

УДК 661.811.061.3 : 532.7 : 542—61

## РОЛЬ МЕЖФАЗНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ПРОЦЕССАХ ИОННОГО ТРАНСПОРТА ЧЕРЕЗ ЖИДКИЕ МЕМБРАНЫ

*Тарасов В. В., Пичугин А. А.*

Рассмотрены основные межфазные явления, сопровождающие перенос вещества через жидкие мембраны (химические реакции, образование зон пересыщения и микрогетерогенности, конденсированные межфазные пленки, самопроизвольная межфазная конвекция), с которыми связаны многие важные особенности кинетики ионного транспорта. Воздействуя на указанные процессы, можно управлять скоростью трансграничного переноса.

Библиография — 61 ссылка.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	990
II. Химические реакции	991
III. Зоны пересыщения, микрогетерогенности и конденсированные межфазные пленки	993
IV. Самопроизвольная межфазная конвекция	995

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Жидкие мембраны находят все более широкое применение для извлечения, концентрирования и разделения веществ различной природы [1, 2], а также для моделирования отдельных функций клеточных биологических мембран [3—5].

Жидкая мембрана представляет собой прослойку органической фазы, разделяющую два водных раствора. Эта прослойка может быть толстой или весьма тонкой, свободной или нанесенной на твердый пористый материал, обеспечивающий механическую устойчивость образующейся системы. Широко используются также множественные эмульсии типа вода — масло — вода. Процессы с использованием таких эмульсий называют мембранной или эмульсионной экстракцией [2].

Как бы ни был организован мембранный процесс, общим для него является наличие «принимательной» и «отдающей» границ раздела фаз, на первой из которых осуществляется акт экстракции, на второй — реэкстракции. Общее состоит также в том, что физико-химические явления на границах несмешивающихся жидкостей и в прилегающих к ним весьма тонких слоях, а также на границах с твердым телом, играют существенную, а иногда определяющую роль при ионном транспорте.

К упомянутым межфазным явлениям относятся химические реакции, адсорбция, поверхностная ассоциация, образование зон пересыщения и микрогетерогенности (ЗПМ), формирование конденсированных межфазных пленок (КМП), а также самопроизвольная межфазная конвекция (СМК). В тонких мембранах или при использовании органической фазы, закрепленной на твердых носителях, существенными становятся процессы формирования обратных мицелл и водных каналов. Перечисленные явления тесно связаны между собой и с процессами транспорта ионов. Ярким примером служит самопроизвольная межфазная конвекция — явление, исследования которого могут привести к получению результатов большой научной и практической важности, в частности, к разработке наиболее дешевых способов интенсификации ионного транспорта в гетерогенных системах.

Цель настоящего обзора — рассмотрение основных межфазных процессов, сопровождающих перенос веществ через жидкие мембраны, в их взаимосвязи и взаимообусловленности.

## II. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Жидкая фаза мембраны обычно содержит переносчик, т. е. активный компонент, взаимодействующий с ионами с образованием лиофильных соединений, растворимых в органической фазе. Переносчиками могут служить вещества нейтрального, кислого или основного характера, реагирующие с извлекаемыми ионами за счет ионного обмена, образования координационных соединений или за счет обоих механизмов сразу (образование хелатов). В ряде случаев, как например при использовании в качестве переносчиков солей аминов и четвертичных аммониевых оснований, существенную роль играют процессы образования ионных пар (контактных и разделенных молекулами воды), а также процессы образования водородных связей. Перенос ионов металлов макроциклическими краун-эфирами и криптандами осуществляется благодаря включению катиона металла в полость макроцикла, в которой он удерживается, как правило, силами ион-дипольного взаимодействия. Донорно-акцепторные взаимодействия и образование координационных связей в этом случае также могут играть существенную роль (например, в случае переноса ионов актиноидов и лантаноидов).

Таким образом, как и при «классическом» способе экстракции [6, 7], в мембранных методах, предусматривающих использование веществ-переносчиков, массопередача сопровождается химическими реакциями, скорость которых может оказывать существенное влияние на интенсивность всего массообменного процесса. Так же, как и при экстракции, мы можем различать процессы предшествующие образованию экстрагируемого соединения (т. е. соединения между извлекаемым компонентом и переносчиком), само образование экстрагируемого соединения, химические превращения последнего при его транспорте через мембрану, разрушение экстрагируемого соединения на другой стороне мембраны и последующие реакции с продуктами его распада.

Подытоживая опыт, накопленный в ходе исследований кинетики химических реакций при экстракции [7], можно заключить, что образование и разрыв водородных связей, реакции переноса протона, процессы ионной и молекулярной ассоциации или диссоциации не ограничивают скорость трансмембранного переноса, но могут влиять на ее концентрационные зависимости через изменение частных сопротивлений диффузии каждого из компонентов в фазе мембраны и в водных растворах, омывающих последнюю.

