 – 557.
327. Kizim, N. F., Golubina, E. N. The intensification of acid stripping upon generating waves at interface // International Solvent Extraction Conference (ISEC-2005). – Beijing, The Peoples Republic of China. 2005. P. 289 -294.
328. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Способ определения межфазного натяжения. Патент № 2210758. Россия МПК 7 G 01 N 13/02, 13/00. Заявл. 08.11.01. Оpubл. 20.08.03
329. Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. Филда Р., Бургер М. – М.: Мир, 1988. – 720 с.
330. Физика. Большой энциклопедический словарь / Гл. ред. А.М. Прохоров. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1999. – С. 359.
331. Ламб Г. Гидродинамика. – М.: ОГИЗ Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1947. – 928 с.

332. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления.- М.: Химия, 1967. – 388 с.
333. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Самосборные структуры при экстракции некоторых РЗЭ в системах с ДЭГФК // Журн. неорг. химии. 2012. Т. 57. № 9. С. 1363 - 1367.
334. Тарасов В.В., Фомин А.В., Ягодин Г.А. Влияние межфазных пленок ди-2-этилгексилфосфатов Zr на скорость расслаивания эмульсии в экстракционных системах // Радиохимия. 1977. Т. 19. № 6. С.759 - 763.
335. Саполетов Н.А., Мартынова Н.А., Напольский К.С. и др. Самосборка коллоидных частиц в присутствии электрического поля // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. № 6. С. 1064 - 1068.
336. Руденко О.В., Коробов А.И., Коршак Б.А. и др. Самосборка ансамблей коллоидных частиц в акустическом поле // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 7-8. С. 63 - 65.
337. Tarun Kr. Barik, Anushree Roy, Sayan Kara A simple experiment on diffraction of light by interfering liquid surface waves // Am. J. Phys. 2005. V. 73. № 8. P. 725 - 729.
338. Боев А.Г., Ясницкая Н.Н. Коэффициент затухания поверхностных волн под пленкой поверхностно-активного вещества конечной гидродинамической толщины// Прикладна гідромеханіка. 2002. Т. 76. № 4. С. 14 - 22.
339. Milgram Jerome H. Short wave damping in the simultaneous presence of a surface film and turbulence // Journal of Geophysical Research. 1998. V. 103. № 8. P. 15717 - 15728.
340. Трифонов Ю.И. Молекулярное строение и координационно-химическое поведение ди-(2-этилгексил)фосфатов трехвалентных лантаноидов и америция: Автореф. дисс. канд. хим. наук. СПб.: Радиевый институт им. В.Г. Хлорина, 1992. 18 с.
341. Трифонов Ю.И., Легин Е.К., Суглобов Д.Н. Сольватация ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ молекулами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты // Радиохимия. 1992. № 3. С. 138 - 143.

342. Трифонов Ю.И., Легин Е.К., Суглобов Д.Н. Кислые смешаннолигандные ди-(2-этилгексил)фосфаты РЗЭ // Радиохимия. 1992. № 3. С. 144 - 149.
343. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – М.: Изд-во Московского университета, 1977. – 87 с.
344. Hoh Ying-Chu, Chuang Wen-Yuan, Wang Wei-Ko Interfacial tension studies on the extraction of lanthanum by D2EHPA // Hydrometallurgy. 1986. V. 15. № 3. P. 381 - 390.
345. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 2004. – 445 с.
346. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
347. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные систем. – М.: ООО «Издательский дом Альянс», 2009. – 464 с.
348. Alvarez A., Friend J., Yeo L.Y. Rapid generation of protein aerosols and nanoparticles via surface acoustic wave atomization // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 455 - 462.
349. Alvarez A., Friend J., Yeo L.Y. Surface Vibration Induced Spatial Ordering of Periodic Polymer Patterns on a Substrate. // Langmuir. 2008. V. 24. P. 10629 - 10632.
350. Лебедев-Степанов П.В., Рыбак С.А. Поглощение звука раствором наночастиц // Акустический журнал. 2009. Т. 55. № 3. С. 326 - 331.
351. Лебедев-Степанов П.В., Руденко О.В. О затухании звука в жидкости, содержащей взвешенные частицы микро- и нанометровых размеров// Акустический журнал. 2009. Т. 55. № 6. С. 706 - 712.
352. Roddy J.W., Mrochek J. Activities and interaction in the tri-n-butylphosphate-water system. // J. Inorg. and Nucl. Chem. V. 28. № 12. P.3019 - 3026.
353. Гудашева В.М., Фурмер И. Э., Хуторянский Е.М. Исследование некоторых свойств трибутилфосфата // Труды МХТИ им. Д.И.Менделеева. – М. 1970. Вып. 65. С. 11 - 14.
354. Harada T., Smutz M., Bautista R.G. Characterization of iron and rare-earth polymers of di(2-ethylhexyl)phosphoric acid // J. Chem. Engineering Data. 1972. V. 17. № 2. P. 203 - 204.

355. Урьев Н.Б., Кучин И.В. Моделирование динамического состояния дисперсных систем // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 1. С. 36 - 63.
356. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Структурообразование в системе $\text{ErCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ - ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота - C_7H_{16} // Известие ВУЗов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. № 6. С. 19 - 22.
357. Афанасьев А. В., Синегрибова О. А., Ягодин Г. А. О причинах усиления экстрагируемости ряда элементов в Д2ЭГФК в присутствии циркония(гафния) в органической фазе // Журн. неор. химии. 1987. Т. 32. № 8. С. 1966 - 1971.
358. Козин В. Г., Башкирцева Н. Ю., Шапошников Д. А. и др. Технология повышения нефтеотдачи пластов „ТАТНО 2000-01“ на основе реагента КС-6 // Нефт. х-во. 2006. № 2. С. 75-77.
359. Таубман А.Б., Никитина С.А., Пригородов В.Н. Роль квазиспонтанного эмульгирования в процессе стабилизации эмульсий // Коллоидный журнал. 1965. V. 27. № 2. С. 291 - 295.
360. Кизим Н.Ф., Давыдов Ю.П. Конденсированные межфазные пленки при экстракции кобальта (II) и никеля (II) растворами ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты // Известия ВУЗов. Цветн. металлургия. 1985. № 6. С. 20 - 23.
361. Kang Y., Sang W. Self-Assembly of gold nanoparticles at the liquid/liquid interface // Bull. Korean Chem. Soc. 2005. V. 26. № 8. P. 1306 - 1308.
362. Scharf C., Ditze A., Schwerdtfeger K. et al. Investigation of the structure of neodymium–di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid combinations using electrospray ionization and matrix-assisted laser desorption ionization mass spectrometry and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy // Metallurgical and materials transactions B. 2005. V. 36B. P. 429-436.
363. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Накопление редкоземельных элементов в динамическом межфазном слое экстракционной системы при колебательном воздействии // Химическая технология. 2010. Т.11. № 7. С. 424 – 430.

364. Ilan B. Hydrogen bond dynamics at water/organic liquid interfaces // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 13711 – 13715.
365. Iatsevitch S., Forstmann F. Density profiles at liquid–vapor and liquid–liquid interfaces: An integral equation study // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. P. 6925 – 6935.
366. Moreno-Razo J. A., Sambriski E. J., Abbott N. L. et al. Liquid-crystal-mediated self-assembly at nanodroplet interfaces // *Nature*. 2012. V. 485. P. 86 - 89.
367. Biswas R.K., Banu R.A., Islam M.N. Some physico-chemical properties of D2EHPA: Part 2. Distribution, dimerization and acid dissociation constants in n-hexane/1 M (Na⁺, H⁺)SO₄²⁻ system, interfacial adsorption and excess properties // *Hydrometallurgy*. 2003. V. 69. № 1-3. P. 157 - 168.
368. Tomita A., Kanki T., Asano T. et al. Formation of crystal film at interface in process of extraction of rare earth metals by D2EHPA // *J. of chemical engineering of Japan*. 2000. V. 33. № 4. P. 661 - 664.
369. Bhattacharyya S. N., Ganguly K. M. The effect of complexing agents on the extraction of lanthanides by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid // *Hydrometallurgy*. 1993. V. 32. Issue 2. P. 201 - 208.
370. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Накапливание некоторых редкоземельных элементов в динамическом межфазном слое экстракционной системы // *Химическая технология*. 2009. Т. 10. № 5. С. 296 - 301.
371. Процессы и аппараты химической промышленности / Под ред. П.Г. Романкова. – Л.: Химия, 1989. – С. 380 - 394.
372. Соловьев А.В. Расчет энергетических характеристик вибрационных экстракторов с гидроприводом. // XIV Междунар. научно-технич. конференция «Наукоемкие химические технологии - 2012» – М: Издательство МИТХТ. 2012. С. 94.
373. Алиев А.Д., Бойнович Л.Б., Буховец В.Л. и др. Супергидрофобные покрытия на основе нанотрубок нитрида бора: механизм супергидрофоб-

ности и самовосстановление высокогидрофобных свойств. // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 9 - 10. С. 57 – 64.

374. Маркова Г.Д., Измайлов Б.А., Баранов О.В. и др. Гидрофобные привитые органосилоксановые покрытия с высшими диалкилиминопропильными группами. // XIV Междунар. научно-технич. конференция «Наукоемкие химические технологии - 2012» М: Издательство МИТХТ. 2012. С. 460.
375. Kahn O. Chemistry and Physics of Supramolecular Magnetic Materials // Acc. Chem. Res. 2000. V. 33. № 10. P. 647 – 657.
376. Cui A., Takahashi K., Fujishima A., Sato O. Novel Co complex with high transformation temperature of valence tautomerism // J. of photochemistry and photobiology A: Chemistry. 2004. V. 161. P. 243 – 246.
377. Sujatha S., Reddy M. L. P., Ramamohan T. R., Damodaran A. D. The effect of complexing agent on the extraction of Ce(III) and Nd(III) by 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester // Nucl. and Radiochem. Symp., Visakhapatnam. 1992. S. 1. P. 440 – 441.
378. Джераян Т.Г., Шкинев В.М., Резник А.М., Митронов А.Н., Карандашев В.К. Экстракционно-фотометрическое определение галлия фенилфлуороном в щелочно-карбонатных растворах в присутствии полиэтиленгликоля // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 6. С. 614-619.
379. Eiji Kamio, Yasuhide Fujiwara, Michiaki Matsumoto et al. Investigation on extraction rate of lanthanides with extractant-impregnated microcapsule // Chemical Engineering J. 2008. V. 139. № 1. P. 93 - 105.
380. Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение. – М.: Наука, 1984. – 144 с.
381. Вилунов В. Н., Ворожцов А. Б., Козлов Е. А. Распространение волны химического превращения в замкнутой полости в условиях естественной конвекции // Физ. аэродисперс. систем. 1986. № 30. С. 82 - 85.
382. Buick J.M., Greated C.A. Lattice Boltzmann modeling of interfacial gravity waves // Physics of Fluids. 1998. V. 10. P. 1490 - 1511.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение П.1.

Влияние внешних факторов на коэффициент ускорения экстракции

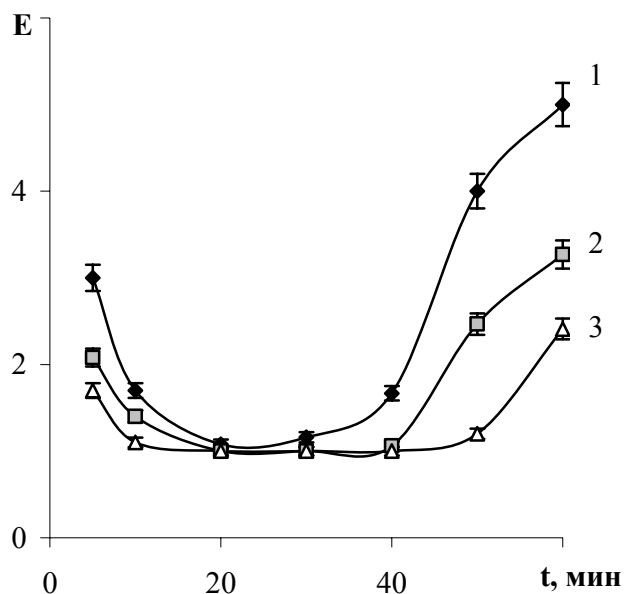


Рис. П.1.1. Влияние исходной концентрации экстракционного реагента на коэффициент ускорения экстракции Pr(III). Водная фаза: 0,01 М раствор PrCl_3 pH 5,3. Органическая фаза: 0,01 (1); 0,03 (2) или 0,05 М (3) раствор Д2ЭГФК в гептане. Частота резонансная. Напряжение на клеммах головки 0,824 В.

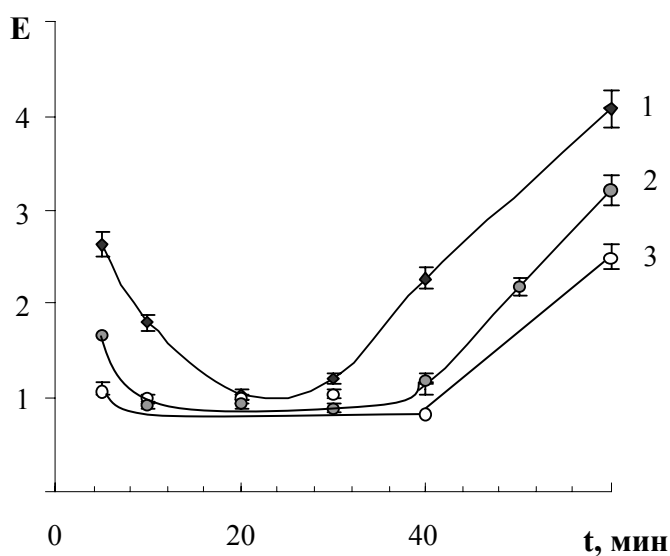


Рис. П.1.2. Влияние исходной концентрации извлекаемого элемента на коэффициент ускорения экстракции Er(III). Водная фаза: 0,01 (1), 0,05 (2) и 0,1 М (3) раствор ErCl_3 pH 5,3. Органическая фаза: 0,1 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Частота резонансная. Напряжение на клеммах головки 0,824 В.