Более медленными и потому вносящими дополнительное (химическое) сопротивление, учитываемое соответствующими уравнениями аддитивности фазовых сопротивлений [7], являются реакции образования (разрушения) координационных соединений между переносчиками и извлекаемыми компонентами. В этом случае в пределах гомологических рядов органических реагентов-переносчиков, как и при экстракции [7], могут наблюдаться корреляции между прочностью соединений и скоростью трансмембранного переноса. Еще более медленными [7] являются реакции образования (разрушения) внутрикомплексных кинетически инертных соединений. Эти реакции, зачастую определяющие скорость экстракции и рекстракции, могут лимитировать также и скорость трансмембранного переноса [2, 8]. Однако необходимо иметь в виду, что при мембранном процессе роль диффузного сопротивления органической фазы более существенна, чем при экстракции, особенно в тех случаях, когда эта фаза закреплена на твердом носителе, препятствующем развитию естественной или вынужденной конвекции.

Итак, во многих важных для практики случаях необходим учет скорости химических реакций и вносимого ими сопротивления переносу. Способ учета (форма уравнения аддитивности фазовых сопротивлений) и, что более важно, способ интенсификации процессов ионного транспорта в существенной степени зависят от механизма химических реакций и от их топологии.

Известно, что химические реакции чаще всего локализуются не во

всем объеме многофазной системы, а лишь в весьма малой его части, именуемой зоной реакции. Исключения встречаются только при очень медленных гомогенных химических реакциях, которые, как правило, не представляют интереса для осуществления практически важных процессов. Зона реакции совпадает с местом сосредоточения основных диффузионных сопротивлений, т. е. с межфазной областью, и потому все явления, которые изменяют гидродинамическую обстановку или состав жидкостей в межфазной области, должны оказывать и оказывают влияние на кинетику химических реакций и интенсивность массообменного процесса в целом [7].

Один из наиболее очевидных способов интенсификации ионного транспорта — ускорение химических реакций с помощью каталитических добавок. При обсуждении механизма их действия рассматривают два различных типа межфазных реакций: поверхностные и объемные (приповерхностные) [7]. При транспорте ионов через мембраны реакции первого типа создают так называемую «малую карусель», второго — «большую» [3, 9]. Следует сказать, что роль «малой карусели» в процессе транспорта ионов через границы раздела фаз остается дискуссионной и по сей день, хотя вопрос широко обсуждался при изучении кинетики экстракции [7], мембранных процессов [3—5, 9], а также рассматривался специалистами в области синтеза органических веществ в двухфазных системах [10].

Наиболее убедительные выводы, полученные при изучении механизма реакций образования экстрагируемых соединений, сводятся к следующему [7]: поверхностная реакция, т. е. реакция с участием адсорбированных веществ, всегда сопровождается соответствующей приповерхностной реакцией, причем вклад первой из них наиболее существен при низких концентрациях реагентов, обладающих поверхностно-активными свойствами. В случае нестационарных процессов поверхностная реакция доминирует при малых экспозициях фаз, однако затем развивается второй канал реагирования («большая карусель») и его вклад возрастает.

Был развит способ расчета вкладов обоих каналов реагирования [11] и найдены условия, управляющие каждым из них. В частности, на примере реакций между ионами меди и гидроксидоксимами было показано, что весьма малые добавки ионных ПАВ в большей степени влияют на скорость поверхностных реакций, чем на скорость реакций, локализующихся в приповерхностных слоях водной фазы. Анионные ПАВ ускоряли как образование гидроксидоксимата меди, так и его разрушение, катионные, наоборот, замедляли эти реакции (см. таблицу, а также работы [12—14]). Фактор ускорения достигал 8, фактор замедления — 25; следовательно, с помощью ПАВ можно изменять скорость процесса в 200 раз [11, 12].

Представляют интерес два объяснения влияния подобных модификаторов. Первое основано на предположении о том, что стадии, определяющие скорость химической реакции образования или разрушения экстрагируемых комплексов, протекают в пределах двойного электрического слоя, на характер распределения потенциала в котором влияют ионные ПАВ. Если в этих стадиях участвуют промежуточные положительно заряженные комплексы, то анионные ПАВ, вследствие электростатического взаимодействия, увеличивают поверхностную концентрацию этих комплексов, в результате чего увеличивается скорость реакций. При адсорбции катионных ПАВ наблюдается обратная картина.

Второе объяснение, сводящееся к так называемому мицеллярному катализу, подразумевает существование в неравновесных условиях в межфазной области зон пересыхания и микрогетерогенности. Адсорбция на микрогетерогенных частицах, а также специфическое распределение веществ между объемной и мицеллярной фазами могут привести к существенному изменению общей скорости реакции [15, 16].

Важно отметить, что одинаковые по знаку (но не по абсолютной величине) «каталитические» эффекты наблюдались не только при переносе

**Влияние ПАВ на параметры процессов экстракции и реэкстракции меди  
в системах с 2-гидрокси-5-октилбензофеноноксимом [11]**