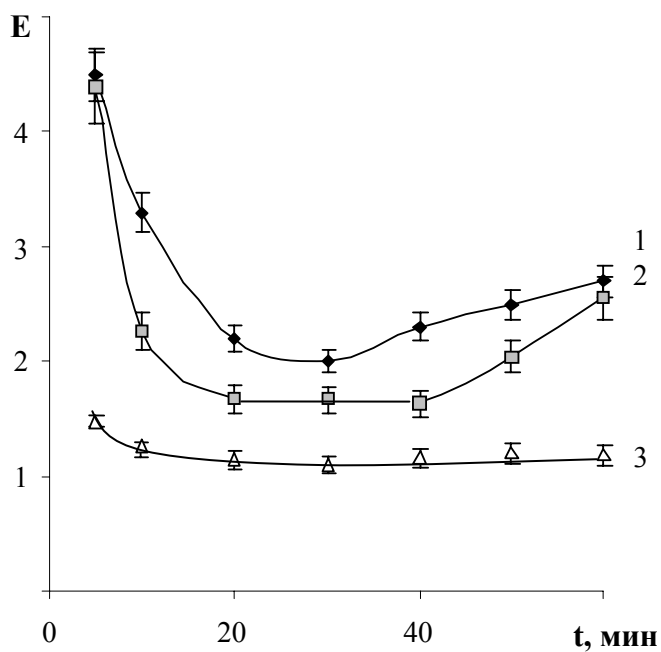


Рис. П.1.3. Влияние исходной концентрации извлекаемого элемента на коэффициент ускорения экстракции Pt(III). Водная фаза: 0,01 (1), 0,05 (2) и 0,1 М (3) раствор $PtCl_3$ рН 5,3 Органическая фаза: 0,1 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Частота резонансная. Напряжение на клеммах головки 0,824 В.

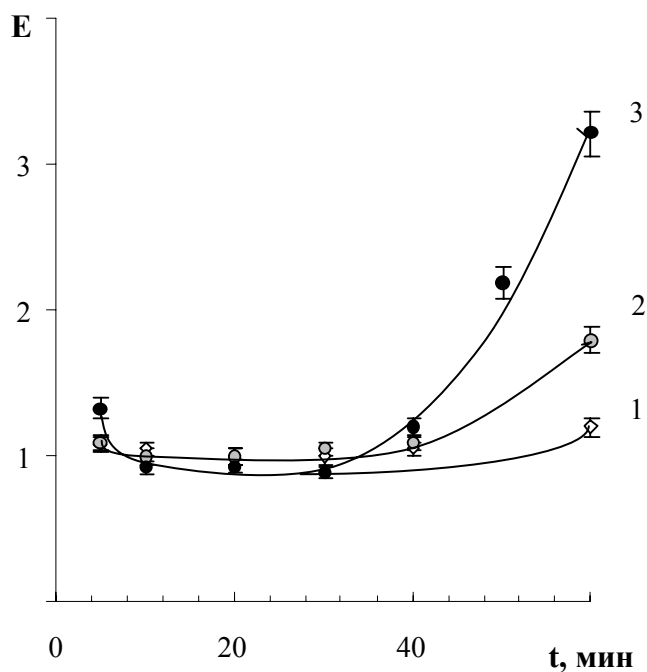


Рис. П.1.4. Влияние исходной кислотности водной фазы на коэффициент ускорения экстракции Ho(III). Водная фаза: 0,05 М раствор $HoCl_3$ рН 2,7 (1); 3,8 (2); 5 (3). Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Частота резонансная. Напряжение на клеммах головки 0,824 В.

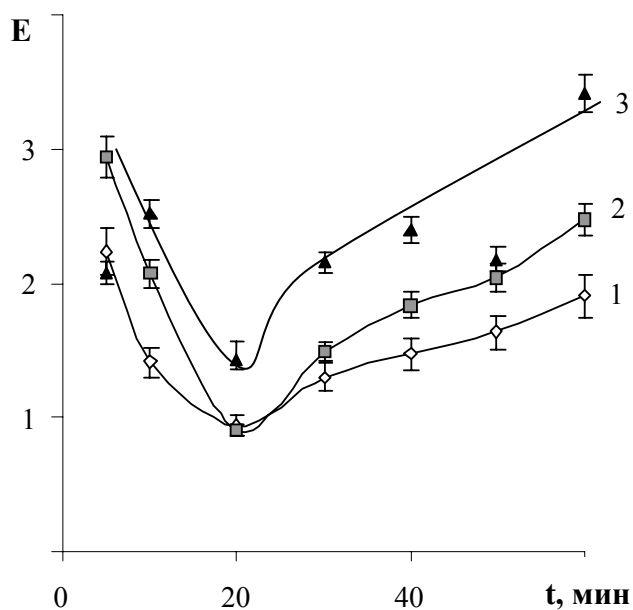


Рис. П.1.5. Влияние исходной кислотности водной фазы на коэффициент ускорения экстракции Nd(III). Водная фаза: 0,05 М раствор NdCl_3 pH 2 (1); 4 (2); 5 (3). Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Частота резонансная. Напряжение на клеммах головки 0,824 В.

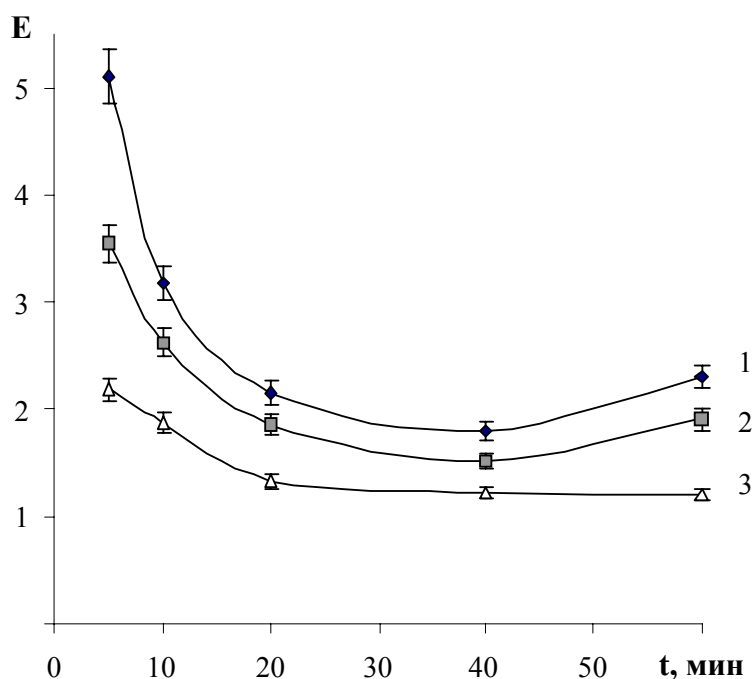


Рис. П.1.6. Влияние исходной концентрации извлекаемого элемента на коэффициент ускорения экстракции Yb(III). Водная фаза: 0,01 (1), 0,05 (2) и 0,1 М (3) раствор YbCl_3 pH 5,3. Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Частота резонансная. Напряжение на клеммах головки 0,824 В.

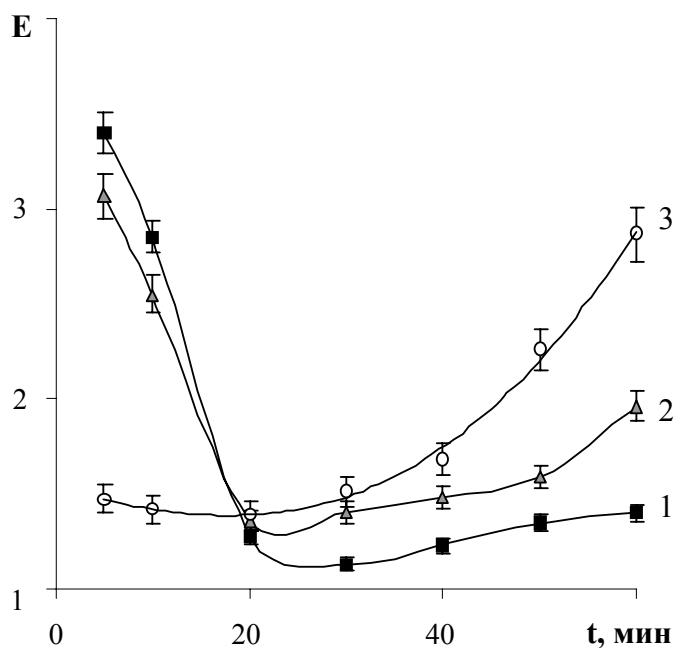


Рис. П.1.7. Влияние исходной концентрации экстракционного реагента на коэффициент ускорения экстракции Ho(III). Водная фаза: 0,05 М раствор HoCl₃ pH 5,3. Органическая фаза: 0,01 (1); 0,03 (2) или 0,05 М (3) раствор Д2ЭГФК в толуоле. Частота резонансная. Напряжение на клеммах головки 0,824 В.

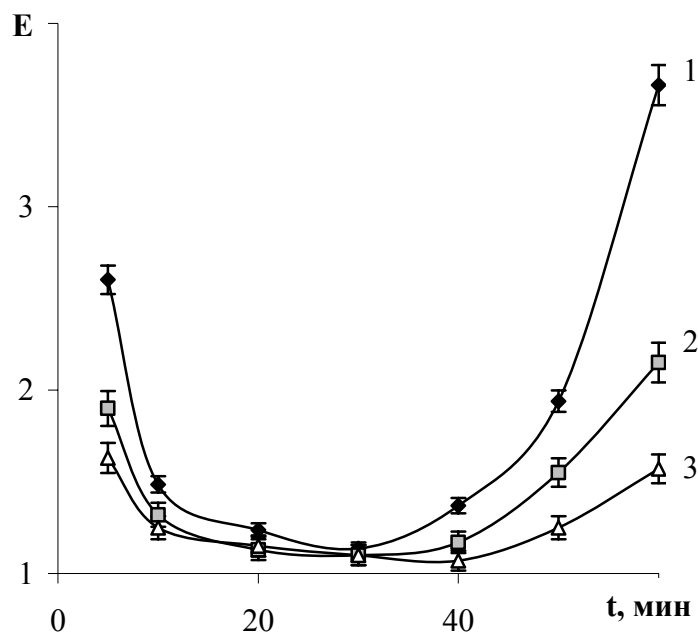


Рис. П.1.8. Влияние исходной концентрации экстракционного реагента на коэффициент ускорения экстракции Nd(III). Водная фаза: 0,01 М раствор NdCl₃ pH 5,3. Органическая фаза: 0,01 (1); 0,03 (2) или 0,05 М (3) раствор Д2ЭГФК в толуоле. Частота резонансная. Напряжение на клеммах головки 0,824 В.

Реологические кривые экстрактов

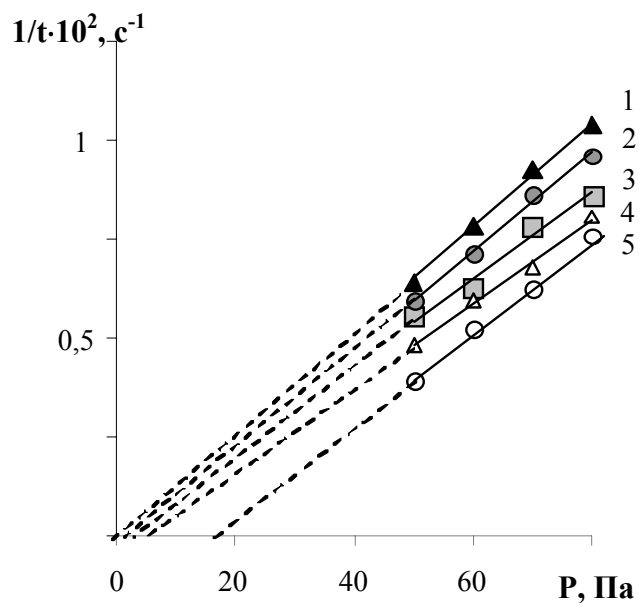


Рис. П.2.1. Реологические кривые экстракта ко времени 10 мин (1), 20 мин (2), 30 мин (3), 40 мин (4) и 60 мин (5) с момента приведения фаз в контакт.
Система: 0,1 М водный раствор $PrCl_3$ – 0,05 М Д2ЭГФК в C_7H_{16} .

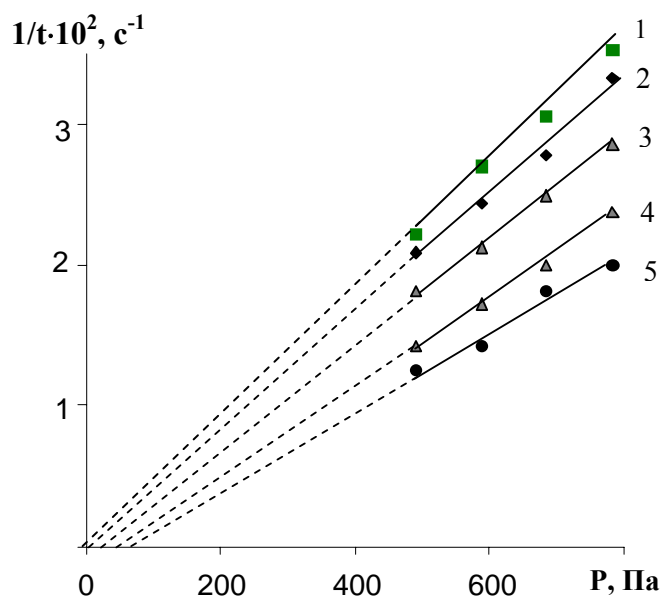


Рис. П.2.2. Реологические кривые экстракта ко времени 10 мин (1), 20 мин (2), 30 мин (3), 40 мин (4) и 60 мин (5) с момента приведения фаз в контакт.
Система: 0,1 М водный раствор $ErCl_3$ – 0,05 М Д2ЭГФК в C_7H_{16} .