ПАВ	с <sub>ПАВ</sub> , моль/л	Экстракция *			Реэкстракция **		
		F	P <sub>с</sub>	P <sub>в</sub>	F	P <sub>с</sub>	P <sub>в</sub>
Лаурилсульфат натрия	10 <sup>-5</sup>	1,1	0,38	0,62	2,1	0,40	0,60
	5·10 <sup>-5</sup>	1,5	0,45	0,55	3,6	0,43	0,57
	10 <sup>-4</sup>	2,5	0,63	0,37	4,5	0,58	0,42
	5·10 <sup>-4</sup>	4,3	0,88	0,12	7,2	0,69	0,31
	10 <sup>-3</sup>	4,8	0,91	0,09	8,2	0,74	0,26
Цетилтриметил- аммонийбромид	10 <sup>-5</sup>	0,8	0,38	0,62	0,4	0,32	0,68
	2·10 <sup>-5</sup>	0,63	0,21	0,79	0,3	0,32	0,68
	5·10 <sup>-5</sup>	0,52	0,15	0,85	0,2	0,25	0,75
	5·10 <sup>-4</sup>	0,13	0,10	0,90	0,05	0,20	0,80
	10 <sup>-3</sup>	0,11	0,07	0,93	0,04	0,11	0,89
2-(α, α-Диметил- бензил)-4-метил- 6-нитрозофенил	10 <sup>-4</sup>	2,3	0,30	0,70	3,0	0,33	0,67
	2·10 <sup>-4</sup>	4,8	0,25	0,75	3,5	0,21	0,79
	8·10 <sup>-4</sup>	6,0	0,15	0,85	7,8	0,15	0,85
	2·10 <sup>-3</sup>	10,0	0,09	0,91	12,0	0,17	0,83
	5·10 <sup>-3</sup>	12,0	0,07	0,93	15,0	0,12	0,88

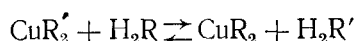
Обозначения: F — фактор ускорения; P<sub>с</sub> и P<sub>в</sub> — вклады поверхностной и объемной реакций соответственно; с<sub>ПАВ</sub> — концентрация ПАВ.

\* Условия: pH 3,0; концентрация меди в водной фазе 6,11 моль/л.

\*\* Условия: pH 2,4; концентрация меди в органической фазе 0,031 моль/л.

се ионов через «свободные» границы раздела, но и при использовании органической среды, закрепленной на пористых гидрофобных материалах (полиэтилен, тефлон) [17].

Наконец, следует обсудить механизм действия модификаторов, которые не обладают выраженными поверхностно-активными свойствами, однако сами способны экстрагировать ионы хотя и слабо, но быстро. К таким веществам относится, например 2-(α,α-диметилбензил)-4-метил-6-нитрозофенол (ОНФ). Как видно из таблицы, с увеличением концентрации ОНФ увеличивается вклад приповерхностной реакции, которая при больших концентрациях ОНФ становится доминирующей. Эффект ускорения обусловлен, вероятнее всего, появлением дополнительного канала реагирования в приповерхностных слоях органической фазы, при наличии ОНФ начинает протекать реакция обмена о-нитрозофенольного остатка (R') на гидроксиоксимный (R):



Возникновение дополнительных каналов реагирования в водной и органической фазах является основной причиной ускорения переноса катионов алкилфосфорными кислотами [18] и три-*n*-фосфиноксидом [19].

Подобный механизм ускорения транспорта ионов известен в практике проведения органических синтезов в двухфазных системах под названием «катализ переносом» [10].

### III. ЗОНЫ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ, МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТИ И КОНДЕНСИРОВАННЫЕ МЕЖФАЗНЫЕ ПЛЕНКИ

Транспорт ионов через границы раздела фаз сопровождается переносом растворителя, в частности воды, поскольку реакция дегидратации не является мгновенной. Она имеет определенную глубину проникновения, зависящую от соотношения между коэффициентами диффузии и константами скорости дегидратации.

Наличие в межфазной области гидродинамических флуктуаций, которые обусловлены статистической природой турбулентных пульсаций, возбуждаемых под действием перемешивающих устройств или в результате существования эффектов Марагони — Гиббса, приводит к соответствующим флуктуациям глубины проникновения реакции и полей кон-

центраций. Локальные значения таких концентраций могут выходить за пределы растворимости, что и вызывает пересыщения, а также образование микрогетерогенных областей типа «вода в масле» и «масло в воде». Именно с этим связано часто наблюдаемое при экстракции явление возникновения «тумана», распространяющегося от границы раздела фаз в их объем. Образование ЗПМ дало основание для развития представлений о «сэндвичевой» структуре межфазной области при транспорте ионов через границы раздела фаз жидкость — жидкость [7, 17].

Согласно этим представлениям, межфазная область включает адсорбционный слой и примыкающие к нему пересыщенные и микрогетерогенные слои органической и водной фаз, свойства и протяженность которых существенно зависят от направления и интенсивности ионного транспорта. Предположение о динамичной межфазной структуре, в отличие от обычно рассматриваемой статичной, позволило успешно объяснить электрические свойства границ раздела в некоторых системах жидкость — жидкость, а также целый ряд необычных кинетических зависимостей (насыщение потоков массы через «отдающую» границу раздела фаз [7, 17, 20], экстремальные зависимости скорости транспорта ионов от концентрации переносимых комплексов в органической фазе [17], потерю чувствительности потоков массы к изменению интенсивности перемешивания [17, 20, 21] и др.).