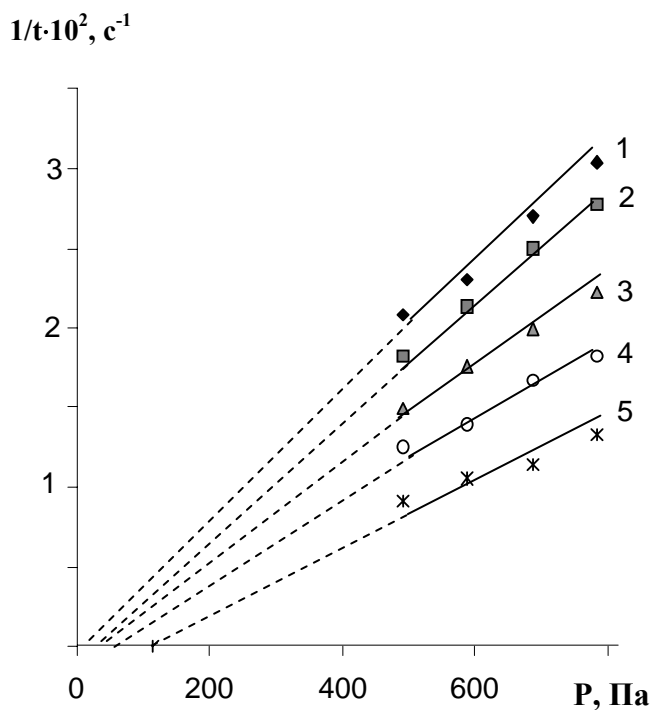


Рис. П.2.3. Реологические кривые экстракта ко времени 10 мин (1), 20 мин (2), 30 мин (3), 40 мин (4) и 60 мин (5) с момента приведения фаз в контакт.
Система: 0,1 М водный раствор YbCl_3 – 0,05 М Д2ЭГФК в C_7H_{16} .

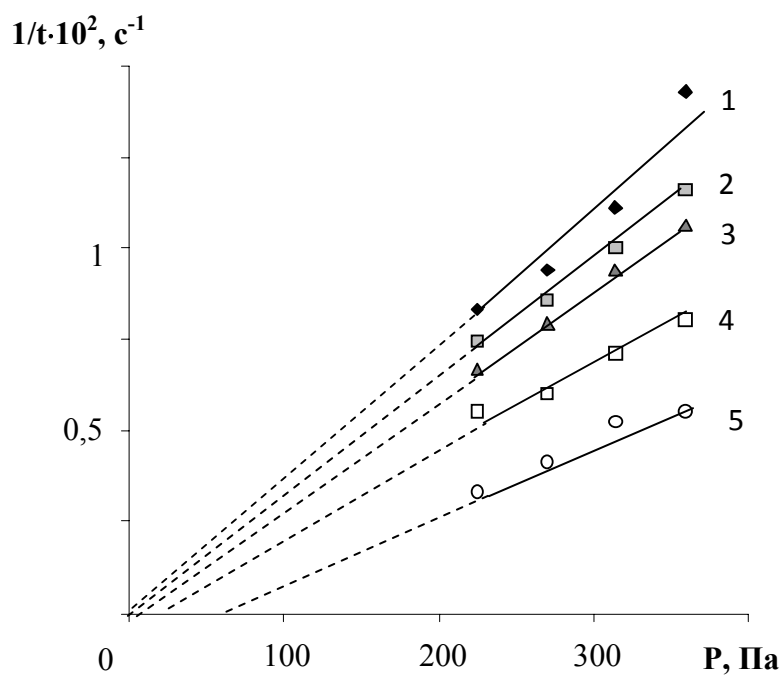


Рис. П.2.4. Реологические кривые экстракта ко времени 10 мин (1), 20 мин (2), 30 мин (3), 40 мин (4) и 60 мин (5) с момента приведения фаз в контакт.
Система: 0,1 М водный раствор YbCl_3 – 0,05 М Д2ЭГФК в толуоле.

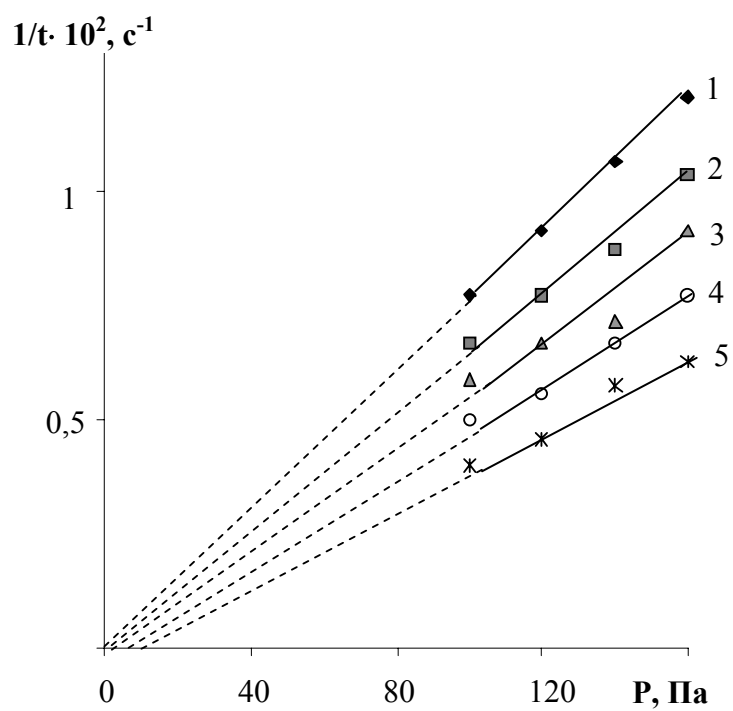


Рис. П.2.5. Реологические кривые экстракта ко времени 10 мин (1), 20 мин (2), 30 мин (3), 40 мин (4) и 60 мин (5) с момента приведения фаз в контакт.

Система: 0,1 М водный раствор YbCl_3 – 0,05 М Д2ЭГФК в тетрахлорметане.

Влияние внешних факторов на структурообразование в органической фазе

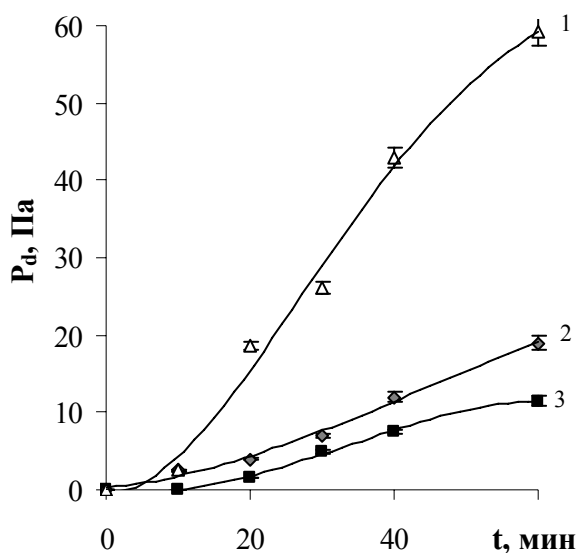


Рис. П.3.1. Влияние природы разбавителя на временную зависимость предельного напряжения сдвига и органической фазы. Система: 0,1 М водный раствор $ErCl_3$ / Д2ЭГФК (0,05 М) – гептан (1), толуол (2) или тетрачлорметан (3).

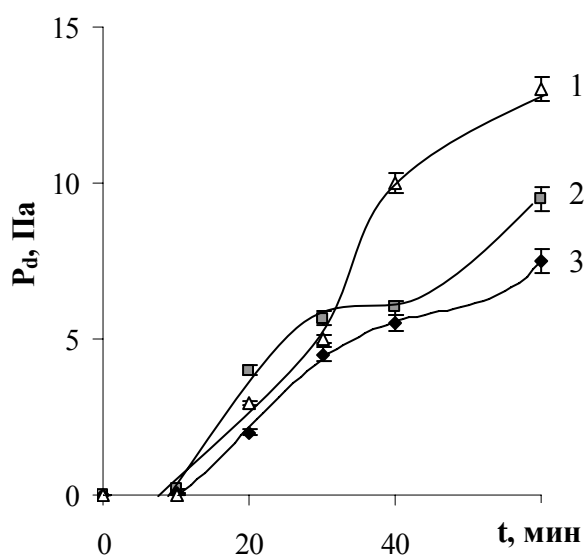


Рис. П.3.2. Влияние природы разбавителя на временную зависимость предельного напряжения сдвига органической фазы. Система: 0,1 М водный раствор $PrCl_3$ / Д2ЭГФК (0,05 М) – гептан (1), толуол (2) или тетрачлорметан (3).

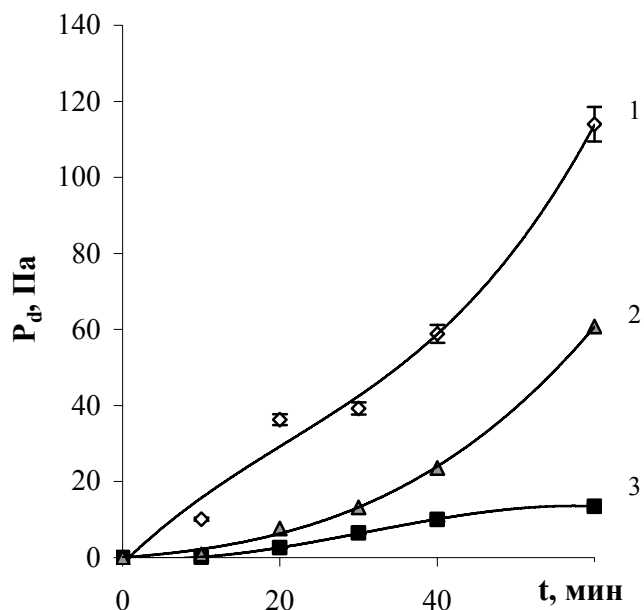


Рис. П.3.3. Влияние природы разбавителя на временную зависимость предельного напряжения сдвига органической фазы.

Система: 0,1 М водный раствор YbCl_3 / Д2ЭГФК (0,05 М) – гептан (1), толуол (2) или тетрачлорметан (3).

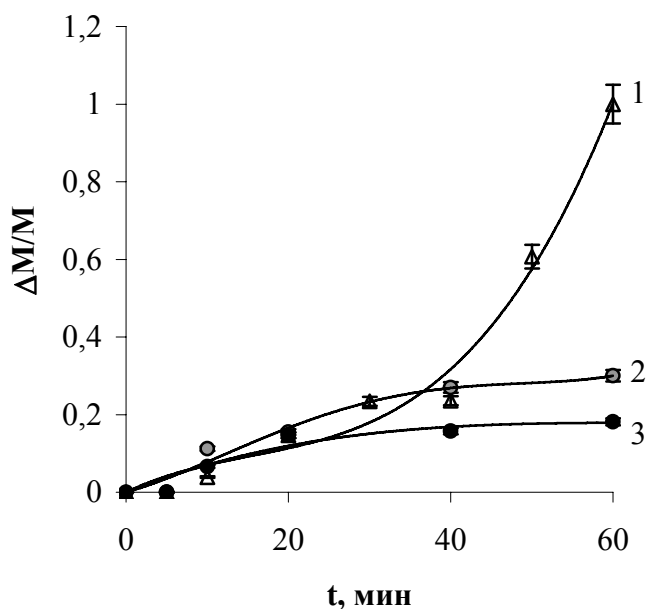


Рис. П.3.4. Зависимость относительного прироста молярной массы твердообразного экстракта от времени. Система: вода - 0,1 М PrCl_3 / Д2ЭГФК (0,05 М) – гептан (1), толуол (2), тетрачлорметан (3).

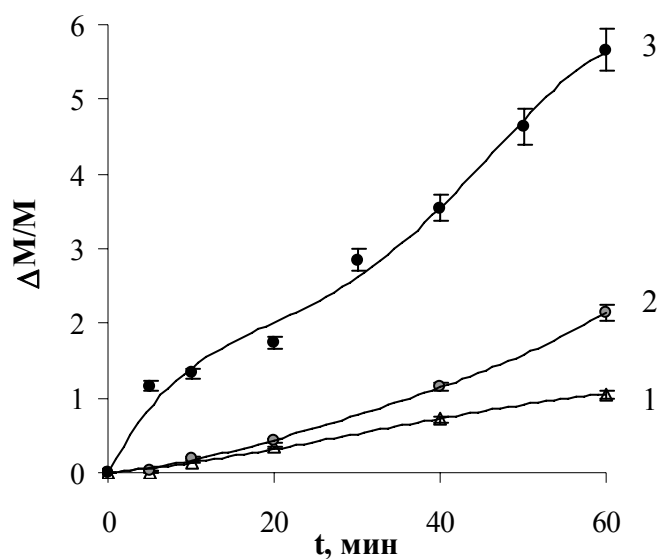


Рис. П.3.5. Зависимость относительного прироста молярной массы твердообразного экстракта от времени. Система: вода - 0,01 М (1); 0,03 М (2) или 0,1 М (3) YbCl_3 (рН 5,3) / Д2ЭГФК (0,05 М) – гептан.

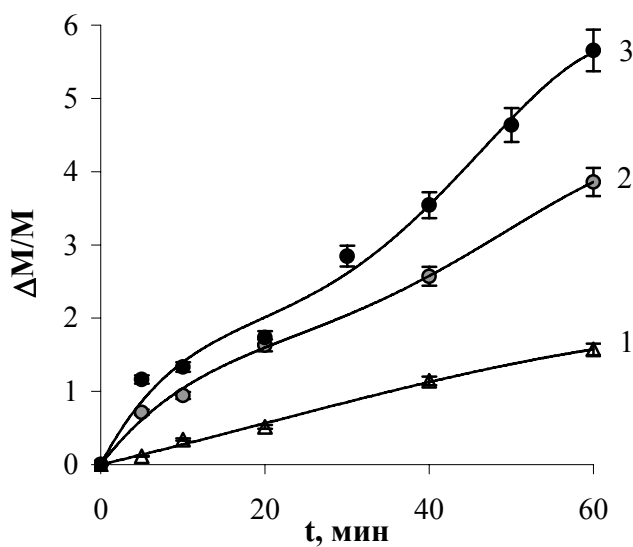


Рис. П.3.6. Зависимость относительного прироста молярной массы твердообразного экстракта от времени. Система: вода - 0,1 М YbCl_3 (рН 5,3) / 0,01 М (1), 0,03 М (2) и 0,05 М (3) Д2ЭГФК – гептан.

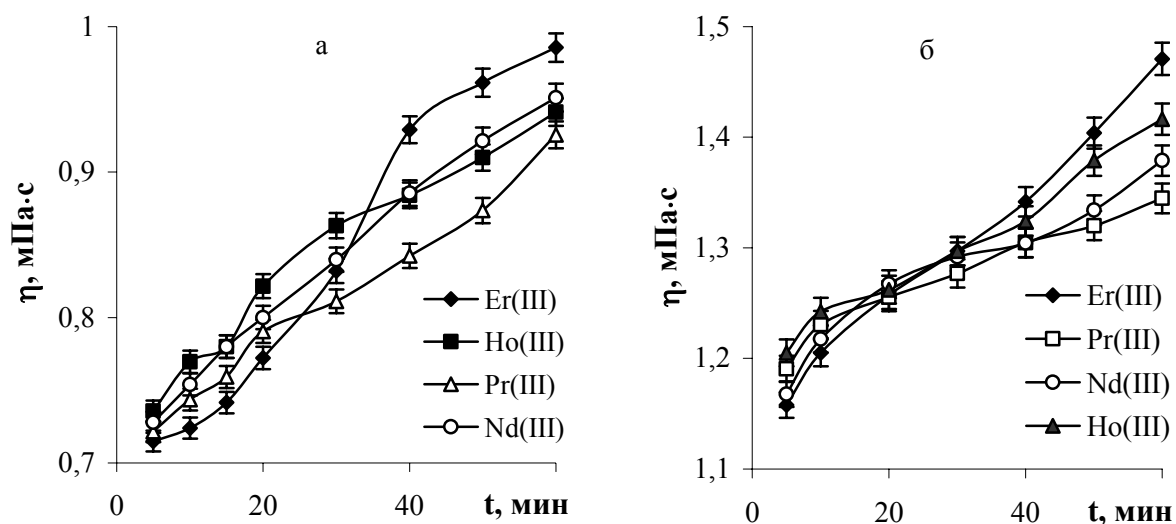


Рис. П.3.7. Влияние природы извлекаемого элемента на эффективную вязкость органической фазы. Водная фаза: 0,1 М водный раствор LnCl_3 ; pH 5,3. Органическая фаза: 0,05 М раствор Д2ЭГФК в толуоле (а) или тетрачлорметане (б).

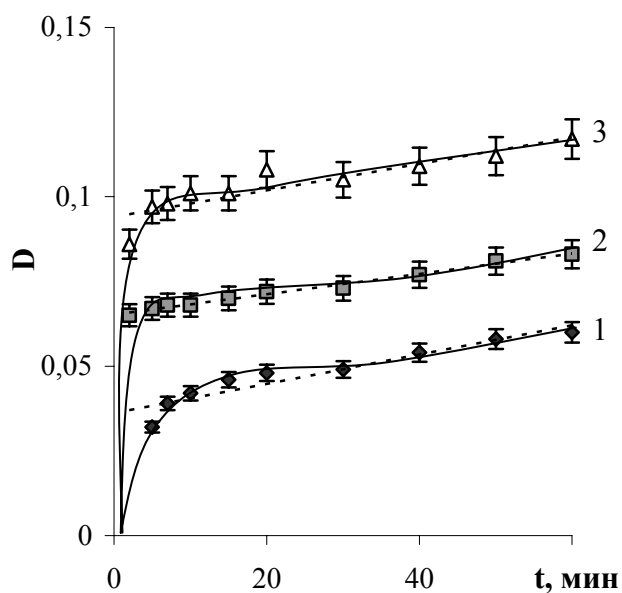


Рис. П.3.8. Зависимость оптической плотности органической фазы от времени при экстракции 0,1 М водного раствора Pr(III) (1), Er(III) (2) или Yb(III) (3) / 0,05 М раствором Д2ЭГФК в гептане. Длина волны 440 нм.

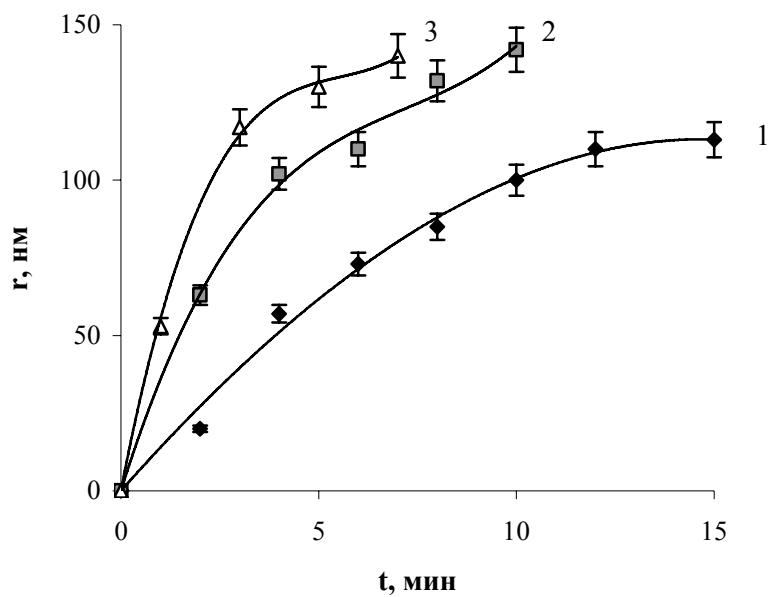


Рис. П.3.9. Изменение размера частиц в органической фазе от времени.
Система: 0,1 М раствор Pr(III) (1), Er(III) (2), Yb(III) (3) pH 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК
в гептане.

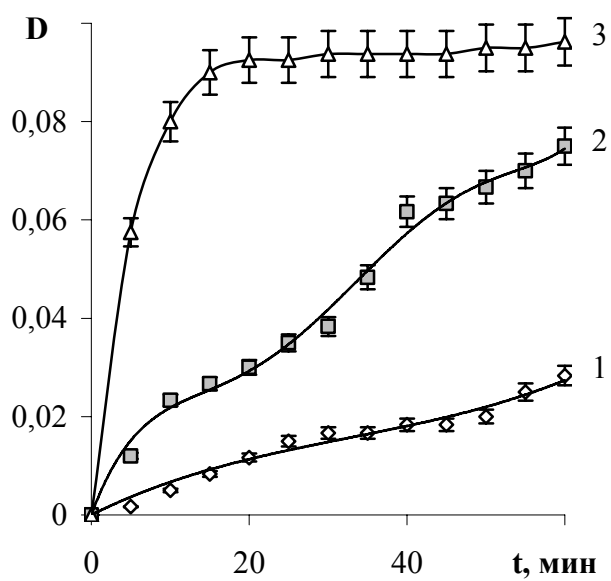


Рис. П.3.10. Зависимость оптической плотности от времени. Система: 0,1 М раствор
Pr(III) (1), Ho(III) (2), Yb(III) (3) pH 2,4 / 0,5 М раствор ТБФ в толуоле.

**Влияние механических колебаний
на структурообразование в органической фазы**

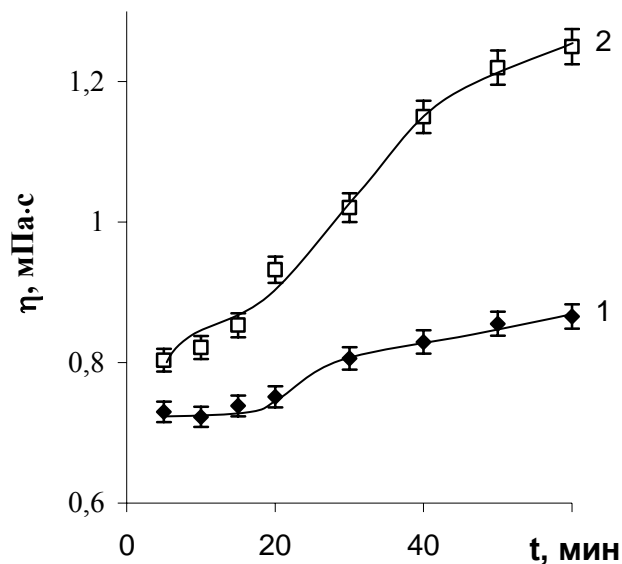


Рис. П.4.1. Зависимость эффективной вязкости от времени при наличии механических колебаний (1) и в их отсутствии (2).

Система: 0,1 М HoCl_3 – H_2O – 0,05 М Д2ЭГФК – гептан.

Частота резонансная.

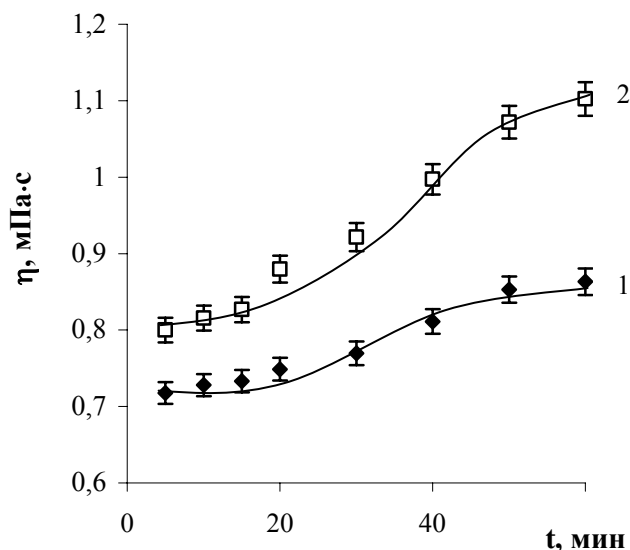


Рис. П.4.2. Зависимость эффективной вязкости от времени при наличии механических колебаний (1) и в их отсутствии (2).

Система: 0,1 М NdCl_3 – H_2O – 0,05 М Д2ЭГФК – гептан.

Частота резонансная.

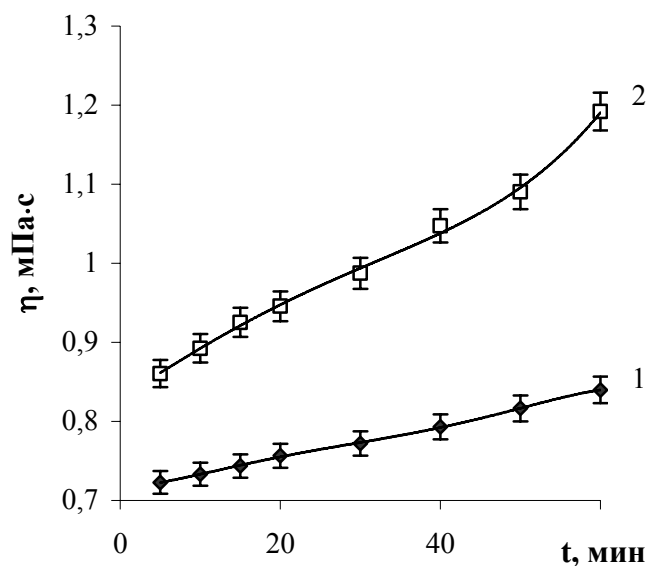


Рис. П.4.3. Зависимость эффективной вязкости от времени при наличии механических колебаний (1) и в их отсутствии (2).

Система: 0,01 М $\text{HoCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - 0,05$ М Д2ЭГФК – гептан.

Частота резонансная.

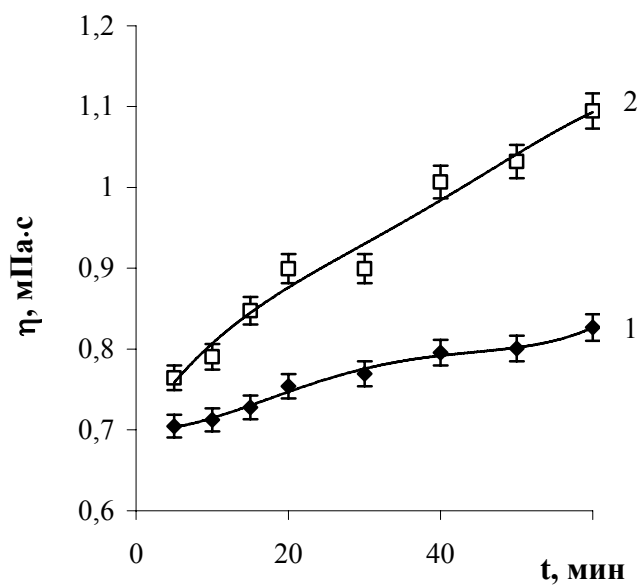


Рис. П.4.4. Зависимость эффективной вязкости от времени при наличии механических колебаний (1) и в их отсутствии (2).

Система: 0,01 М $\text{NdCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - 0,05$ М Д2ЭГФК – гептан.

Частота резонансная.

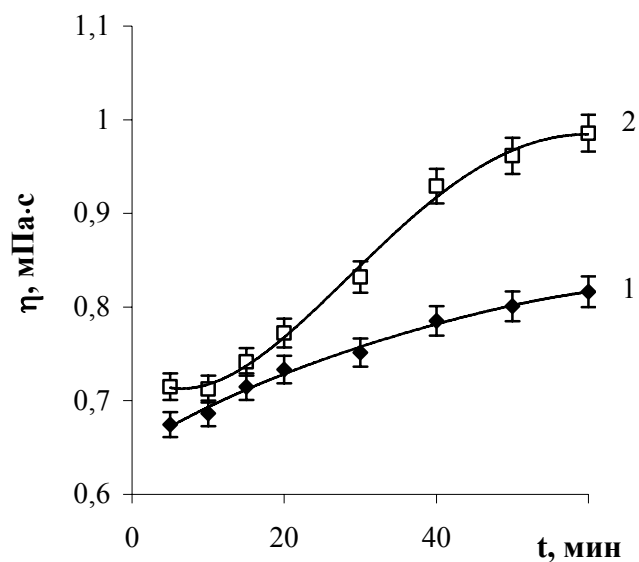


Рис. П.4.5. Зависимость эффективной вязкости от времени при наличии механических колебаний (1) и в их отсутствии (2).

Система: 0,1 М EtCl_3 – H_2O – 0,05 М Д2ЭГФК – толуол.

Частота резонансная.