Возникновение ЗПМ возле границ систем жидкость — жидкость оказывает сильное влияние на интенсивность массообмена. С одной стороны, это уменьшает трансграничный поток массы в результате экранировки поверхности и уменьшения градиентов концентраций в нормальном к границе направлении, а с другой — увеличивает скорость извлечения вследствие возникновения тангенциальных градиентов межфазного натяжения и развития самопроизвольной межфазной конвекции под действием эффектов Марангони — Гиббса. Правда, такой механизм проявляется отчетливо только на свободных границах, пока зоны микрогетерогенности не претерпевают фазовых превращений. Последние наблюдаются иногда при строго определенных (критических) концентрациях извлекаемого вещества в водном растворе [7, 17, 20] и сопровождаются скачкообразным изменением скорости транспорта ионов вследствие резких изменений реологических свойств межфазных границ. Следовательно, ЗПМ обладают определенной агрегативной (или кинетической) устойчивостью. Теряя ее, они превращаются при одних условиях в вязкие, а при других — в твердообразные КМП [7, 22].

Важным следствием образования ЗПМ при ионном транспорте через жидкие мембраны является изменение условий равновесия на межфазных границах и, следовательно, общего диффузионного сопротивления, рассчитываемого по уравнению аддитивности фазовых сопротивлений. Для стационарных процессов транспорта эти локальные граничные условия остаются неизменными во времени, но они не совпадают с условиями, найденными на основании известных коэффициентов распределения. Для нестационарных процессов граничные условия равновесия изменяются со временем, поскольку состав и ширина ЗПМ не остаются постоянными, а зависят от величины трансграничных потоков.

Если толщина мембраны меньше ширины ЗПМ (последняя может достигать  $10^{-4} \div 10^{-3}$  см [17, 22]), то жидкость по всей толщине мембраны микрогетерогенна. При этом количество переносимого вещества в ней может существенно отличаться от рассчитанного на основе данных по равновесию макроскопических объемов фаз.

Возникновение ЗПМ, по нашему мнению, является начальным этапом образования водных «каналов» в импрегнированных мембранах и причиной электрического пробоя при электродиализе через экстракционные мембраны [23]. Если эти заключения верны, то один из способов борьбы с пробоем мог бы состоять во введении в систему веществ, убыстряющих дегидратацию ионов.

Образование КМП еще в большей мере, чем образование ЗПМ, влияет на скорость ионного транспорта. Это явление характерно для ионов,

склонных к гидролизу и гидролитической ассоциации, в связи с чем их экстракция сопровождается образованием «медуз» («бород», «шапок»), резко ухудшающих расслаивание эмульсий и уменьшающих производительность массообменных аппаратов [7, 17]. Образование КМП (гелей) — основная причина понижения производительности ультра- и микрофльтрационного оборудования и нерациональности применения больших перепадов давления [24, 25]. Механизм возникновения гелей на ультра- и микрофилтрах, конечно, иной, нежели при экстракции. Однако в обоих случаях итог один — резкое возрастание диффузионного сопротивления, а иногда и ухудшение селективности, что заставляет усиленно искать пути борьбы с концентрационной поляризацией этого типа.

Закономерности образования КМП на границах систем жидкость — жидкость подробно изучены для ионов металлов центральной части периодической системы элементов (Zr, Hf, Nb, Ta, Ti, Si и др.) [22]. Не вызывает сомнения, что полученные выводы могут быть перенесены и на процессы с участием жидких мембран. В этом случае пути предотвращения образования КМП более разнообразны, чем при фильтрации. Решающую роль играет состояние ионов в водном растворе, природа переносчика, модификаторов, органических растворителей, подбирая которые можно свести пленкообразование к минимуму [22]. Имеется также возможность управлять процессами образования КМП путем введения в водные растворы поверхностно-активных веществ, а также наложения разности потенциалов между фазами [22].

#### IV. САМОПРОИЗВОЛЬНАЯ МЕЖФАЗНАЯ КОНВЕКЦИЯ

Ввиду его большой научной и практической важности явление самопроизвольной межфазной конвекции вызывает в последнее время повышенный интерес [26, 27, 32, 33]. Явление имеет фундаментальное значение, поскольку служит источником информации о закономерностях возникновения и развития самоорганизующихся диссипативных структур в неравновесных открытых системах [28, 29], а также о механизмах процессов перехода от «порядка» к «хаосу» [30]. Перспективы разработки высокоэффективных неэнергоёмких способов интенсификации массообменных процессов обуславливают практическое значение этого явления. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные свидетельствуют о том, что нарушение гидродинамической устойчивости, приводящее к появлению конвективных движений в межфазной области, может на несколько порядков повысить скорость ионного транспорта за счет нарушения диффузионного пограничного слоя и уменьшения концентрации поляризации.

Самопроизвольная межфазная конвекция может быть обусловлена как локальными изменениями объемных свойств фаз в приповерхностной области, так и потерей механической устойчивости межфазной границы вследствие локальных нарушений баланса действующих на ней тангенциальных сил. Определяющее влияние на локальные изменения объемных и поверхностных свойств оказывают химические реакции, процессы адсорбции и поверхностной ассоциации, образование зон пространственной неоднородности, таких как ЗПМ и КМП, воздействие электромагнитного поля [7, 27].

Учет роли каждого из этих факторов, не говоря уже об их совокупности, зачастую встречает принципиальные затруднения, поскольку для многих процессов такого рода в настоящее время нет адекватных моделей. Для адекватной трактовки явления СМК можно привлечь методы термодинамики необратимых процессов. Термодинамический анализ позволяет в самой общей форме получить выражения для критериев гидродинамической неустойчивости и выявить важность тех или иных возмущающих параметров [28, 31]. Вместе с тем использование этих критериев для количественной интерпретации наталкивается на серьезные трудности, поскольку требует экспериментального определения феноменологических коэффициентов, что при существующем уровне знаний о СМК представляет собой некорректную задачу.