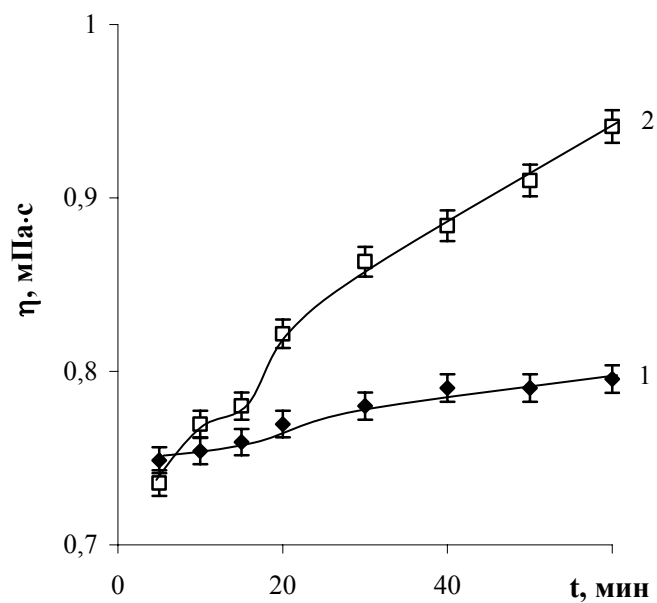


Рис. П.4.6. Зависимость эффективной вязкости от времени при наличии механических колебаний (1) и в их отсутствии (2).

Система: 0,1 М HoCl_3 – H_2O – 0,05 М Д2ЭГФК – толуол.

Частота резонансная.

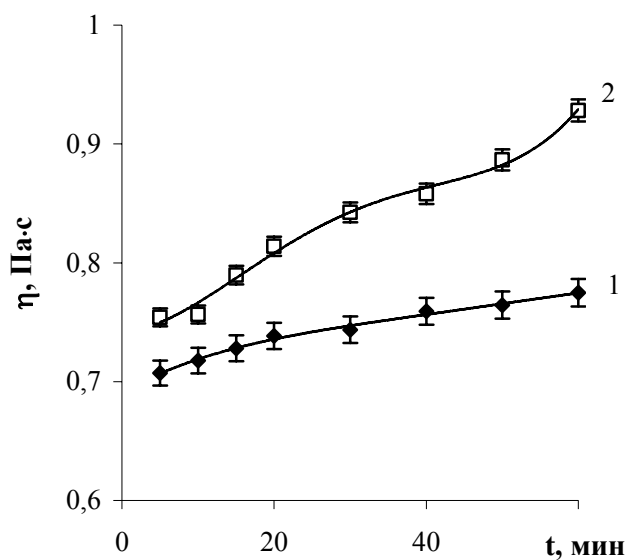


Рис. П.4.7. Зависимость эффективной вязкости от времени при наличии механических колебаний (1) и в их отсутствии (2).

Система: 0,1 М PrCl_3 – H_2O – 0,05 М Д2ЭГФК – толуол.

Частота резонансная.

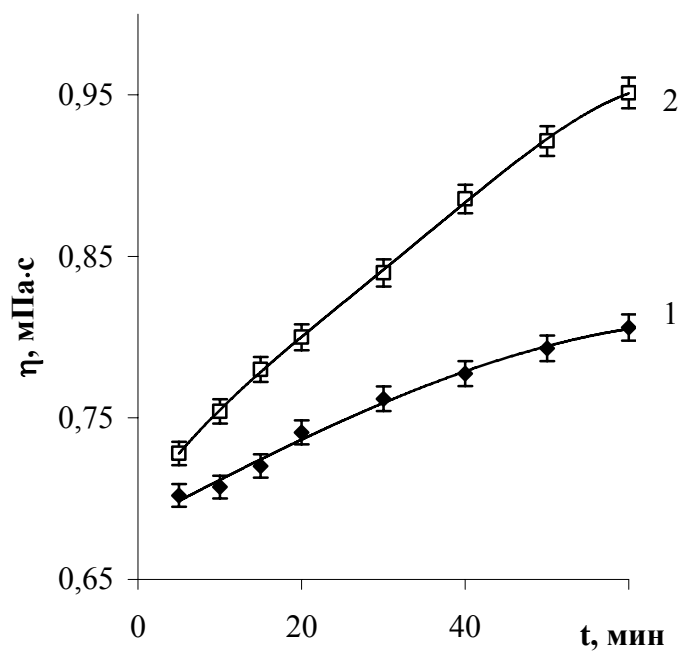


Рис. П.4.8. Зависимость эффективной вязкости от времени при наличии механических колебаний (1) и в их отсутствии (2).

Система: 0,1 М NdCl_3 – H_2O – 0,05 М Д2ЭГФК – толуол.

Частота резонансная.

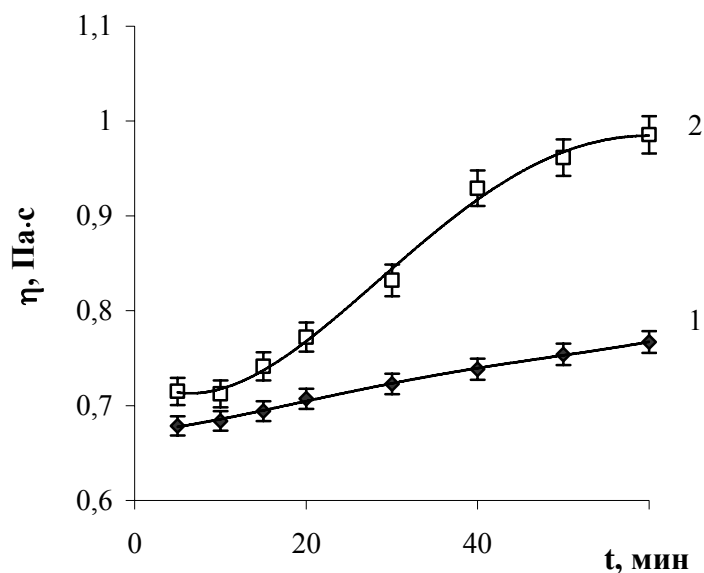


Рис. П.4.9. Зависимость эффективной вязкости от времени при наличии механических колебаний (1) и в их отсутствии (2).

Система: 0,01 М ErCl_3 – H_2O – 0,05 М Д2ЭГФК – толуол.

Частота резонансная.

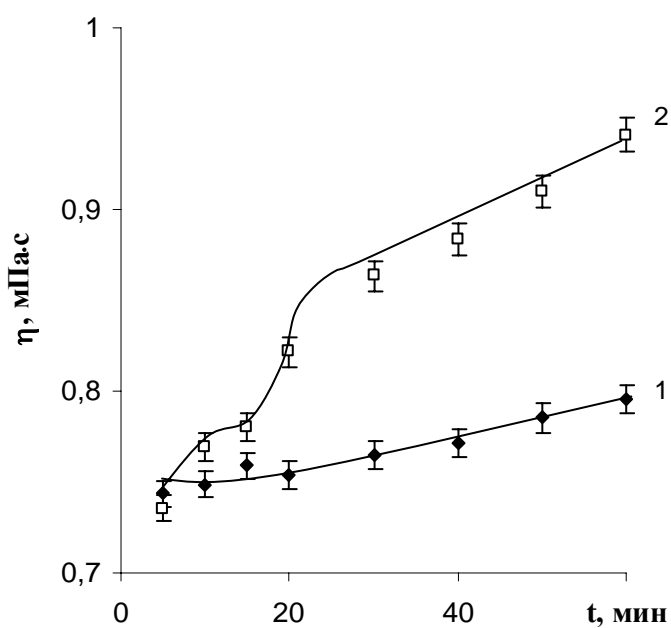


Рис. П.4.10. Зависимость эффективной вязкости от времени при наличии механических колебаний (1) и в их отсутствии (2).

Система: 0,01 М HoCl_3 – H_2O – 0,05 М Д2ЭГФК – толуол.

Частота резонансная.

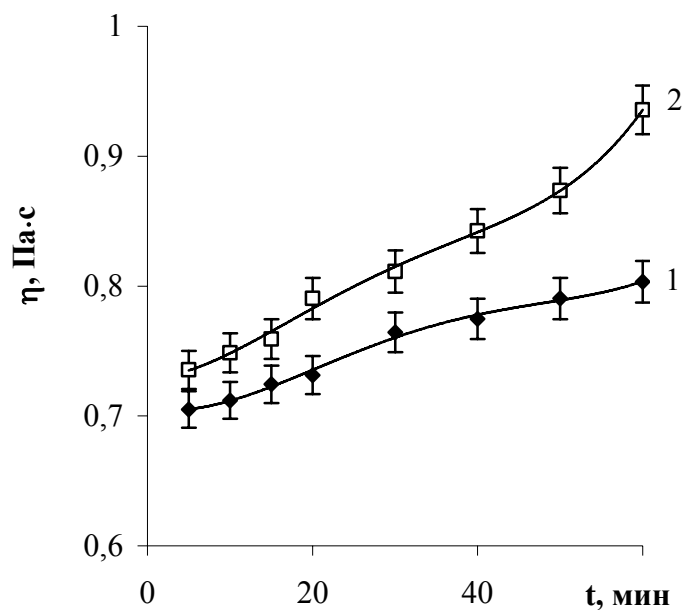


Рис. П.4.11. Зависимость эффективной вязкости от времени при наличии механических колебаний (1) и в их отсутствии (2).

Система: 0,01 М PrCl_3 – H_2O – 0,05 М Д2ЭГФК – толуол.

Частота резонансная.

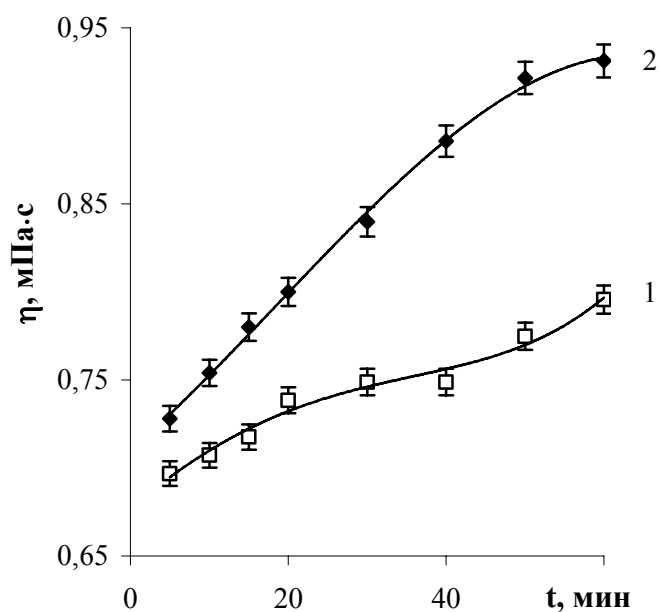


Рис. П.4.12. Зависимость эффективной вязкости от времени при наличии механических колебаний (1) и в их отсутствии (2).

Система: 0,01 М NdCl_3 – H_2O – 0,05 М Д2ЭГФК – толуол.

Частота резонансная

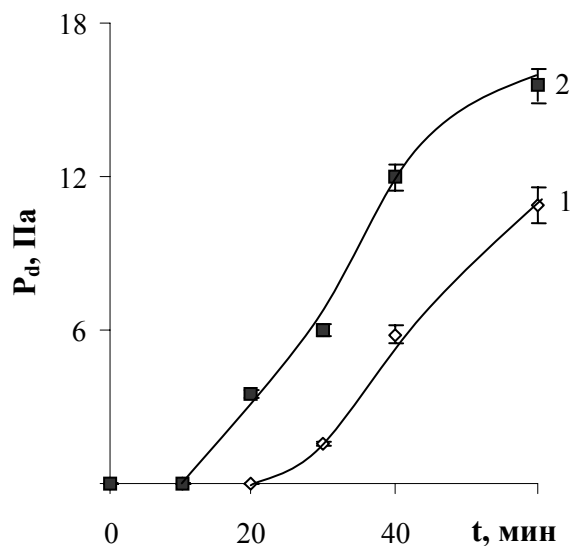


Рис. П.4.13. Зависимость предельного напряжения сдвига и органической фазы от времени при наложении механических колебаний (1) и их отсутствии (2).

Система: 0,1 М водный раствор Pr(III) (pH 5,3) / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

Частота резонансная.

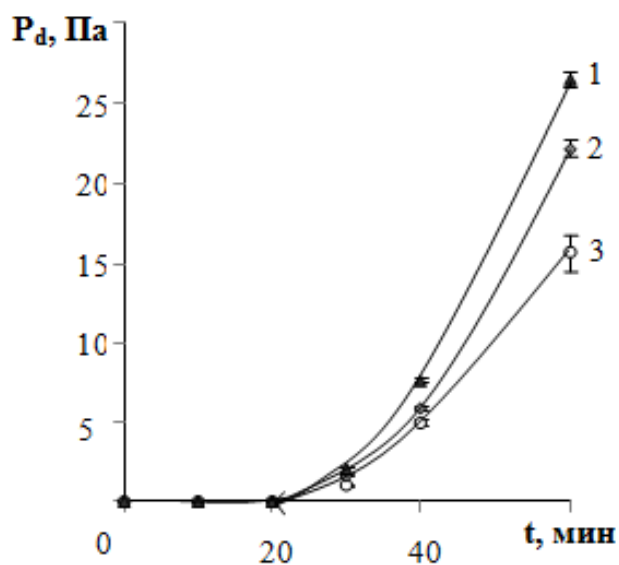


Рис. П.4.14. Зависимость предельного напряжения сдвига и органической фазы от времени при наложении механических колебаний. Система: 0,1 М водный раствор ErCl₃ / Д2ЭГФК

(0,05 М) – гептан (1), толуол (2) или тетрахлолорметан (3).

Частоты резонансные.

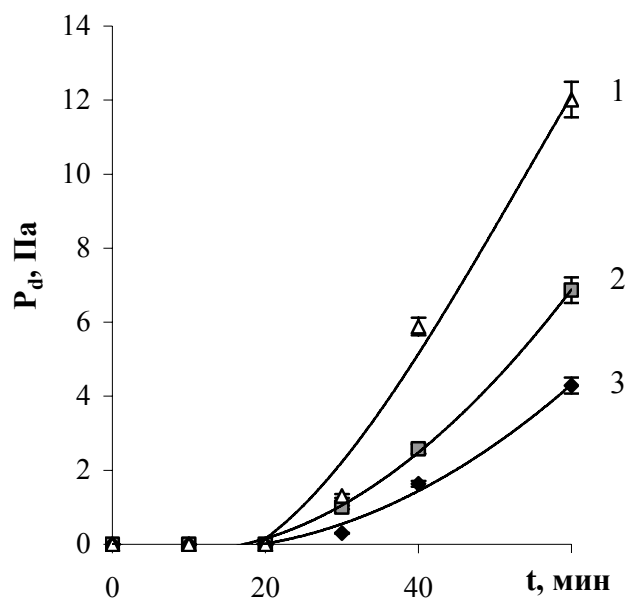


Рис. П.4.15. Зависимость предельного напряжения сдвига органической фазы от времени при наложении механических колебаний. Система: 0,1 М водный раствор PrCl_3 / Д2ЭГФК (0,05 М) – гептан (1), толуол (2) или тетрахлорметан (3).

Частоты резонансные.

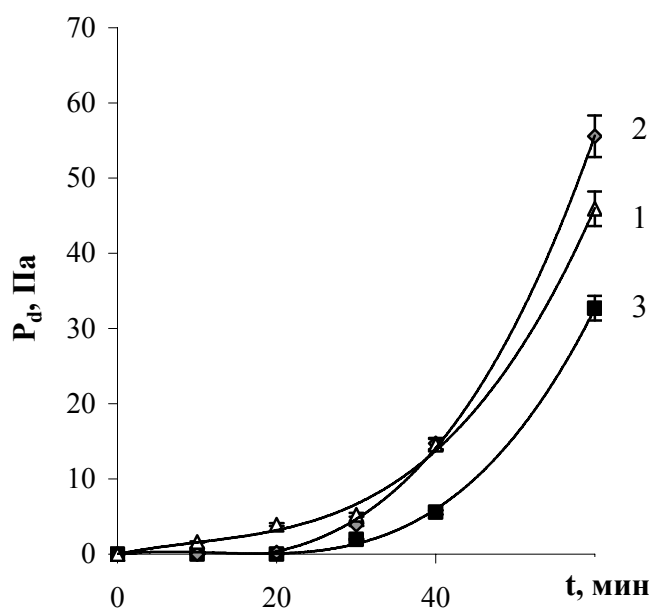


Рис. П.4.16. Зависимость предельного напряжения сдвига органической фазы от времени при наложении механических колебаний. Система: 0,1 М водный раствор YbCl_3 / Д2ЭГФК (0,05 М) – гептан (1), толуол (2) или тетрахлорметан (3).

Частоты резонансные.

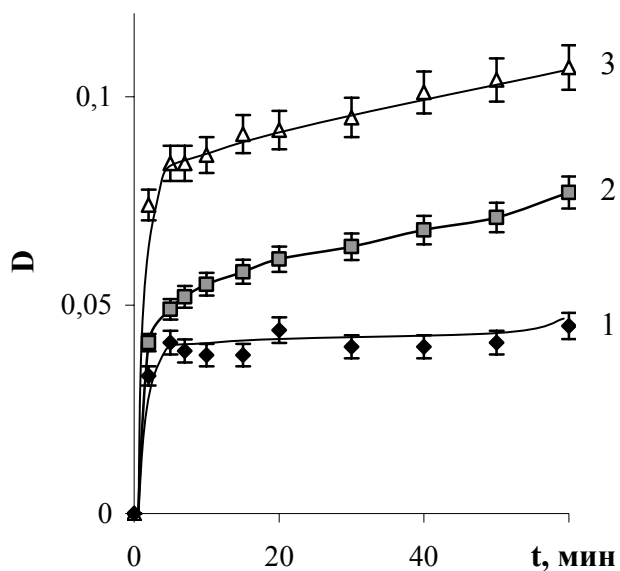


Рис. П.4.17. Зависимость оптической плотности органической фазы от времени при экстракции 0,1 М водного раствора Pr(III) (1), Er(III) (2) или Yb(III) (3) / 0,05 М раствором Д2ЭГФК в гептане. Частоты резонансные.

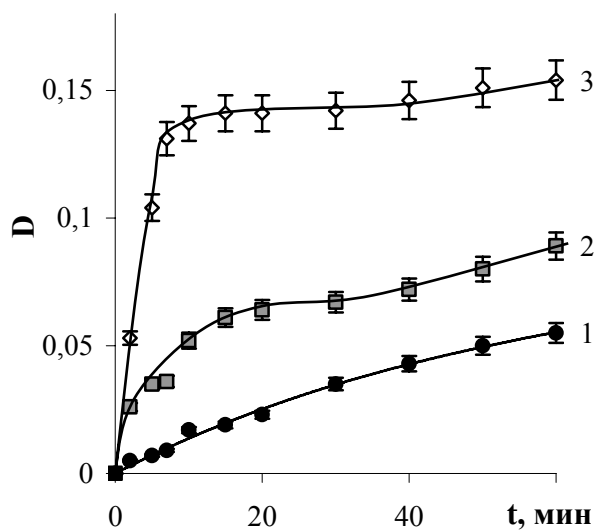


Рис. П.4.18. Зависимость оптической плотности органической фазы от времени при экстракции 0,1 М водного раствора Pr(III) (1), Er(III) (2) или Yb(III) (3) / 0,05 М раствором Д2ЭГФК в тетрахлолметане. Частоты резонансные.

Влияние внешних факторов на структурообразование в водной фазе

Представленные на рис. П.5.1 и П.5.2 зависимости имеют излом при концентрации Д2ЭГФК равной $0,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, который указывает на формирование агрегатов в водном растворе.

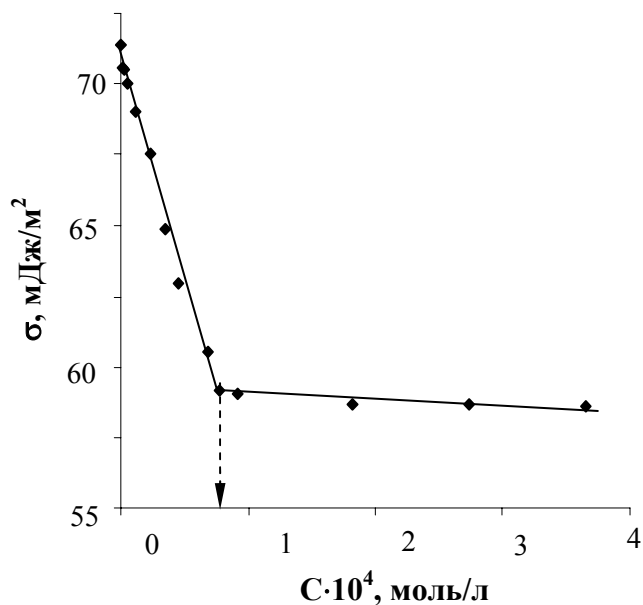


Рис. П.5.1. Изотерма поверхностного натяжения Д2ЭГФК.

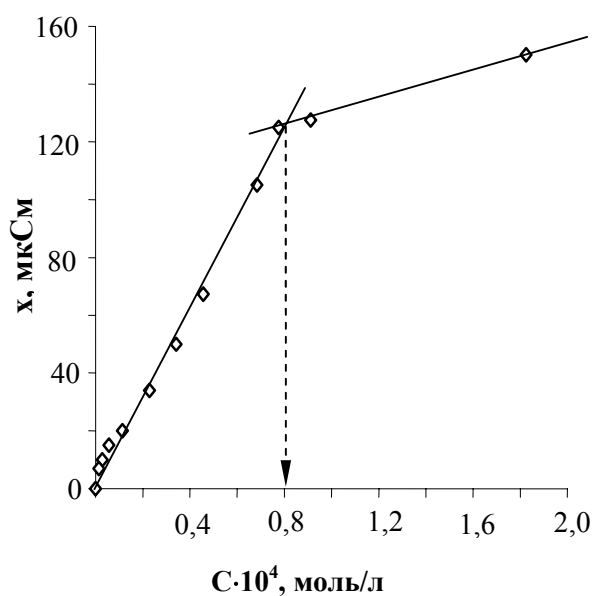


Рис. П.5.2. Зависимость электропроводности водного раствора Д2ЭГФК от ее концентрации.

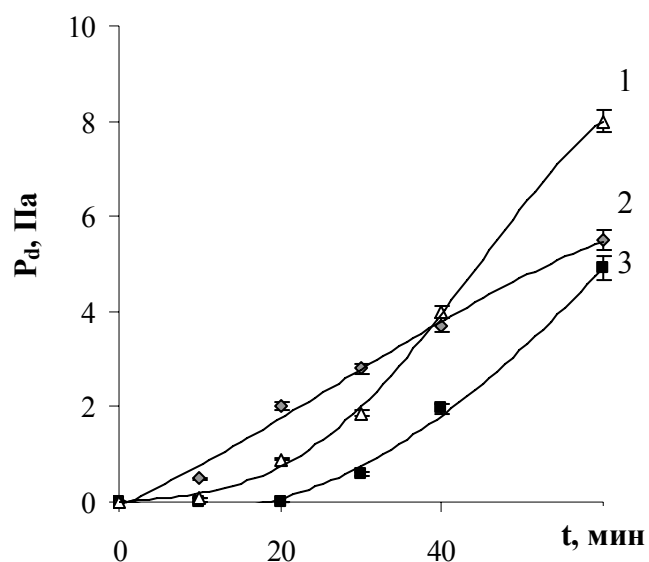


Рис. П.5.3. Влияние природы разбавителя на временную зависимость предельного напряжения сдвига водной фазы. Система: 0,1 М водный раствор ErCl_3 / Д2ЭГФК (0,05 М) – гептан (1), толуол (2) или тетрахлорметан (3).

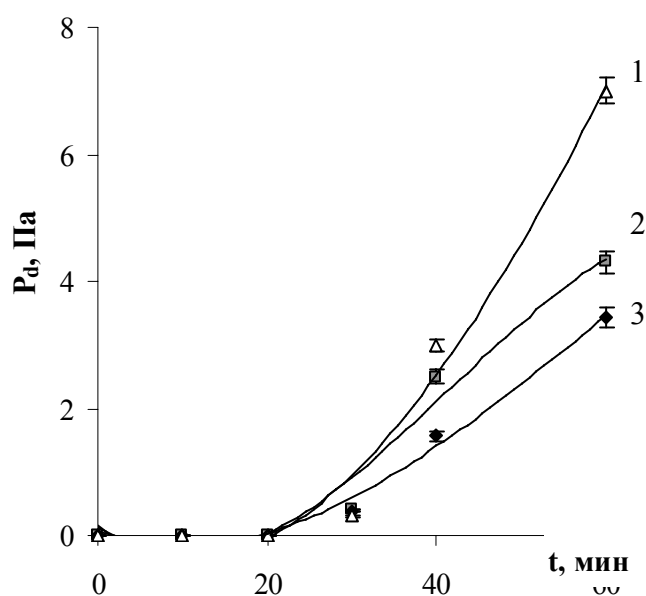


Рис. П.5.4. Влияние природы разбавителя на временную зависимость предельного напряжения сдвига водной фазы. Система: 0,1 М водный раствор PrCl_3 / Д2ЭГФК (0,05 М) – гептан (1), толуол (2) или тетрахлорметан (3).

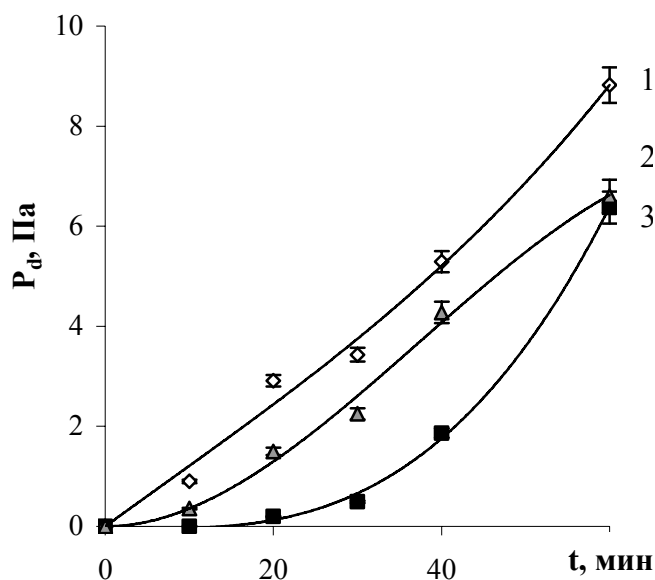


Рис. П.5.5. Влияние природы разбавителя на временную зависимость предельного напряжения сдвига водной фазы. Система: 0,1 М водный раствор YbCl_3 / Д2ЭГФК (0,05 М) – гептан (1), толуол (2) или тетрахлорметан (3).

Пропорциональность оптической плотности водной фазы размеру частиц в шестой степени позволяет предположить образование в водном растворе мицелл.

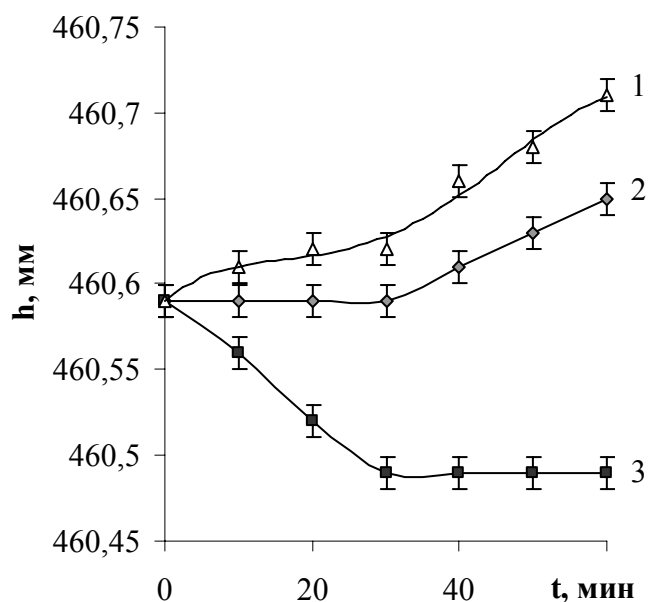


Рис. П.5.6. Влияние природы разбавителя на смещение межфазной границы водная фаза – ДМС при наложении на систему механических колебаний резонансной частоты. Система: 0,01 М водный раствор Er(III) pH 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (1), толуоле (2) и тетрахлорметане (3).