С точки зрения количественной интерпретации закономерностей СМК и исследования ее механизмов более предпочтительным является, по-видимому, классический гидродинамический подход, основанный на решении дифференциальных уравнений баланса количества движения совместно с уравнениями состояния, связывающими между собой давление, плотность и температуру, и уравнениями конвективной теплопроводности и диффузии. Роль тех или иных межфазных процессов, ответственных за нарушение гидродинамической устойчивости, учитывают путем введения возмущений не только в основные уравнения, но, при необходимости, и в соответствующие граничные условия. Анализ устойчивости состоит в определении условий, которые способствуют неограниченному росту возмущений в зависимости от координат и времени [31, 32].

Для разработки способов управления гидродинамической неустойчивостью важно знать, локальные изменения каких свойств (объемных или поверхностных) определяют ее появление. Однако, как показывает анализ литературы, далеко не всегда удается четко разграничить вклады этих факторов. Вместе с тем не вызывает сомнений, что для процессов ионного транспорта через жидкие мембраны со свободными границами решающее влияние на возникновение СМК оказывают локальные нарушения баланса тангенциальных сил, действующих на межфазную поверхность. Для этих процессов наибольший интерес с точки зрения практики представляет исследование роли капиллярных и электроповерхностных сил [34—38].

Капиллярная неустойчивость (неустойчивость Марангони — Гиббса) обусловлена локальными флуктуациями величины межфазного натяжения. Физический смысл механизма возникновения неустойчивости в этом случае наглядно продемонстрирован в работах [31, 33—38], где показано, что при неравномерном распределении межфазного натяжения хотя бы в одной из фаз должно существовать движение, благодаря чему на межфазной поверхности появляется сила трения, стремящаяся уравновесить градиент межфазного натяжения. Временные изменения градиентов межфазного натяжения неизбежно приводят к временным возмущениям поля скоростей, которые могут как затухать, так и увеличиваться со временем. Последний случай соответствует гидродинамической неустойчивости.

Реализация устойчивого или неустойчивого гидродинамических режимов зависит от существования критического значения градиента межфазного натяжения, по превышении которого возмущения поля скоростей, вызванные флуктуациями межфазного натяжения начинают возрастать со временем. Критическое значение градиента межфазного натяжения может быть охарактеризовано так называемым критическим числом Марангони ( $Ma_{кр}$ ). Было показано, что если  $Ma < Ma_{кр}$ , то возмущения поля скоростей со временем затухают; при  $Ma \geq Ma_{кр}$  движение приобретает неустойчивый характер [33, 36].

Попытка установления количественной корреляции между скоростью межфазного переноса и числом Марангони в условиях неравномерного распределения межфазного натяжения была предпринята в работах [39]. В дальнейшем на основе анализа кинетики массопереноса в тонкой пленке с заданным перепадом межфазного натяжения на подвижной межфазной границе было дано строгое теоретическое обоснование полученной корреляции [40]. В работах [41—43] был определен фактор ускорения межфазного переноса в двухфазной системе, образованной двумя плоскопараллельными слоями несмешивающихся жидкостей, при наличии упорядоченной циркуляционной структуры потоков каждой из них. Циркуляционные структуры были описаны на основе решения уравнений Навье — Стокса при заданной тангенциальной силе на межфазной границе. В результате такого анализа получена зависимость фактора ускорения  $\eta$  от числа Пекле  $Pe$ . При малых числах Пекле выполнялось соотношение  $\eta \sim Pe^2$ , тогда как при  $Pe \rightarrow \infty$  получено  $\eta \sim Pe^{0.5}$ . Поскольку скорость конвективного движения, а следовательно, и величина  $Pe$ , про-

порциональны градиенту межфазного натяжения, то изменяя межфазное натяжение, можно интенсифицировать межфазный перенос.

При наличии тангенциальной составляющей напряженности электрического поля, действующего на межфазной границе, возникает так называемая электрокапиллярная неустойчивость, закономерности которой не могут быть описаны без учета ионной природы реагентов, переносимых через границу раздела фаз или адсорбирующихся на ней. В литературе имеется значительное количество экспериментальных данных, свидетельствующих о наличии такого рода неустойчивости. Один из примеров содержится в работе [44], где показано, что осцилляторные движения границы раздела фаз масло — вода возникают лишь в том случае, если органическая фаза содержит растворенный электролит. Данная система может служить простым и наглядным примером существования положительной и отрицательной обратных связей, контролирующих гидродинамическую неустойчивость. Наличие таких связей является, как известно [28], одним из необходимых условий возникновения СМК. Положительная обратная связь осуществлялась за счет процесса адсорбции ПАВ (хлорида цетилтриметиламмония), а отрицательная — межфазным переносом ионов.

Основные принципы неустойчивости такой системы описаны в работе [37], где рассмотрена простейшая модель, в которой появление СМК вызвано действием электростатических сил. Главный результат, полученный в этой работе, состоит в том, что при ионном массопереносе между двумя несмешивающимися растворами электролитов гидродинамическая устойчивость межфазной границы контролируется помимо числа Ма еще и электрическим фактором [37]. Этот фактор может как дестабилизировать, так и стабилизировать границу раздела фаз.

Поиску корреляций между электрохимическими и гидродинамическими параметрами в условиях гидродинамической неустойчивости посвящена работа [45]. В ней установлено взаимно однозначное соответствие между появлением упорядоченных течений, индуцированных ионным переносом, и осцилляциями электрического напряжения. В этой связи следует упомянуть весьма интересный способ визуализации диссипативных структур [46] при хемосорбции углекислого газа водными растворами аминов. Путем использования поляризационно-оптического метода удалось зафиксировать образование конвективных ячеек в виде валов с цилиндрической симметрией.

В работах [47—54] была исследована неустойчивость Марангони, вызванная адсорбцией веществ, образующих на границе раздела фаз конденсированные межфазные пленки. Были найдены условия реализации СМК в виде как упорядоченных, так и хаотических течений и определены их характерные параметры. Эксперименты проводили в системе ртуть — раствор электролита с добавкой ПАВ, образующего конденсированную межфазную пленку [47]. В данной системе наблюдаются полярографические максимумы третьего рода, обусловленные тангенциальным движением межфазной границы в результате образования участков повышенного межфазного натяжения. Нарушение гидродинамической устойчивости имело место только при адсорбции веществ с высокой аттракционной постоянной.

Изучение адсорбции на границе толуол — вода при экстракции анионов тетрахлорпалладата триоктилалкином [48] позволило зарегистрировать образование неоднородной КМП при одновременном появлении самопроизвольной поверхностной конвекции, вызванной локальными изменениями межфазного натяжения вследствие неравномерного подвода вещества к отдельным участкам межфазной поверхности.

Весьма значительное ускорение массообмена в условиях гидродинамической неустойчивости было зафиксировано в работах [49—54], посвященных исследованию СМК при экстракции металлов в практически важных системах. Наблюдалось увеличение скорости ионного транспорта более чем на два порядка. С привлечением большого экспериментального материала было показано, что нарушение гидродинамической



устойчивости межфазной границы и появление самопроизвольных движений жидкости в межфазной области происходит всякий раз, когда процесс экстракции сопровождается образованием КМП.

Характерным примером может служить экстракция лантаноидов и некоторых актиноидов из азотнокислых растворов растворами ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в неполярных разбавителях типа октана, декана, толуола [7]. Исследование кинетики массопереноса в системе, включающей два слоя контактирующих фаз, в трубках диаметром  $1 \div 3$  мм при отсутствии принудительного перемешивания показало, что в течение нескольких десятков секунд после приведения фаз в контакт имеет место весьма интенсивная СМК. При этом коэффициенты массопередачи достигают значений  $(5 \div 8) \cdot 10^{-2}$  см/с. Причиной нарушения гидродинамической устойчивости являлось неравномерное образование КМП на межфазной поверхности. Возникающие при этом градиенты межфазного натяжения приводят к осцилляторному движению межфазной границы и интенсивному движению жидкостей в межфазной области, которое постепенно затухает и полностью прекращается, когда образующаяся пленка закрывает сплошным слоем всю межфазную поверхность и достигает некоторого уровня прочности. Если после этого удалить часть межфазной пленки, то массоперенос через обновленные участки поверхности вновь приводит к дестабилизации межфазной границы и появлению интенсивных движений в фазах.

Зачастую наблюдается самопроизвольный разрыв сплошной межфазной пленки, возобновление движений межфазной границы и прилегающих к ней слоев жидкости. Иногда этот процесс носит периодический характер [53]. На возникновение гидродинамической неустойчивости существенное влияние оказывают концентрации реагирующих компонентов. Обнаружены критические значения концентраций металла и экстрагента, по превышении которых массопередача неизбежно приводит к нарушению гидродинамической устойчивости межфазной границы и появлению самопроизвольной поверхности конвекции. Концентрационные диапазоны существования СМК достаточно широки, они лежат в пределах от  $10^{-1}$  до нескольких десятков и даже сотен г/л по концентрации металлов и в пределах от  $10^{-3}$  до  $1 \div 1,5$  М по концентрации экстрагента.

В данных экстракционных системах было впервые экспериментально установлено, что скорость ионного транспорта в условиях СМК зависит от соотношения толщин слоев контактирующих фаз. Существует критическая величина соотношения толщин, при которой наблюдаются экстремально высокие скорости массопередачи [52—54]. Таким образом, нарушение соотношения толщин фаз служит еще одним дестабилизирующим фактором. Это заключение согласуется с результатами теоретических исследований [35], из которых следует, что от соотношения толщин слоев контактирующих фаз зависит размер области устойчивых состояний. Путем кино- и фотосъемки в кюветах шириной 1 см выявлена структура гидродинамических потоков в межфазной области [53]. При всех соотношениях толщин слоев контактирующих фаз, отличных от критического, СМК проявляется в виде циркуляционных ячеек. Рассчитанные значения критерия Рейнольдса при таком характере течений не превышали 150. При соотношении толщин слоев, равном критическому, характер движений жидкости резко меняется. Возникают интенсивные эрупции, на 2—3 см проникающие вглубь водной фазы. Максимальная скорость движения жидкости достигает нескольких десятков см/с, а величина критерия Рейнольдса лежит в диапазоне 200—2000. Принудительное перемешивание фаз не оказывало негативного влияния на параметры массопереноса в режиме СМК, а лишь несколько уменьшало период времени до его начала в тех случаях, когда этот режим наступал не сразу после контактирования фаз. При прочих равных условиях поверхность даже относительно крупных капель, диаметром 3—5 мм, оказалась гидродинамически более стабильной, чем плоская поверхность раздела фаз. По этой причине ионный транспорт через плоскую меж-

фазную поверхность более интенсивен. Небольшие добавки некоторых ПАВ, например додеканола, инициировали возникновение СМК.

Представленный выше материал дает основные представления о роли СМК в процессах переноса веществ через свободные межфазные границы. Вопрос о роли СМК при стесненном движении жидкостей и стесненной диффузии в системах с несвободными межфазными границами остается открытым. Для его решения необходимо учитывать наличие дальнедействующих поверхностных сил [55] при анализе роли гидродинамической неустойчивости в процессах транспорта через импрегнированные жидкие мембраны и мембраны множественных эмульсий.

В литературе имеются экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что гидродинамическая нестабильность может существенно интенсифицировать процесс ионного транспорта и в системах с несвободными межфазными границами [56—60]. Так, прохождение переменного электрического тока через импрегнированные мембраны увеличивает скорость переноса ионов [58, 59], что связано, вероятно, с появлением конвективных движений в фазе мембраны. При этом зависимость скорости ионного транспорта от частоты переменного тока описывается кривой с максимумом [59]. Авторы работы [60] считают наиболее перспективным использование переменного тока частотой 1 Гц, полагая, что ток такой частоты действует непосредственно на межфазную поверхность жидкость — жидкость, вызывая появление на ней тангенциальных движений.

Попытка установления взаимосвязи между характерным размером пор в импрегнированной мембране и скоростью переноса [61] показала, что увеличение диаметра пор приводит к существенному возрастанию эффективных значений коэффициентов диффузии в мембране, по-видимому, в связи с появлением конвективных движений в порах.

\*       \*

\*

Таким образом, многие особенности кинетики ионного транспорта через жидкие мембраны связаны с протеканием межфазных процессов различной природы. Существующие представления о таких процессах пока еще не дают целостной непротиворечивой картины. Вместе с тем не вызывает сомнения, что систематические исследования в этой области могут дать ценные в научном и практическом отношении результаты, которые способствовали бы более глубокому пониманию закономерностей ионного транспорта, решению задач интенсификации и управления скоростью мембранных процессов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бояджиев Л.//Теорет. основы хим. технологии. 1984. Т. 18. С. 735.
2. Ивахно С. Ю., Афанасьев А. В., Ягодин Г. А. Мембранная экстракция неорганических веществ. Итоги науки и техники. Сер. Неорганическая химия. М.: Изд-во ВИНТИ, 1985. Т. 13. 127 с.
3. Овчинников Ю. А., Иванов В. Т., Шкроб А. М. Мембранно-активные комплексоны. М.: Наука, 1974. 463 с.
4. Лев А. А. Ионная избирательность клеточных мембран. М.: Наука, 1975. 322 с.
5. Босулавский Л. И. Биоэлектрохимические явления и граница раздела фаз. М.: Наука, 1978. 360 с.
6. Tarasov V. V., Yagodin G. A.//Ion Exchange and Solvent Extraction. USA: Marcel Dekker Inc., 1988, V. 10. P. 141.
7. Тарасов В. В., Ягодин Г. А., Пичугин А. А. Кинетика экстракции неорганических веществ. Итоги науки и техники. Сер. Неорганическая химия. М.: Изд-во ВИНТИ, 1984. Т. 11. 171 с.
8. Danesi P. R., Chiarisia R.//Crit. Rev. Analyt. Chem. 1980. V. 10. P. 1.
9. Маркин В. С., Либерман Е. А.//Докл. АН СССР. 1971. Т. 201. С. 975.
10. Юфит С. С. Механизм межфазного катализа. М.: Наука, 1984. 263 с.
11. Тарасов В. В., Пичугин А. А., Ягодин Г. А.//Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. С. 1398.
12. Yagodin G., Tarasov V., Pichugin A. A.//Proc. Int. Solvent Extraction Conf. (ISEC-83). Denver (Colorado), 1983. P. 20.
13. Нитш В., Рут К.//Труды VII Междунар. конгресса по ПАВ. М.: Внешторгиздат, 1978. Т. 2. Ч. 1. С. 214.
14. Miyake Y., Takenoshita P., Teramoto M.//Proc. Int. Solvent Extraction Conf. (ISEC-83). Denver (Colorado), 1983. P. 301.

15. Osseo-Asare K., Keeney M. E.//Sep. Sci. Technol. 1980. V. 15. P. 999.
16. Березин И. В., Мартинек К., Яцимирский К. Б.//Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 1729.
17. Тарасов В. В. Дис. ... докт. хим. наук. М.: МХТИ. им. Д. И. Менделеева, 1980.
18. Быховцев В. Л.//Радиохимия. 1970. Т. 12. С. 792.
19. Sekine T., Honda H., Zemiya Y.//J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. V. 38. P. 1347.
20. Yagodin G. A., Tarasov V. V.//Solvent Extraction and Ion Exchange. 1984. № 2. P. 1.
21. Тарасов В. В., Новиков А. П., Ягодин Г. А.//Радиохимия. 1984. Т. 26. С. 295.
22. Tarasov V. V., Yagodin G. A.//Handbook of Heat and Mass Transfer. USA: Gulf Publ. Comp., 1986. V. 2. P. 793.
23. Пурин Б. А.//Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1971. № 5. С. 31.
24. Лайтфут Э.//Явления переноса в живых системах. М.: Мир, 1977. С. 319.
25. Дытнерский Ю. И. Баромембранные процессы. М.: Химия, 1986. 272 с.
26. Савицкий Г.//Последние достижения в области жидкостной экстракции/Под ред. Хансона К. М.: Химия, 1974. С. 204.
27. Гидродинамика межфазных поверхностей. Сб. Статей: Пер. с англ./Под ред. Бувича Ю. А. и Рабиновича Л. М. М.: Мир, 1984. 208 с.
28. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 457 с.
29. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979. 356 с.
30. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980. 379 с.
31. Современная теория капиллярности/Под ред. Русанова А. И., Гудрича Ф. И. Л.: Химия. 1980. 356 с.
32. Крылов В. С.//Теорет. основы хим. технологии. 1983. Т. 17. С. 15.
33. Слинько М. Г., Дильман В. В., Рабинович Л. М.//Теорет. основы хим. технологии. 1983. Т. 17. С. 10.
34. Reichenbach J., Linde H.//J. Colloid Interface Sci. 1984. V. 84. P. 433.
35. Френцель Г., Линде Х.//Теорет. основы хим. технологии. 1986. Т. 20. С. 28.
36. Митюшев П. В., Крылов В. С.//Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 1604.
37. Митюшев П. В., Крылов В. С.//Там же. 1986. Т. 22. С. 483.
38. Sanfeld A., Steinchen A., Hennenberg M. et al.//Mechanical, Chemical and Electrical Constraints and Hydrodynamic Interfacial Instability. Lecture Notes in Physics, № 105. Berlin: Springer Verlag. 1979. P. 168.
39. Гримзин Ю. Н., Квашиин С. Я., Лотхов В. А., Малюсов В. А.//Теорет. основы хим. технологии. 1982. Т. 16. С. 251.
40. Крылов В. С., Малюсов В. А., Нитишке У., Лотхов В. А.//Там же. 1985. Т. 19. С. 10.
41. Нитишке У., Шварц П., Крылов В. С., Линде Х.//Там же. 1985. Т. 19. С. 311.
42. Нитишке У., Шварц П., Крылов В. С., Линде Х.//Там же. 1985. Т. 19. С. 672.
43. Нитишке У., Шварц П., Крылов В. С., Линде Х.//Там же. 1985. Т. 19. С. 729.
44. Nakache E., Dupeyrat M., Vignes-Adler M.//Disc. Faraday Chem. Soc. 1984. V. 77. P. 1.
45. Весслер Г. Р., Крылов В. С., Шварц П., Линде Х.//Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 623.
46. Воробьев А. В., Дильман В. В., Олевский В. В. и др.//Теорет. основы хим. технологии. 1986. Т. 20. С. 766.
47. Фрумкин А. Н., Федорович Н. В., Стенина Е. В.//Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. Т. 13. М.: Изд-во ВИНТИ, 1978. С. 5.
48. Серга В. Э., Куликова Л. Д., Попов А. Н.//Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1986. № 2. С. 207.
49. Тарасов В. В., Дупал А. Я., Соколов А. И.//Всесоюз. конф. по экстракции и экстрагированию. Рига: Зинатне, 1982. Т. 3. С. 136.
50. Тарасов В. В., Дупал А. Я., Соколов А. И., Ягодин Г. А.//Там же. Т. 3. С. 134.
51. Тарасов В. В., Паршин И. Н., Арутюнян В. А.//Там же. Т. 3. С. 139.
52. Пичугин А. А., Тарасов В. В., Арутюнян В. А., Ягодин Г. А.//III Всесоюз. конф. по химии урана. М.: Наука. 1985. С. 50.
53. Пичугин А. А., Тарасов В. В., Арутюнян В. А.//Всесоюз. конф. «Современные проблемы химической технологии». Красноярск: Изд. СО АН СССР. 1986. Т. 3. С. 182.
54. Пичугин А. А., Тарасов В. В., Арутюнян В. А.//Всесоюз. конф. «Исследование и практика экстракции неорганических веществ». Апатиты: Изд. Кольского филиала АН СССР. 1986. С. 131.
55. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. М.: Наука. 1985. 398 с.
56. Тимашев С. Ф., Попков Ю. М.//Всесоюз. конф. по экстракции и экстрагированию. Рига: Зинатне. 1982. Т. 3. С. 118.
57. Rubinstein I.//React. Polym. 1984. № 2. P. 117.
58. Cussler E., Evans D.//J. Membrane Sci. 1980. V. 6. P. 113.
59. Попов А. Н., Тимофеева С. К.//Изв. АН ЛатвССР. Письма в редакцию. 1982. С. 100.
60. Joos P., Van der Bogaert R.//J. Colloid Interface Sci. 1976. V. 56. P. 213.
61. Воробьев А. В., Крыкин М. А., Попков Ю. М., Тимашев С. Ф.//Теорет. основы хим. технологии. 1985. Т. 19. С. 675.