Влияние внешних факторов на величину краевого угла смачивания

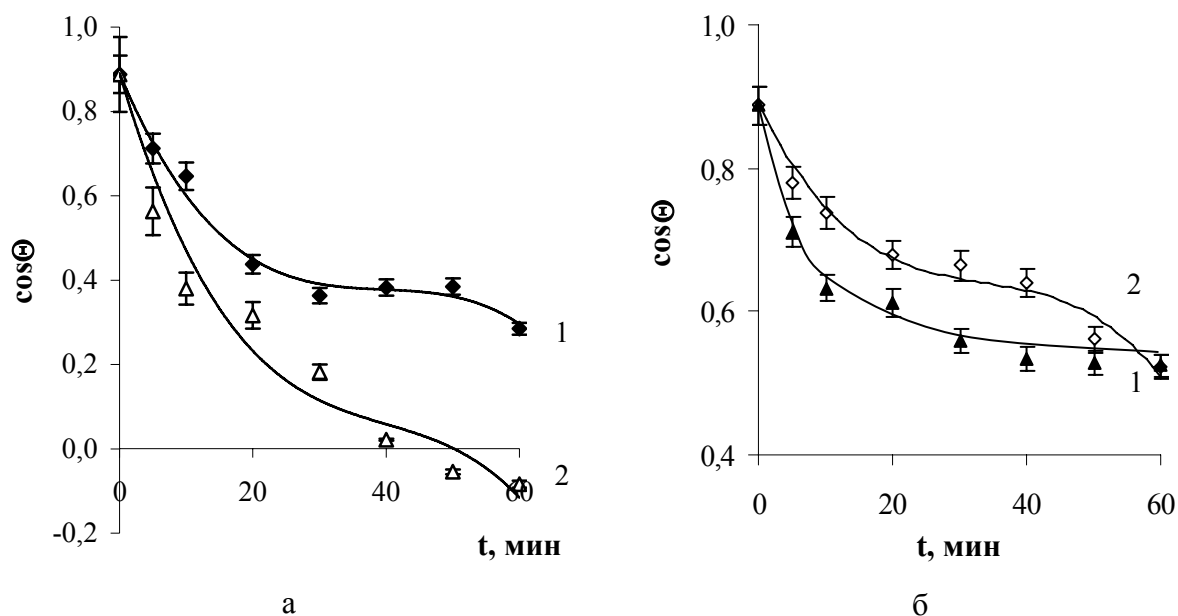


Рис. П.6.1. Зависимость косинуса краевого угла смачивания от времени при наложении механических колебаний резонансной частоты (1) и их отсутствии (2). Система: 0,01 М водный раствор ErCl_3 (а) или PrCl_3 (б) рН 5,3/ 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

Частота резонансная.

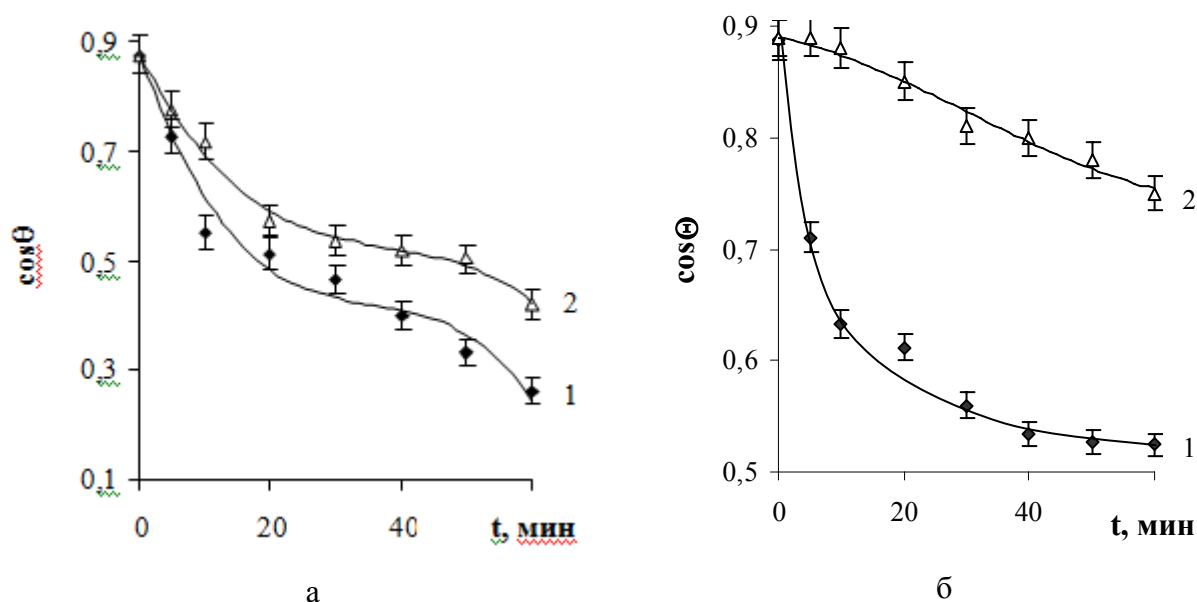


Рис. П.6.2. Зависимость косинуса краевого угла смачивания от времени при наложении механических колебаний резонансной частоты (1) и их отсутствии (2). Система: 0,05 М водный раствор ErCl_3 (а) или PrCl_3 (б) рН 5,3/ 0,01 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

Частота резонансная.

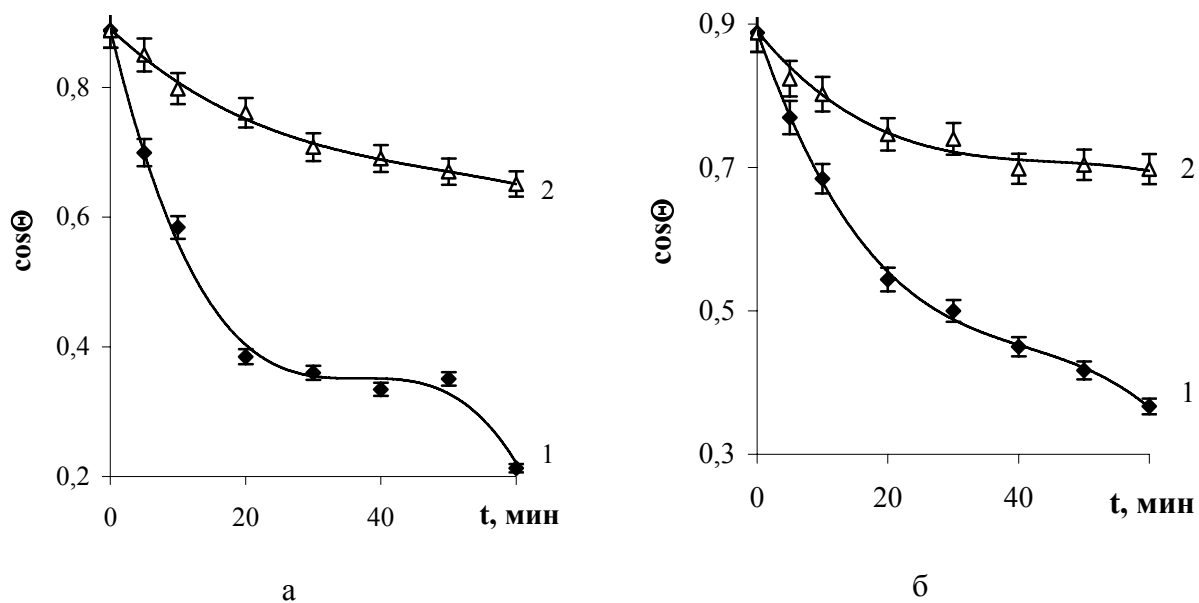


Рис. П.6.3. Зависимость косинуса краевого угла смачивания от времени при наложении механических колебаний резонансной частоты (1) и их отсутствии (2). Система: 0,01 М водный раствор ErCl_3 (а) или PrCl_3 (б) рН 5,3/ 0,05 М раствор Д2ЭГФК в толуоле.

Частота резонансная.

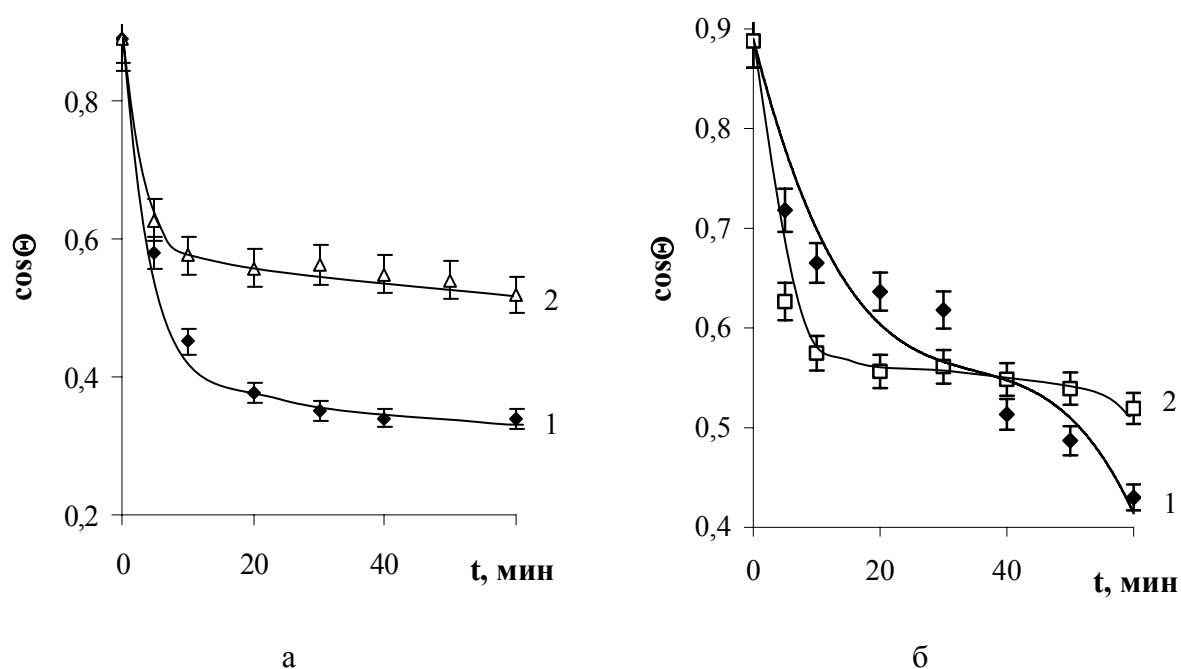


Рис. П.6.4. Зависимость косинуса краевого угла смачивания от времени при наложении механических колебаний резонансной частоты (1) и их отсутствии (2). Система: 0,05 М водный раствор ErCl_3 (а) или PrCl_3 (б) рН 5,3/ 0,01 М раствор Д2ЭГФК в толуоле.

Частота резонансная.

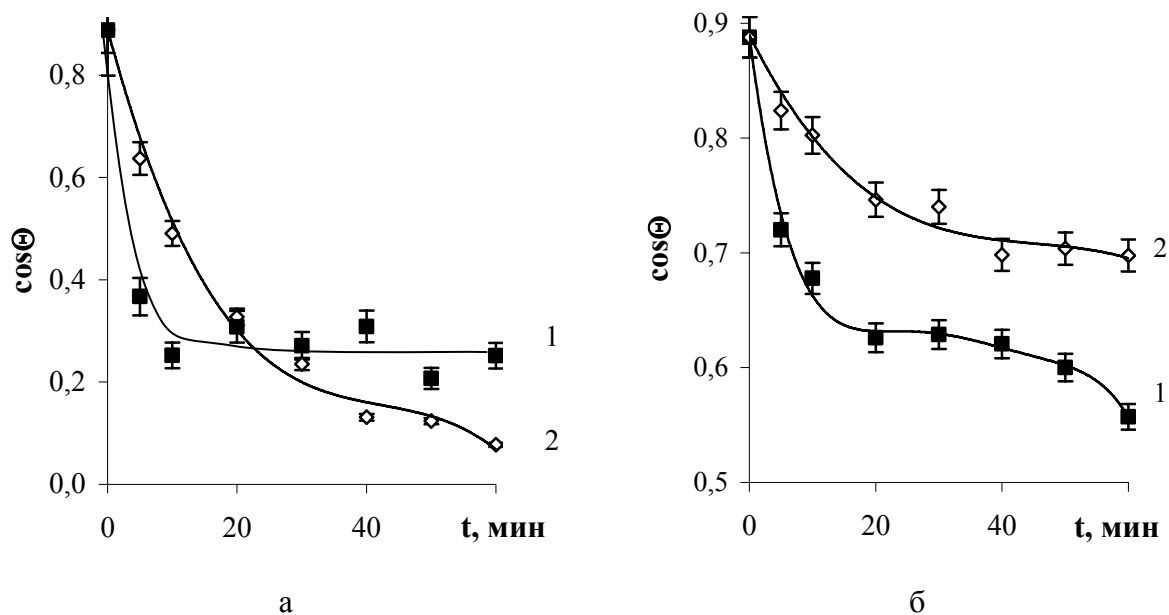


Рис. П.6.5. Зависимость косинуса краевого угла смачивания от времени при наложении механических колебаний резонансной частоты (1) и их отсутствии (2).

Система: 0,05 М водный раствор HgCl_3 pH 2,4 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (а) и 0,05 М водный раствор PrCl_3 pH 2,4 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в толуоле.

Частота резонансная.

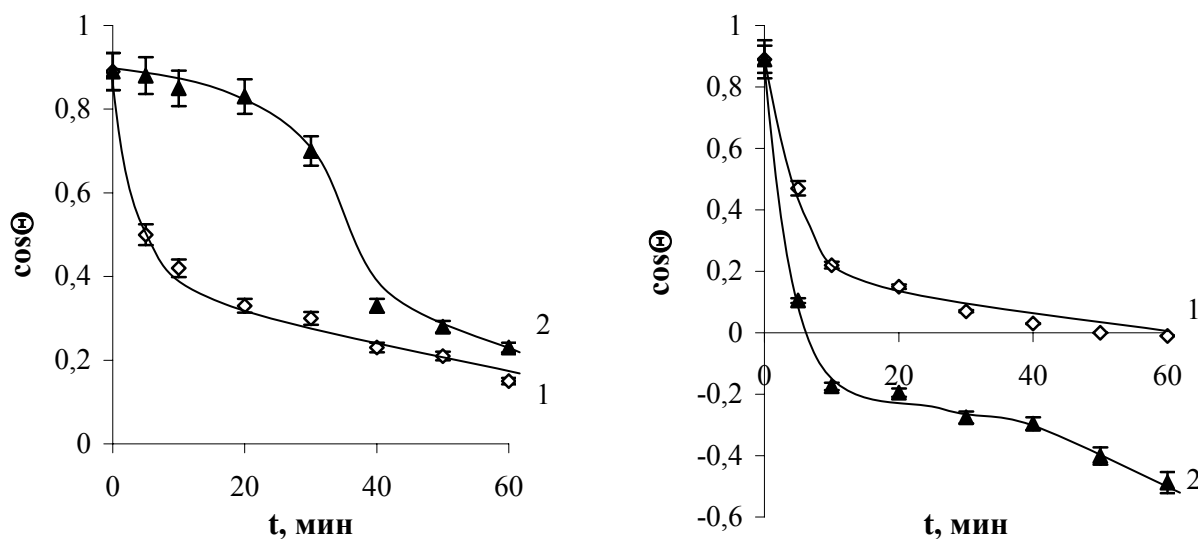


Рис. П.6.6. Зависимость косинуса краевого угла смачивания от времени при наложении механических колебаний резонансной частоты (1) и их отсутствии (2). Система: 0,1 М водный раствор NdCl_3 (а) или HoCl_3 (б) pH 5,3/ 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

Частота резонансная.

Влияние внешних факторов на оптическую плотность материала межфазных образований, нанесенных на стеклянную пластинку

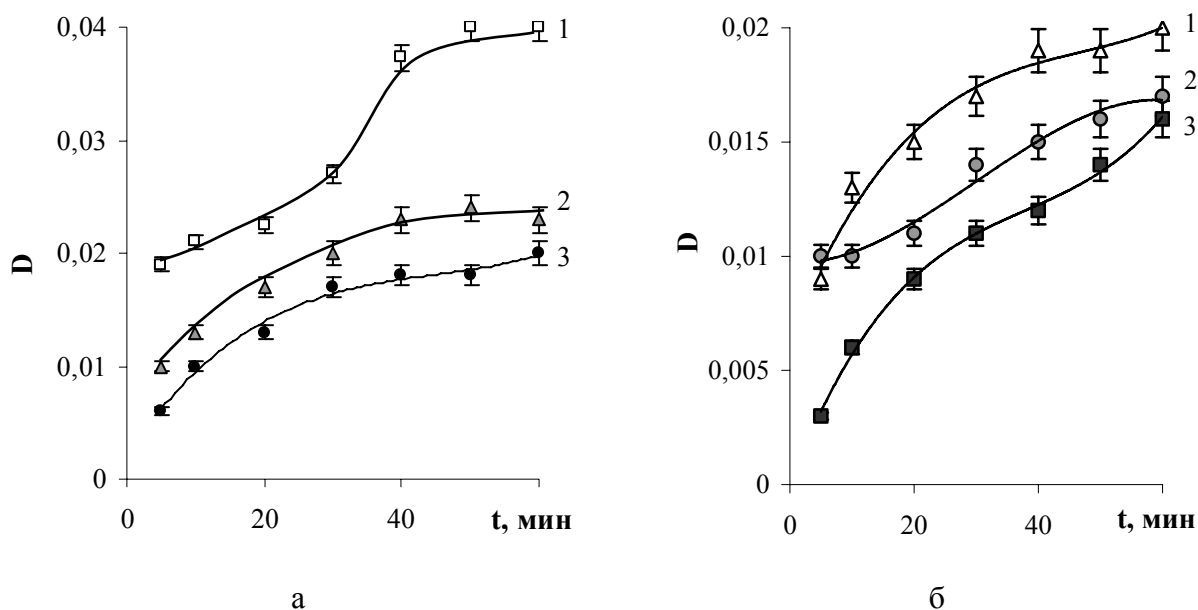


Рис. П.7.1. Влияние начальной концентрации Д2ЭГФК на оптическую плотность материала межфазных образований, нанесенных на стеклянную пластинку.

Система: 0,1 М раствор Er(III) (а) или Pr(III) (б) pH 5,3 / 0,01 М (1), 0,03 М (2) и 0,05 М (3) раствор Д2ЭГФК в толуоле.

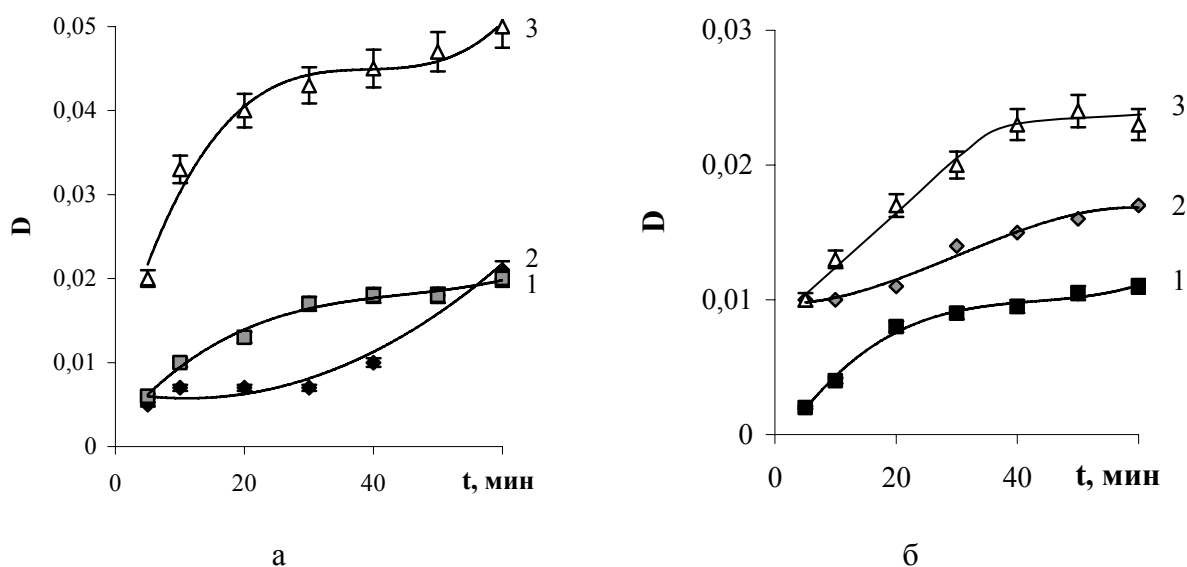


Рис. П.7.2. Влияние начальной концентрации извлекаемого элемента на оптическую плотность материала межфазных образований, нанесенных на стеклянную пластинку.

Система: 0,01 М (1); 0,05 М (2) или 0,1 М (3) раствор Er(III) (а) или Pr(III) (б) pH 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в толуоле.

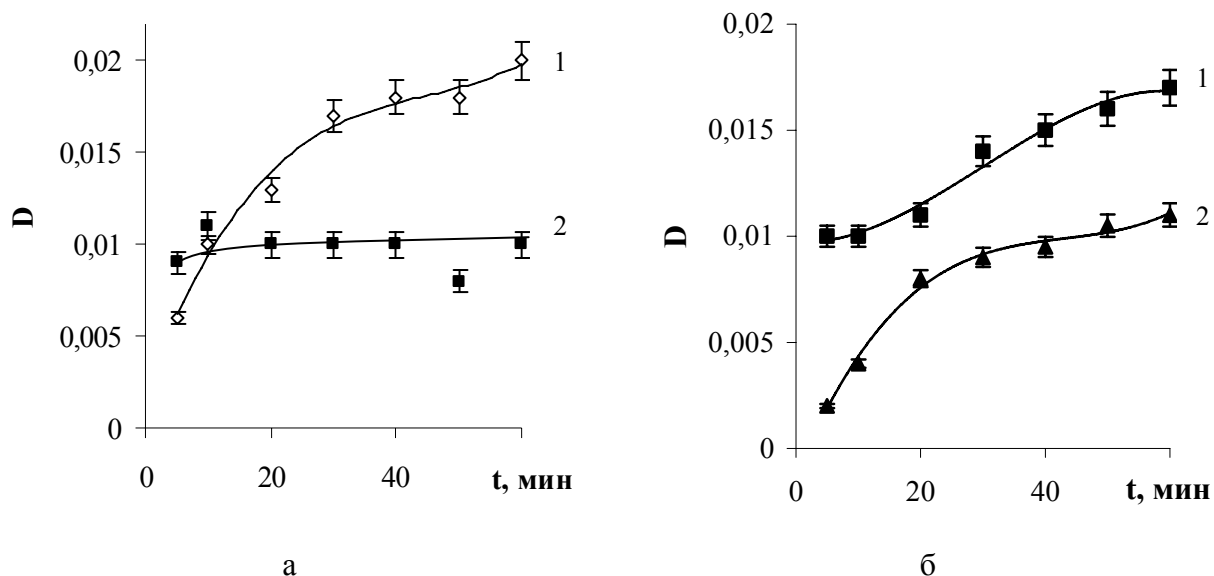


Рис. П.7.3. Влияние начальной кислотности водного раствора на оптическую плотность материала межфазных образований, нанесенных на стеклянную пластинку.
Система: 0,05 М (а) раствор Er(III) (а) или Pr(III) (б) pH 5,3 (1) или 2,6 (3) / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в толуоле.

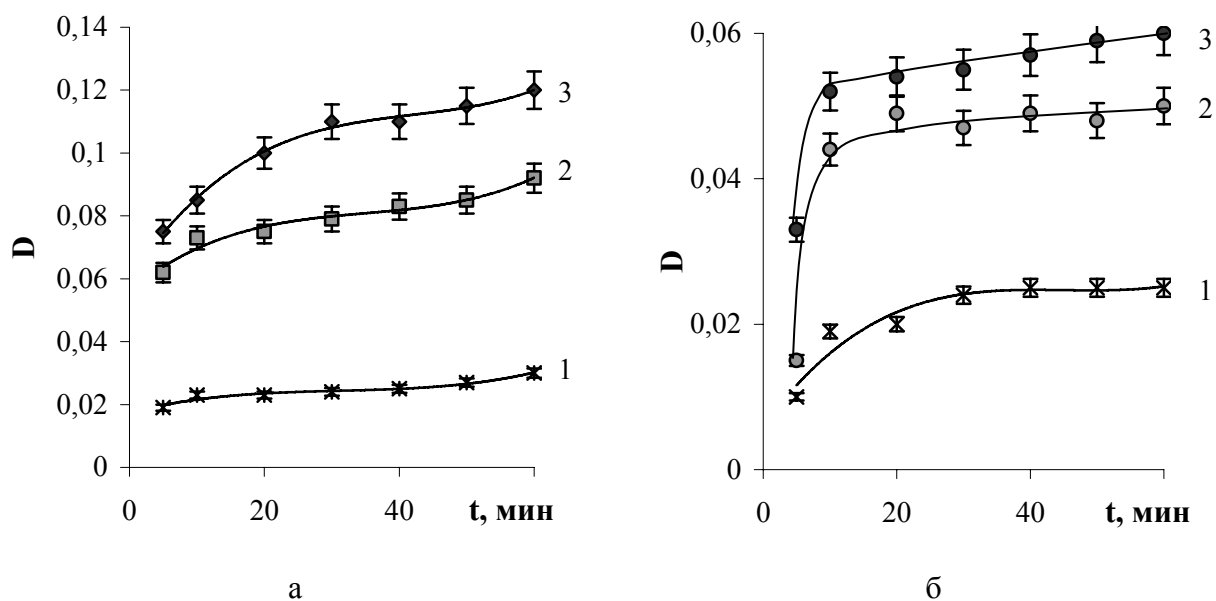


Рис. П.7.4. Влияние начальной концентрации извлекаемого элемента на оптическую плотность материала межфазных образований, нанесенных на стеклянную пластинку.
Система: 0,01 М (1); 0,05 М (2) или 0,1 М (3) раствор Er(III) (а) или Pr(III) (б) pH 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.

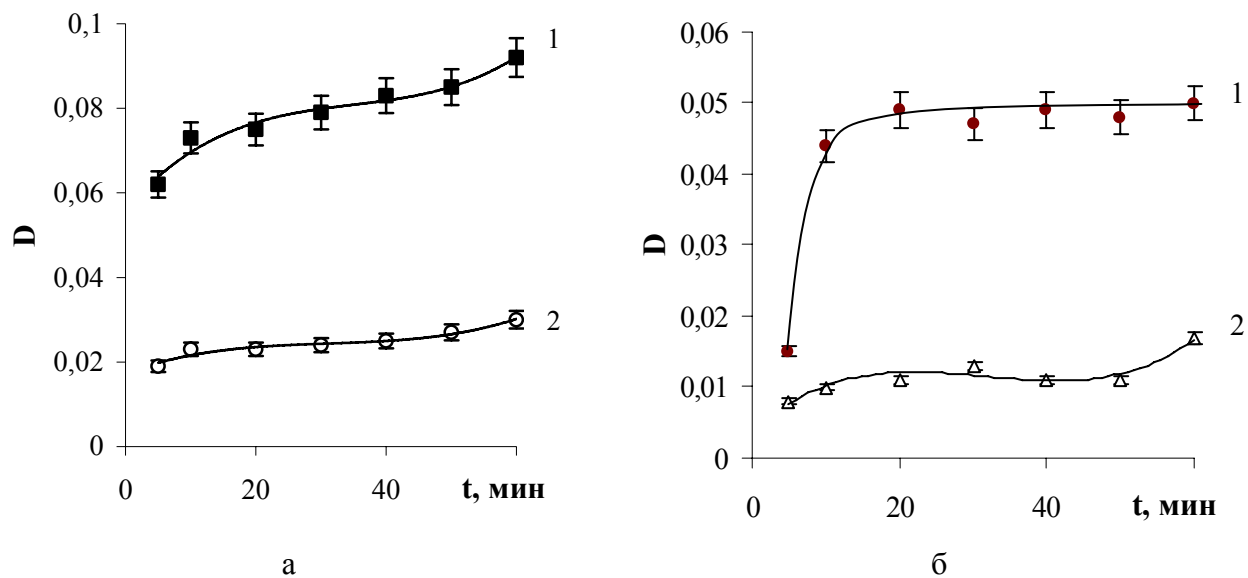


Рис. П.7.5. Влияние начальной кислотности водного раствора на оптическую плотность материала межфазных образований, нанесенных на стеклянную пластинку.

Система: 0,05 М (а) раствор Er(III) (а) или Pr(III) (б) рН 5,3 (1) или 2,6 (3) / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане.