

УДК 66.061

ДИНАМИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ ПРИ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

© 1992 г. Кизим Н.Ф.

Приведены экспериментальные данные по разделению веществ при экстракции, основанному на различии скоростей их извлечения. Рассмотрены физико-химические основы динамического разделения. Представлены подходы к математическому моделированию процесса, проанализированы конкретные модели.

Библиография – 231 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1515
II. Экспериментальные данные	1516
III. Физико-химические основы динамического разделения	1525
IV. Математические модели	1530
V. Заключение	1542

I. ВВЕДЕНИЕ

Метод разделения веществ, основанный на различии скоростей их извлечения при жидкостной экстракции, известен давно. Еще в 1947 г. Бернс [1] показал, что медь(II) и ртуть(II) можно разделить их экстракцией хлороформным раствором дитизона при низких значениях pH. Дитизонат ртути извлекался быстро, практически равновесное состояние достигалось в условиях экспериментов [1] меньше чем за 1 мин, а экстракция дитизоната меди протекала медленно. Однако таких примеров было известно немного, и рассматривались они как возможность для улучшения разделения веществ при аналитических определениях [2].

За два последних десятилетия резко возрос интерес исследователей к изучению кинетики экстракции. Он обусловлен необходимостью решения ряда теоретических проблем, а также расширением области практических приложений экстракционных методов. Выполнено множество работ, изданы содержательные обзоры [3–9], и по сути дела, образовалось новое научное направление – кинетика экстракции неродственных веществ. В ходе кинетических исследований выявлено немало систем, в которых медленно устанавливается равновесие, их можно использовать на практике. Однако разделение веществ в неравновесных условиях, основанное на использовании кинетических факторов (в дальнейшем будем использовать термин «динамическое разделение») не получило пока широкого распространения по следующим причинам.

Исследования в области экстракционного разделения были направлены в основном на поиск (синтез) эффективных экстрагентов, обеспечивающих заданную степень разделения за счет различий термодинамических параметров процессов. В ряду факторов, влияющих на разделение (природа экстрагента и разбавителя, состав водного раствора, pH), скорость экстракции была на одном из последних мест. В общем-то для этого были определенные основания. Кинетические исследования находились на стадии отработки методики эксперимента и накопления данных. В основном изучали

кинетику экстракции индивидуальных веществ. Вследствие различий в условиях проведения опытов, неопределенности гидродинамической обстановки вблизи межфазной границы нередко результаты исследований одной и той же экстракционной системы не согласовывались, а то и вовсе противоречили друг другу. Ситуация в значительной степени усложнялась многообразием межфазных явлений (химическая реакция, адсорбция, формирование межфазных пленок, спонтанная поверхностная конвекция, электрические явления) при экстракции неорганических веществ, неоднородностью межфазного слоя, а следовательно, комплексным характером межфазного массообмена. Теоретические исследования основывались на значительных упрощениях и не имели достаточной прогностической силы.

Вместе с тем выявление причин, вызывающих различия скоростей извлечения, поиск критериев, позволяющих определить те системы, применение к которым кинетических факторов приводило бы к существенно более высокой селективности разделения, требуют систематического изучения кинетики одновременной экстракции нескольких компонентов. Однако нерешенные и по сей день принципиальные вопросы кинетики экстракции индивидуальных элементов, касающиеся в основном установления скоростью определяющей стадии и места локализации реакции, не позволяют сосредоточить внимание исследователей на более сложных системах. Изучение одновременной экстракции нескольких компонентов представляет значительный интерес для глубокого понимания механизма многокомпонентной жидкостной экстракции и вообще механизма переноса веществ через границу раздела двух несмешивающихся жидкостей. Кроме того, важная практическая направленность, возможность дальнейшего совершенствования разделения веществ повышает интерес исследователей к методу динамического разделения. Для эффективной реализации этого метода нужны принципиально новые аппараты, но определенных результатов можно достичь и с традиционно используемым оборудованием [10–17].

В данном обзоре излагаются результаты работ, посвященных экспериментальному и теоретическому исследованию динамического разделения веществ при жидкостной экстракции.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

1. Системы с динамическим разделением

Как и в упомянутой выше работе [1], отделение Cu(II) от Hg(II) при экстракции хлороформным раствором дитизона при низких значениях pH, основанное на различии скоростей их извлечения, отмечено авторами работы [18]. Медленная экстракция дитизоната меди(II) использована при определении золота [19]. Золото извлекается хлороформным раствором дитизона из 0,5N H_2SO_4 быстро, медь — медленно и не мешает определению золота. Различие скоростей экстракции цинка, кобальта и никеля раствором дитизона положено в основу их разделения. Экстракционное равновесие в условиях экспериментов [20] при экстракции цинка достигается через 15 мин, кобальта(II) — через 20 ч, а никеля(II) — через 10 дн. Определены оптимальные условия разделения пар Ni-Zn, Zn-Co, Ni-Co [20]. Высокую скорость экстракции ванадия(V) раствором β -изопропилтрополона предложено использовать для разделения ванадия(V) и железа(III) [21]. Влияние кинетических факторов на селективность разделения при экстракции хелатов рассмотрено Фрайзером [22].

Скорость экстракции Cu(II) Kelex 100, активным компонентом которого является β -алкенил-8-оксихинолин, значительно выше, чем скорость экстракции Fe(III), благодаря чему возможна избирательная экстракция Cu(II) в присутствии Fe(III) [23, 24]. При небольшом времени контакта фаз (менее 2 мин) и равновесном pH 0 не происходит подавления экстракции меди железом. При продолжительном перемешивании (до 48 ч) отношение концентраций меди(II) и Fe(III) в органической фазе сначала возрастает с 20 до 80 (через 0,5–1 ч), а затем снижается до 18. В отсутствие перемешивания (после предварительного контактирования фаз в течение 1 мин) указанное отношение

остается постоянным [25], что важно при неожиданной остановке экстракционной установки.

В области, далекой от равновесия, скорость экстракции меди Kelex 100 равна $2,81 \cdot 10^{-7}$, а железа(III) $2,24 \cdot 10^{-8}$ моль/(см²·с). При экстракции из нитратного раствора (рН 2) 0,02 моль/дм³ раствором Kelex 100 в хлороформе за 2 мин экстрагируется 85% Cu(II) и только 7% Fe(III) [26]. При продолжительном контактировании фаз (48 ч) Fe(III) вытесняет Cu(II) и экстракт насыщается Fe(III) на 92%. Селективность извлечения Cu(II) объясняется кинетическими факторами [26]. На это указывает тот факт, что при максимальном времени перемешивания степень экстракции Fe(III) в отсутствие Cu(II) составляет 98,9% и выше, а степень экстракции Cu(II) в отсутствие железа равна 72,7%.

В [27] приведены экспериментальные данные по исследованию отделения меди от железа. Раствор, содержащий $1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ Cu(II) и $1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ Fe(III) и 1 моль/дм³ Cl⁻, встряхивали в течение 4 мин с органической фазой, состоящей из смеси 2% Kelex 100 и 8% *n*-додеканола в керосине. Кислотность регулировали так, чтобы конечное значение рН водного раствора было равно 0,9, фактор разделения составлял 30. Таким образом, система Kelex 100 – хлориды металлов похожа на соответствующую сульфатную систему, изученную в [23, 25], тем, что селективность экстракции меди также имеет кинетическую природу. Поскольку рН_{0,5} для Fe(III) меньше, чем для Cu(II), можно было бы ожидать, что Fe(III) будет экстрагироваться быстрее, однако ввиду большого различия скоростей экстракции преимущественно экстрагируется Cu(II) [27]. Определение констант равновесия и скоростей экстракции показало, что введение в органическую фазу модификатора – нонилфенола – вызывает увеличение коэффициента распределения Cu(II), но уменьшает скорость экстракции. Добавление в раствор ионов Fe(III) дополнительно снижает скорость экстракции Cu(II) почти на порядок, но практически не влияет на скорость реэкстракции Cu(II). Во всех случаях при использовании Kelex 100 и Kelex 120 (20% Kelex 100 и 80% нонилфенола) скорость экстракции Cu(II) остается на 2 порядка выше [28], что обеспечивает разделение Cu(II) и Fe(III). При экстракции раствором Kelex 100 в хлороформе и времени контакта фаз, равном 0,5 ч, отношение концентраций Cu(II) и Fe(III) в органической фазе равно 38, а после 276 ч перемешивания 0,5 [29].

Экстрагенты класса аминофенолов 7-(*трет*-бутилбензил)-8-оксихинолина и смеси изомерных 7- β -деценил-8-оксихинолинов являются кинетически селективными при извлечении Cu(II) из железосодержащих растворов [30]. При малом времени контакта фаз (6–12 мин) возможно селективное извлечение Cu(II). Однако при достижении равновесия Fe(III) экстрагируется лучше, чем Cu(II), поэтому при длительном контактировании фаз Fe(II) начинает вытеснять Cu(II) из органической фазы.

При экстракции меди, никеля, цинка и кобальта(II) из аммиачных растворов, содержащих 300 г/л (NH₄)₂SO₄, 0,5 кмоль/м³ раствором Kelex 100 с 10% изодеканола в Solvesso 150 на извлечение и разделение существенное влияние оказывает время контакта фаз и температура [31]. Экстрагируемость Cu(II) возрастает при 323 К по сравнению с комнатной температурой при небольшом времени контакта фаз, а при увеличении времени контактирования экстракция Cu(II) ухудшается и при повышенной температуре извлекается меньше Cu(II). Извлечение Co(II) монотонно возрастает с увеличением времени контакта фаз и температуры. Экстракция цинка(II) выше при комнатной температуре и небольшой продолжительности контакта фаз, при увеличении времени контактирования происходит вытеснение цинка(II) из органической фазы. Никель(II) почти не экстрагируется. Оптимальные условия разделения меди(II) и кобальта(II) достигаются при контакте фаз 30 с, если температура 323 К, и 2 мин при комнатной температуре. Разделение меди(II) и цинка(II) улучшается с увеличением температуры и времени контакта фаз. Увеличение концентрации экстрагента повышает эффективность разделения, но степень извлечения при этом снижается. Авторы статьи [31] отмечают, что экстракция указанных элементов зависит от вида аниона, его концентрации, рН раствора, концентрации экстрагента,

температуры, времени контакта фаз, поэтому порядок экстракции может меняться: цинк(II) и кобальт(II) или цинк(II) и медь(II) могут поменяться местами.

В случае экстракции из сульфатного раствора от выщелачивания марганцевых конкреций, содержащего медь, никель, кобальт(II), железо(III), марганец(II), при pH 0–9 10–15%-ным раствором Kelex 100 скорость экстракции меди(II) выше скорости экстракции железа(III). Степень экстракции железа(III) при pH 0,5–1,5 выше степени экстракции меди [32]. Однако при pH 2 степень экстракции железа(III) составляет 80%, а меди(II) 100%. С увеличением времени контакта фаз и снижением отношения объемов органической и водной фаз наблюдается значительное увеличение степени экстракции меди(II) и увеличение степени экстракции железа(III). При времени контакта фаз 2 мин степень экстракции меди равна 93,2%, а отношение концентрации железа(III) к концентрации меди(II) в органической фазе составляет 0,142 [32]. При изучении экстракции кобальта(II) и никеля(II) из сульфатных растворов, содержащих 0,25 кмоль/м³ (NH₄)₂SO₄ при pH 4,72 0,03–0,62 кмоль/м³ раствором Kelex 100 в Shellsol с добавками изодеканола установлено, что при 298 К скорость экстракции никеля(II) очень мала и равновесие не достигается даже через 120 мин перемешивания фаз [33]. Повышение температуры приводит к увеличению скорости экстракции. Еще больший эффект на скорость экстракции оказывает введение в систему динонилафталинсульфокислоты (ДНСК). При 298 К в присутствии 0,01 кмоль/м³ ДНСК в случае Ni²⁺ равновесие достигается за 1,5 ч, а при 323 К – за 20 мин. Скорость экстракции кобальта(II) во всех случаях выше, чем никеля(II). При 323 К в присутствии 0,005 кмоль/м³ ДНСК равновесие при экстракции кобальта(II) достигается за 8 мин. Полученные данные могут быть использованы для улучшения разделения Co(II) и Ni(II).

Кинетически селективными являются также экстрагенты марки Lix. В области, далекой от равновесия, скорость экстракции меди(II) из нитратного раствора с pH 2 раствором 0,02 кмоль/м³ Lix 65N в хлороформе равна $4,42 \cdot 10^{-9}$ моль/(см²·с), а железа(III) $3,01 \cdot 10^{-11}$ моль/(см²·с). Равновесие при экстракции меди(II) и железа(III) не достигается даже через 6 недель. Вытеснение меди(II) из органической фазы железом(III) наблюдается лишь спустя 140 ч после начала опыта, что гораздо длительнее, чем при экстракции указанных элементов 0,02 кмоль/м³ раствором Kelex 100 в хлороформе [26]. При продолжительном перемешивании растворов степень экстракции железа(III) в отсутствие меди составляет 53,7% и выше, а степень экстракции меди(II) в отсутствие железа(III) – 37,5%, что указывает на кинетическую природу селективности.

При экстракции меди(II) из сернокислого раствора состава 5,13 г/дм³ меди(II), 4,9 г/дм³ железа(III) (pH 2) 10%-ным раствором Lix 63 в керосине с добавкой 10% α-бромлауриновой кислоты и 3% изодеканола наблюдается небольшое снижение экстракции меди(II) и постепенное увеличение экстракции железа(III) с увеличением времени контакта фаз от 0 до 60 мин [34]. Для смеси, содержащей 10% Lix 63 и 10% ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в керосине с добавкой 3% изодеканола снижение экстракции меди(II) более существенно. Экстракция железа(III) резко возрастает в интервале 0–20 мин, а при времени контакта фаз более 45 мин степень экстракции железа(III) становится больше степени экстракции меди(II) [34].

При экстракции меди(II) из кислых растворов, содержащих железо(III), 20%-ным раствором Lix 64N в разбавителе Shell 140 при продолжительном перемешивании (0–48 ч) отношение концентраций меди(II) и железа(III) в органической фазе увеличивается с 28 до 107 [25]. В отсутствие перемешивания указанное отношение остается постоянным.

При экстракции из сульфатного раствора от выщелачивания марганцевых конкреций 10–15 об.% раствором Lix 64N [32] установлено, что скорость экстракции для меди(II) выше, чем для железа(III), во всем интервале pH (0–9). При pH, равном 2, степень экстракции (E) меди(II) равна 75%, а железа(III) 20%. В случае экстракции из модельного раствора, имитирующего щелок и содержащего 6 г/дм³ меди(II), 6 никеля(II), 0,15 кобальта(II), 15 г/дм³ железа(III) при времени контактирования фаз 2 мин,

найдено, что E_{Cu} равна 52,1%, а отношение концентраций железа(III) и меди(II) в органической фазе составляет 0,007 [32].

Известно также, что различие скоростей экстракции цветных металлов и железа(III) имеет место при экстракции растворами таких хелатирующих экстрагентов, как Hostarex DK-16 и SME-529. Экстракция железа(III) растворами DK-16 протекает очень медленно, другие же металлы экстрагируются быстро, за исключением никеля [35], скорость экстракции которого SME-529 определяется второй стадией образования комплекса или диффузией экстрагируемого комплекса [36]. Равновесие при экстракции меди(II) достигается через 30–35 мин, а при экстракции железа – через 60 мин [37]. Кинетически синергетной добавкой к Lix 65N является Lix 63 [38, 39].

Разделение, основанное на использовании кинетических факторов, может быть реализовано при экстракции цинка(II) и никеля(II) растворами диалкил- и диарилдитиофосфорных кислот [40, 41]. Так, при экстракции 0,475 кмоль/м³ раствором бис-ди-изобутилметилдитиофосфорной кислотой в Solvesso-150, содержащим 160 г/дм³ октанола, равновесие при экстракции цинка(II) достигается через 1 ч, в случае экстракции никеля – через 6 ч [40]. При экстракции 0,475 кмоль/м³ растворами ди-*n*-бутил-, диизобутил-, ди-*n*-октил-, ди-(2-этилгексил)-, ди-*n*-додецил-, дициклогексил-, дифенилдитиофосфорных кислот в Solvesso-150, содержащим 160 г/дм³ октанола, равновесие в случае экстракции цинка(II) достигается за 15 мин, а в случае никеля(II) – через 120 мин [40]. При изучении совместной экстракции цинка(II) и никеля(II) 0,475 кмоль/м³ раствором Д2ЭГДТФК в том же смешанном растворителе при отношении водной и органической фаз, равном 1:1, установлено, что коэффициент распределения Zn(II) сначала ($t \leq 2$ мин) увеличивается, затем снижается, а коэффициент распределения никеля(II) возрастает, что указывает, по мнению авторов работы [41], на возможность динамического разделения. При контакте фаз менее 2 мин коэффициент распределения (α) цинка(II) более 6, никеля(II) менее 0,15, а при достижении равновесного состояния $\alpha_{\text{Zn}} = 0,68$, а $\alpha_{\text{Ni}} = 3,4$.

Различие скоростей экстракции кобальта(II) и никеля(II) диалкилдитиофосфорными кислотами [42, 43] может быть использовано для повышения эффективности их разделения. Исследования экстракции кобальта(II) и никеля(II) растворами ди-(2-этилгексил)дитиофосфорной кислоты (Д2ЭГДТФК) в *n*-декане показали, что в равновесных условиях разделение не эффективно, коэффициент разделения $\beta_{\text{Ni/Co}} < 2$. Учитывая, что экстракционное равновесие при экстракции кобальта(II) устанавливается через 10–45 ч, для никеля(II) в течение 0,5–2 ч, можно подобрать условия, при которых возможно их эффективное разделение [44, 45]. При экстракции 0,3–0,5 кмоль/м³ раствором Д2ЭГДТФК в *n*-декане из 1–2 кмоль/м³ раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ при соотношении фаз 1:1 и продолжительности перемешивания 0,5–2 ч получено $\beta_{\text{Ni/Co}} = 150+200$. В таких системах скорость экстракции Ni(II) значительно замедляется в кислых растворах, в то время как скорость экстракции Co(II) остается высокой. Используя кинетические особенности, в условиях, близких к равновесным для Co(II) и далеких от равновесия для Ni(II), т.е. при малой продолжительности контакта фаз удается получить высокие коэффициенты разделения. При экстракции Co(II) и Ni(II) из сульфатных растворов 0,5 кмоль/м³ раствором Д2ЭГДТФК в присутствии 1 кмоль/м³ три-*n*-бутилфосфата (ТБФ) при определенных времени контакта фаз и интенсивности перемешивания коэффициент разделения достигает 20–100 [46]. Известен способ разделения Co(II) и Ni(II) экстракциейmonoалкиловым эфиром алкилфосфоновой кислоты [47]. Регулируя pH, ограничивают скорость перехода Co(II) в органическую фазу.

Существует принципиальная возможность достижения более высоких коэффициентов разделения ($\sim 10^4$) в системах с Д2ЭГДТФК [48, 49]. Введение в систему кислородсодержащих электронодонорных добавок (ТБФ, ТОФО и др.) позволяет получить высокую эффективность разделения кобальта и никеля на стадии реэкстракции. При ограничении контакта фаз несколькими минутами достигается эффективное раз-

деление с преимущественной реэкстракцией кобальта [50]. После 2-минутной реэкстракции кобальт извлекается на 99%, а никель менее чем на 0,2%, что соответствует коэффициенту разделения порядка 10^5 . При большем времени контакта фаз коэффициент разделения уменьшается. Реэкстракцию никеля можно осуществить водным раствором 9 кмоль/м³ HCl. При следовых количествах кобальта на фоне большой концентрации никеля целесообразно частичное разделение на стадии экстракции.

Исследуя реэкстракцию кобальта(II) и никеля(II) из экстрактов в системе Д2ЭГФК – водный раствор серной кислоты с использованием одноступенчатого центробежного экстрактора [51], авторы установили наличие кинетического эффекта. Так, при реэкстракции из органической фазы, содержащей 5,86 г/дм³ Co(II) и 1,71 г/дм³ Ni(II) (концентрация экстрагента в исходном растворе 0,58 кмоль/м³), водным раствором H₂SO₄ с концентрацией 0,4 кмоль/м³ при отношении объемов водной и органической фаз 1:1 коэффициент разделения (β) снижается при увеличении времени контакта фаз (t_k). При 294 К и $t_k = 0,33$ с β равен 1,61, если t_k равно 0,86 с β составляет 1,35, а при $t_k = 7,03$ с β равен 1,27 [51]. На стадии реэкстракции возможен кинетический эффект также и для пары медь – никель [52], кобальт, никель [53].

Повышение избирательности при малом времени контакта фаз обсуждается в [54] на примере экстракции скандия(III), иттрия(III) и редкоземельных элементов из раствора после извлечения урана, содержащего до 5 г/дм³ Fe₂O₃ в виде ионов Fe²⁺, с применением растворов Д2ЭГФК в керосине. Экстракция железа(II), тория(IV), титана(II) зависит от t_k , а извлечение скандия(III) и редкоземельных элементов в интервале 2–30 с почти не зависит от t_k . При $t_k = 2$ с и неинтенсивном перемешивании (185 об/мин) в турбинном смесителе обеспечивается более избирательная экстракция скандия(III), иттрия(III), РЗЭ в присутствии железа(II) по сравнению с их экстракцией в обычном смесителе – отстойнике при $t_k = 30$ с [54].

Различие скоростей экстракции железа(III) и урана(VI) растворами Д2ЭГФК отмечено в работе [55]. Низкая скорость экстракции Fe(III) позволяет отделить его от РЗЭ и иттрия при извлечении растворами Д2ЭГФК в центробежном противоточном экстракторе. Из осветленного раствора при $t_k = 10$ с и pH 2 иттрий экстрагируется более чем на 95% раствором Д2ЭГФК (10–12 об.%) в керосине марки Shell 140. При таком t_k Fe(III) почти не экстрагируется [56]. При увеличении t_k резко возрастает экстракция Fe(III), которая подавляет извлечение РЗЭ [57]. Экстракцией 0,1 кмоль/м³ Д2ЭГФК в керосине при отношении потоков водной и органической фаз, равном 4:1, и кратковременном перемешивании растворов, варьируя pH, концентрацию экстрагента, можно получить концентрат оксидов РЗЭ, содержащий 30–60% Y [58].

Существенное различие скоростей извлечения индия и олова(IV) алкилфосфорными кислотами (равновесие при экстракции олова(IV) устанавливается лишь за 60–70 мин) позволило автору работы [59] сделать следующее заключение: значительное количество олова можно оставить в водной фазе, регулируя время контакта фаз. Кинетически селективными экстрагентами являются 4-третбутилфенол-2-азо-1'-бензолькарбоновая кислота и ее смесь с 4-третбутилфенолом-2-азо-1'-метоксибензолом при экстракции меди(II) из железосодержащих растворов. Равновесие при экстракции Cu(II) устанавливается за 10 мин. Однако коэффициент распределения железа выше, чем меди, поэтому коэффициент разделения снижается с увеличением времени контакта фаз [60].

При экстракции циркония(IV) и урана(VI) растворами ТБФ в *n*-углеводородах поведение циркония(IV) резко отличается от поведения урана(VI), для которого установлена слабая зависимость скорости экстракции от концентрации ТБФ. Отмечено [61], что при низких концентрациях ТБФ и нитрат-ионов разделение этих элементов в неравновесных условиях значительно улучшается по сравнению с равновесными условиями экстракции.

На различии скоростей экстракции РЗЭ из концентрированных растворов солей азотной и соляной кислот в присутствии избытка кислоты ТБФ с малой примесью ди-*n*-

бутилфосфата основано разделение РЗЭ [62]. Скорость экстракции возрастает с увеличением атомной массы или порядкового номера элемента.

Различие скоростей экстракции урана(IV), урана(VI), нептуния(IV) и плутония(IV) при их экстракции 30%-ным раствором ТБФ в гидрированном тетрапропилене с использованием центробежного экстрактора (время контактирования фаз 0,4–2 с) установлено авторами работы [63]. При высокой скорости вращения цилиндра полное извлечение нитратов урана достигается за 2 с. Скорость экстракции урана(IV) меньше скорости экстракции урана(VI) и в 2 раза меньше скорости экстракции нептуния(IV) и плутония(IV).

При экстракции роданидных комплексов цинка и никеля из водного раствора с помощью капельно-диспергированного *n*-бутацола авторами работы [64] установлено, что при малой продолжительности экстракции имеет место существенное обогащение органической фазы цинком. Так, при $t_x = 5$ мин отношение концентраций цинка(II) и никеля(II) в органической фазе равно 6:1, хотя в исходном водном растворе отношение концентраций было равно 1.

Усиление различий скоростей экстрагирования может быть достигнуто введением в систему комплексообразователей. Сакка с соавт. [65] исследовал экстракцию кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка(II), кадмия(II) из их $2 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м³ водных буферных растворов с ионной силой 0,1 кмоль/м³ (KNO_3) и pH 1–9 растворами 0,02 кмоль/м³ 5-(4-додецилфенилазо)-8-оксихинолина (HL) в хлороформе в отсутствие и при наличии комплексообразователей. В отсутствие комплексообразователей экстракция Ni(II) протекает медленно, равновесие не достигается даже за 10 ч. Порядок экстракции по равновесным данным $\text{Ni} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Zn}$ обращается в противоположный по скорости экстракции.

Для слабых комплексообразователей, растворимых в воде (полиакриловой, лимонной кислоты), кривые экстракции немного смещаются в сторону больших значений pH. При более сильном взаимодействии при введении триэтилентетраамина (ТЭТА) значение pH_{1/2} смещается существенно в сторону больших pH, а угловой коэффициент зависимости $\lg \alpha = f(\text{pH})$, где α – коэффициент распределения, существенно отличается от 2, что наблюдается в отсутствие комплексообразователя [65]. При экстракции по методу «быстрое смешение – быстрое разделение» или иначе при скоростно-контролируемой экстракции, как видно из представленных в работе [65] иллюстраций, при наличии полиакриловой кислоты ($\bar{m} = 2000$) преимущественно извлекается цинк(II), извлечение кобальта имеет сложный характер; сильно снижается экстракция никеля(II) (pH 4–8). При введении в систему лимонной кислоты наблюдаются подобные изменения, но положение кобальта в ряду экстрагируемости при pH 7–8,5 строго определено. Его извлечение при указанных условиях (концентрация M^{n+} в исходном водном растворе $2 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м³, концентрация HL в исходной органической фазе $2 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м³) не превышает 25%, в то время как извлечение цинка(II) достигает почти 100%, а никеля близко к нулю.

Введение более сильного комплексообразователя (ТЭТА) приводит к снижению скорости-контролируемой экстракции цинка и кобальта и практически полному отсутствию извлечения кобальта. При pH 8 преимущественно извлекается никель, заметно ниже извлечение цинка и практически не извлекается кобальт.

Таким образом, при правильном сочетании комплексообразователя, концентрации экстрагента и pH возможно эффективное разделение цинка, кобальта и никеля, основанное на кинетических факторах [65].

Анализируя данные по кинетике экстракции трансплутониевых элементов (ТПЭ) в системах с Д2ЭГФК как в отсутствие, так и при наличии комплексообразователей, авторы статьи [66] пришли к выводу, что в отсутствие комплексообразователя ТПЭ экстрагируются в диффузионном режиме и скорости их экстракции примерно одинаковы. Введение комплексообразователя увеличивает вклад химического сопротивления и вызывает различие скоростей экстракции. С использованием диффузионной ячейки Льюиса исследована кинетика экстракции ТПЭ и некоторых РЗЭ растворами

Д2ЭГФК из растворов, содержащих комплексообразователи. На примере экстракционной системы $1 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м³ ЭДТА – 1 кмоль/м³ (NaNO₃, HNO₃) – H₂O – CCl₄ – 1 кмоль/м³ Д2ЭГФК показана возможность проведения глубокой очистки макропримесей. Известно, что тербий экстрагируется лучше, чем европий, поэтому отделение макропримесей первого от макропримесей последнего в равновесной экстракционной системе затруднено. Скорость экстракции европия много больше скорости экстракции тербия и не зависит от концентрации тербия, следовательно, динамическое разделение может быть эффективным. Только 15% тербия переносится в органическую фазу при экстракции 90% европия в эмульсионном режиме. Как считают авторы работы [66], достигается хорошая очистка тербия от европия.

С целью определения условий разделения изучена экстракция ряда ТПЭ (Am, Cm, Cf, Bk), а также La, Ce, Sm, Eu, Gd, Th, Pa, U, Pu, Zr, Nb, Cs, Ru, Fe с помощью раствора 4-(α,α -диоктилэтил)пирокатехина (Q) в толуоле из сильнощелочных растворов в присутствии диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДЭТАПК) [67]. Показано, что степень разделения элементов можно повысить, варьируя время перемешивания фаз, щелочность среды, концентрацию экстрагента. Степень извлечения Eu(III) в системе $1 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м³ Eu³⁺, 2 кмоль/м³ NaOH, $5 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м³ диэтилентриаминпентауксусной кислоты – 0,04 кмоль/м³ Q в толуоле увеличивается с ростом t_x от 10 до 45–60 мин с 60 до 100% [68]. Сокращая t_x , можно улучшить отделение европия от америция. Так, при экстракции из 2 кмоль/м³ NaOH европий(II) извлекается в органическую фазу на 98% за время контакта 10 мин, а америций(II) только на 48%. С увеличением концентрации европия коэффициент разделения снижается, однако, изменения t_x , концентрацию щелочи в исходном водном растворе и концентрацию экстрагента, можно найти оптимальные условия для их разделения.

Авторами работы [68] показано, что при концентрации NaOH, равной 2 кмоль/м³, ДЭТАПК $1 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м³, экстрагента $1 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м³ и t_x 10 мин европий извлекается в органическую фазу на 97%, а америций – только на 10%. В дальнейшем америций(III) извлекается в органическую фазу 0,04 кмоль/м³ Q в толуоле за время контакта фаз, равное 45 мин.

В работе [69] отмечено снижение скорости экстракции осколочных РЗЭ из радиоактивных отходов, к которым предварительно добавлены комплексообразователи (тартрат- или цитрат-ионы), в присутствии ионов некоторых металлов (Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺). Величина эффекта замедления неодинакова для различных РЗЭ. В присутствии Fe³⁺ экстракция европия(III) и неодима(III) подавляется сильнее, чем церия(III), а присутствие хрома(III) сильнее влияет на экстракцию церия(III), чем европия(III). Вредное влияние мешающих ионов отчасти устраняется увеличением концентрации комплексообразователя.

Скорость экстракции ТПЭ из водных растворов, содержащих лимонную кислоту, раствором Д2ЭГФК много выше скоростей экстракции алюминия, железа, циркония и можно ожидать, что проведение процесса в неравновесных условиях может позволить повысить эффективность разделения [10]. Эксперименты проведены на стенде гравитационных экстракторов. Продолжительность контактирования фаз снижена до 1 мин, что позволило подавить экстракцию примесей. Достигнуты коэффициенты очистки от железа и алюминия, равные ~10, а от циркония – более 50. Потери ТПЭ не превышают 1%. Авторы работы [10] отмечают, что проведение процесса в равновесных условиях не обеспечивает очистку от указанных элементов.

В системе Д2ЭГФК–ДЭТАПК разделение иттрия и РЗЭ основано на различии скоростей экстракции: у иттрия она выше, чем у РЗЭ [70].

Степень экстракции циркония и ниобия из растворов минеральных кислот, содержащих щавлевую кислоту, растворами ди-*n*-октилметилендиfosфорной кислоты в петролейном эфире зависит от концентрации реагентов, кислоты и продолжительности встряхивания. При экстракции из раствора 0,5 кмоль/м³ H₂SO₄, содержа-

щего 0,1 кмоль/м³ H₂C₂O₄ и менее 1·10⁻⁴ кмоль/м³ циркония и ниобия, концентрации экстрагента 2·10⁻³ кмоль/м³ и времени встряхивания 10 мин в органическую фазу цирконий извлекается на 95%, а ниобий на 4,9% [71].

Разделение цинка и кадмия при помощи дитизона и комплексона III основано на различии скоростей их экстрагирования. Так, при pH 8, соотношении объемов водной и хлороформной фаз, равном 9:1, и концентрации комплексона 0,01 кмоль/м³ кадмий переходит в водную фазу практически полностью за 35 с, а заметный переход цинка наблюдается лишь через 90 с [72]. Влияние растворимых в воде комплексообразователей на скорость экстракции цинка и никеля раствором дитизона в хлороформе изучено в работе [73].

2. Случаи медленного установления экстракционного равновесия

При исследовании кинетики экстракции обнаружен целый ряд экстракционных систем, характеризующихся достаточно низкой скоростью достижения экстракционного равновесия, которые могут быть использованы при разработке процессов динамического разделения или которые необходимо учитывать при аппаратурном оформлении процесса.

При экстракции хрома(III) 0,1 кмоль/м³ раствором 8-оксихинолина в изопентаноле при 328 К и низком содержании ацетата натрия (0,3 кмоль/м³) равновесие не достигается даже через 7 ч контакта фаз [74]. Так же медленно протекает экстракция германия 0,01–0,1 кмоль/м³ раствором 8-оксихинолина в хлороформе, бензоле, нитробензоле, изобутиловом спирте из нитратных сред с ионной силой 0,1 (LiNO₃, NaNO₃) [75]. Несколько быстрее экстрагируется никель [76]. Медленное установление равновесия наблюдается в системах с дитизоном при экстракции цинка, кобальта, меди [1, 18, 19], висмута (равновесное состояние при pH 1,0, концентрации дитизона в хлороформе 1·10⁻⁴ кмоль/м³ достигается через 3 ч) [2]. Невысока скорость извлечения селена(IV) раствором дитизона в CCl₄. При экстракции из раствора 5 кмоль/м³ HCl 5·10⁻⁵ кмоль/м³ раствором дитизона извлечение 98–99% селена наблюдается после 1–3 ч перемешивания [77].

При изучении экстракции индия 1-(2-пиридиазо)-2-нафтоловом (ПАН) отмечена особенность на зависимости степени экстракции от времени контакта фаз [78]. Вид кинетических кривых зависел от способа введения реагента в систему. При использовании хлороформного раствора ПАН кинетические кривые имели обычную форму, но для максимального извлечения требовалось несколько часов. При введении реагента в виде этанольного раствора в водную фазу с последующей экстракцией образовавшегося соединения хлороформом индий экстрагировался практически мгновенно, но при увеличении времени встряхивания степень извлечения достигала тех же значений, которые наблюдались для хлороформных растворов ПАН. Истинное равновесие достигается очень медленно. Экстракция индия с введением реагента в водную фазу и 1–3-минутным встряхиванием [79, 80] проводится в неравновесных условиях, хотя и обеспечивает максимально возможное извлечение.

Аналогичные зависимости получены для экстракции галлия, цинка, железа(III), марганца(II), однако при экстракции никеля кривые с максимумом не наблюдали [78]. Медленно протекает экстракция меди дитизонатами индия и цинка, экстракция железа(III) купферонатами индия, меди, галлия [76, 81]. В условиях, когда весь реагент находится в органической фазе в виде комплекса с макроэлементом, скорость экстракции микроэлемента не зависит от кислотности водной фазы. Скорость обменной экстракции снижается с уменьшением концентрации реагента и с увеличением концентрации макрокомпонента [81].

Медленно протекает экстракция железа(III) 0,2 кмоль/м³ раствором теноилтрифторацетона (ТТА) в бензоле; равновесие устанавливается за 12 ч [82]. Скорость экстракции зависит от состава водной фазы и кислотности.

При экстракции самария из азотнокислых растворов с использованием раствора

ТГА в керосине с добавками ТБФ, проводимой в колбе Эрленмейера с последующим разделением фаз центрифугированием, время достижения равновесного состояния во всех изученных в [83] случаях составляет 60 мин.

Скорость установления равновесия при экстракции галлия, железа(III), цинка, никеля, марганца зависит от способа введения ПАН [78]. При использовании раствора ПАН в хлороформе равновесие устанавливается очень медленно (несколько часов). При введении ПАН в водную фазу (раствор в этаноле) с последующей экстракцией комплексов чистым растворителем комплексы мгновенно переходят в экстракт, но с увеличением времени встряхивания степень извлечения снижается, пока не устанавливается равновесие. При экстракции комплексов цинка, никеля, марганца(II) бутиловым и изоамиловым спиртом, нитрометаном равновесие устанавливается очень быстро. По данным Кузника [84], равновесие при экстракции диспрозия(III) и иттербия(III) ПАН достигается за 20 мин.

Изучая экстракцию галлия бидентатными хелатообразующими реагентами из модельного состава щелока байер-процесса, содержащего $0,75 \text{ г/дм}^3 \text{ Ga}_2\text{O}_3$, авторы работы [85] показали, что галлий может экстрагироваться с коэффициентом разделения ~ 1 при времени контактирования фаз 2 ч только 7-нонил-8-оксихинолином.

Нередки случаи замедленной экстракции ионов металлов органическими кислотами. Так, при экстракции железа(II) из раствора HCl ($1 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3$) $0,5 \text{ кмоль/м}^3$ раствором Д2ЭГФК в керосине в атмосфере азота время установления равновесия равно 100 мин [86], при экстракции титана из сульфатных растворов Д2ЭГФК равновесие достигается за время, большее 14 ч [87], также медленно устанавливается равновесие при экстракции ниобия из фторидно-сульфатных сред [88], а при экстракции олова $0,5 \text{ кмоль/м}^3$ раствором Д2ЭГФК в гептане для установления равновесия необходимо более 20 ч [89]. Аномально медленный перенос через импрегнированную мембрану с использованием в качестве переносчика Д2ЭГФК обнаружен авторами работы [90].

Распределение европия(III) в двухфазной системе $\text{Eu(III)} 0,1 \text{ кмоль/м}^3 (\text{Na, H}) \text{ClO}_4/\text{Д2ЭГФК}$ – толуол, по данным авторов работы [91], протекает медленно, время достижения равновесия ~ 4 ч. При экстракции европия из азотокислых растворов Д2ЭГФК в диффузионной ячейке с перемешиванием равновесие достигается через 7 ч [92]. Время достижения равновесия при экстракции иттрия, европия, тулия, лютения, америция при ионной силе, равной 1 (NaCl, HCl) 1 кмоль/м^3 раствором Д2ЭГФК в н-гептане по данным Месон и др. [93] не превышает 20 мин. Влияние состава водной фазы на скорость экстракции празеодима(III) 2-этилгексиловым эфиром 2-этилгексилфосфоновой кислоты отмечено в работе [94].

Следует отметить, что время достижения равновесия при экстракции зависит от способа контактирования фаз. Так, для достижения равновесия при экстракции урана из сульфатных растворов Д2ЭГФК в кольцевом струйном реакторе достаточно 10 мс, а в реакторе с механическим перемешиванием необходима 1 мин [95]. Отмечена кинетическая особенность экстракции молибдена(VI) в присутствии вольфраматов растворами Д2ЭГФК. Экстракция Mo(VI) в эмульсионном режиме из сульфатных растворов протекает достаточно быстро, равновесие устанавливается за 1,5–2 мин [96]. Присутствие в кислом растворе W(VI) замедляет кинетику экстракции Mo(VI) растворами Д2ЭГФК. Для достижения равновесия в зависимости от условий процесса требуется время контакта фаз от 10 мин до 6–7 ч [97]. Причина очень малой скорости установления равновесия, по мнению авторов работы [98], состоит в образовании смешанных вольфрам-молибденовых полianiонов, приводящее к резкому снижению свободной концентрации молибдена(VI).

Случаи медленного установления равновесия известны в системах с основными экстрагентами. Например, при экстракции полимолибдатов и продуктов их пристонирования из водных растворов с начальной концентрацией молибдена примерно $0,25 \text{ кмоль/м}^3$ растворами хлорида триоктиламина (TOA) в хлороформе время установления равновесия увеличивается с 4 до 24 ч при снижении pH раствора от 4 до 1

[99]. При извлечении молибдена из водных растворов, содержащих HNO_3 , NaNO_3 , растворами три-*n*-дециламина (ТДА) в бензоле коэффициент распределения возрастает при перемешивании фаз в течение 5 мин – 20 ч [100]. Заметим, что влияние времени контактирования фаз на коэффициент распределения наблюдается при экстракции молибдена(VI) растворами ТБФ [101].

При экстракции хрома(III) 20%-ным раствором Primene JMT в ксиоле для установления равновесия требуется продолжительность контакта фаз от 1 ч при 80°C до 20 сут при комнатной температуре [102]. Железо(III) экстрагируется быстрее. В системе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – сульфат Primene JMT – толуол равновесие достигается практически за 1 ч, хотя некоторые изменения происходят в течение 20 ч [103]. Благодаря более высокой скорости экстракции железа(III) и подавлению при этом экстракции хрома(III) возможно отделение $\text{Fe}(\text{III})$ от $\text{Cr}(\text{III})$ [102]. Сложная зависимость коэффициента распределения (D) от t_k установлена при экстракции $\text{Rh}(\text{III})$ и $\text{Pd}(\text{II})$ раствором хлорида алкилтиоурония [104], $\text{Ir}(\text{IV})$ раствором ТБФ и диантипирилметана [105], $\text{Sb}(\text{III})$ и $\text{Sb}(\text{V})$ неполярными растворителями [106]. При t_k более 1 ч наблюдается снижение D , а после 12 ч экстракция прекращается [104]. Увеличение t_k выше необходимого для установления равновесия для $\text{Sb}(\text{V})$ приводит к увеличению D при экстракции из концентрированного раствора H_2SO_4 вследствие восстановления $\text{Sb}(\text{V})$ до $\text{Sb}(\text{III})$ [106]. Зависимость экстракции иттрия и стронция каприловой кислотой от t_k рассмотрена в [107], а реэкстракции алюминия и железа из жирных кислот в [108]. Гидролиз и полимеризация ионов в водных растворах существенно влияют на экстракцию Nb , Ta , Zr . На зависимости степени экстракции от pH появляются максимумы, исчезающие при увеличении t_k [109]. Системы, характеризующиеся продолжительным временем установления равновесия, отмечены в работах [110–118].

III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ДИНАМИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

В принципе любой фактор, способный вызвать различие скоростей извлечения веществ, может явиться причиной динамического разделения. Факторы, обусловливающие динамическое разделение, можно разбить на 4 группы: различие механизмов, различие режимов, различие транспортных и кинетических параметров, внешние факторы. Факторы, обусловливающие динамическое разделение, следующие:

1. Различие механизмов

1.1 Тип реакции

гомогенная/гетерогенная
простая/сложная (многостадийная гомогенная, многостадийная поверхностная)

1.2. Наличие промежуточных ступеней и стадий (в частности, поверхностная ассоциация, полимеризация, формирование межфазных пленок)

1.3. Коллоидно-химические явления и процессы (мицеллообразование, солюбилизация и т.п.)

1.4. При введении в систему комплексообразователей, окислителей. поверхностно-активных веществ

2. Различие режимов

2.1. Кинетический/диффузионный

экстракция с поверхностной реакцией
экстракция с объемной реакцией

2.2. Переходный режим с объемной реакцией/диффузионный режим

2.3. Переходный режим с объемной реакцией/кинетический режим

3. Различие транспортных и кинетических параметров

3.1. Диффузионная подвижность

3.2. Скорость химической реакции

3.3. Адсорбционно-десорбционные процессы

3.4. Накопление промежуточных продуктов в межфазной области, их агрегация, образование новой фазы

4. Внешние факторы

4.1. Наложение внешних полей

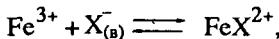
4.2. Изменение условий проведения процесса (например, тип экстрактора, дисперсность и др.)

Предложенная классификация факторов является в известной степени условной, хотя достаточно общей. Возможна дальнейшая детализация. В частности, при рассмотрении процессов с поверхностными реакциями можно указать факторы, влияющие на скорость поверхностной реакции: адсорбция, ориентационные и стерические затруднения, катализ поверхностью, пространственное разделение зарядов, приводящее к образованию сильных электрических полей в области границы раздела фаз. Способность заряженных межфазных поверхностей ускорять или ингибировать экстракцию отмечена в [5, 119]. При рассмотрении различных механизмов, когда экстракция одного вещества может быть описана схемой с простой реакцией, а другого – со сложной, имеем в виду и объемные реакции, протекающие в водной фазе, связанные с образованием экстрагируемой формы вещества, например, смещение гидролитического равновесия или равновесия мономер/полимер, включая при этом и устойчивые многоядерные соединения. Различие времен релаксации этих реакций при экстракции каждого вещества может обусловить динамическое разделение, но в предложенной классификации факторов оно будет отнесено к п. 3.2. В п. 1.4. включены так называемые катализаторы межфазного переноса [120], также способные вызвать различие скоростей извлечения.

В работах [121–123] выполнены теоретические оценки достижимых эффектов разделения. Эти эффекты могут быть весьма существенными при различии механизмов и режимов процессов.

В публикациях, отражающих результаты экспериментальных исследований по кинетике одновременной экстракции двух и более компонентов, нередко недостаточное внимание уделяется описанию метода и установки. К сожалению, это затрудняет идентификацию факторов, обуславливающих динамическое разделение, исключает возможность однозначного решения обратной задачи динамического разделения. Вместе с тем имеются работы, в которых или сами авторы интерпретируют причины динамического разделения, или представленные системы являются достаточно изученными как в термодинамическом, так и в кинетическом аспектах, и возможность для идентификации факторов, обуславливающих разделение, существует.

Различие скоростей экстрагирования U(VI) и Fe(III) Д2ЭГФК [124] вызвано различием режимов экстрагирования. U(VI) при концентрации $H_2SO_4 < 1$ моль/л экстрагируется в диффузионном режиме [125], а Fe(III) – в кинетическом [126, 127]. Скорость определяющая стадия, по мнению Сато с соавт. [127], включает реакцию гидроксо-комплекса $Fe(H_2O)_3OH^{2+}$ с димерами Д2ЭГФК, а по мнению Карпачевой и Иложевой [126], скорость экстракции Fe(III) лимитируется реакцией



протекающей, по-видимому, в водной фазе. Подтверждением кинетического режима экстракции Fe(III) является достаточно высокая энергия активации, которая по оценке Сато [128] составляет 37,8 кДж/моль.

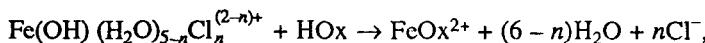
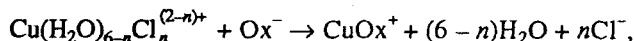
Разделение Zn(II) и Co(II) при их экстракции дитизоном, основание на использовании кинетических факторов [129], обусловлено различием механизмов процесса [130]. Считают, что лимитирующей стадией как при экстракции Zn(II), так и Co(II) является реакция замещения молекулы воды во внутренней координационной сфере иона на анион экстрагента [130, 131], так как при его образовании происходит разрыв четырех координационных связей с молекулами воды. Полагают, что при pH водного раствора, равном 4, извлечение Zn(II) сопровождается поверхностной [130, 132], а Co(II) – гомогенной реакцией [130]. Однако авторы работ [133, 134] при исследовании

кинетики экстракции Zn(II), Co(II) растворами дитизона в хлороформе в условиях быстрого смешения водной и органической фаз пришли к выводу о том, что скорость определяющей стадией является реакция образования хелата металла в водной фазе, а не поверхностная реакция. Заключения, сделанные авторами работы [132] по результатам исследования кинетики экстракции Zn(II) методом единичной капли, противоречат выводам работы [134]. Такая противоречивость мнений не позволяет сделать однозначный вывод о механизме динамического разделения Zn(II) и Co(II). Если же предположить, что при экстракции как Co(II), так и Zn(II) скорость определяющая реакция протекает в водной фазе, то причиной разделения можно считать различие скоростей выхода молекул воды из гидратной оболочки ионов металлов. В работе Фрайзера [135] приведены данные Эйгена по константам скоростей указанной выше реакции: в случае Zn(II) константа скорости составляет $5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, а в случае Co(II) $5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$.

Флеминг [26], основываясь на результатах исследования кинетики экстракции железа и меди Kelex 100 и 8-оксихинолином [24, 25, 27, 136], считает, что селективность имеет кинетическую природу и обусловлена тем, что экстракция меди протекает в диффузионном режиме, а экстракция железа(III) – в кинетическом. Известно, что 8-оксихинолин образует значительно более прочные (на ~10 порядков) комплексы с Fe³⁺, чем с Cu²⁺, а алкилзамещенный 8-оксихинолина – Kelex 100 лучше экстрагирует медь(II), чем железо(III) [26]. Такого же мнения относительно природы селективности придерживаются и другие авторы [23, 24, 28]. Одним из подтверждений тому является снижение скорости экстракции меди при введении в органическую фазу нонилфенола. Снижение скорости экстракции с увеличением концентрации нонилфенола происходит параллельно с увеличением межфазного натяжения, что указывает на образование водородных комплексов между Kelex 100 и нонилфенолом [28]. Однако скорость экстракции Cu(II) остается на 2 порядка выше, чем Fe(III). Вместе с тем авторы работы [137] считают, что скорость экстракции Cu(II) Kelex 100 из сульфатных растворов определяется поверхностной реакцией.

Рассматривая различия скоростей экстракции Ni(II), Co(II) и Zn(II) растворами HL, авторы работы [65] отмечают, что скорости экстракции располагаются в такой же последовательности, как и константы скоростей замещения молекул воды из гидратных оболочек ионов металлов, и объясняют различие скоростей экстракции различием скоростей химических реакций, а не различием скоростей «физического» разделения. Согласно [138], скорость определяющей стадией является присоединение второй молекулы 8-оксихинолина. Таким образом, различие констант скоростей реакций обуславливает динамическое разделение Ni, Co и Zn при экстракции HL.

Избирательность извлечения Cu(II) по сравнению с Fe(III) растворами оксиоксимов объясняется кинетическими факторами [26, 29, 139]. Если считать, следуя авторам работы [140], что скорость определяющей стадией как при экстракции меди(II), так и при экстракции Fe(III) являются реакции, протекающие на поверхности раздела фаз,



то можно полагать, что разделение, обусловливается различием скоростей их протекания, которое, возможно, объясняется тем, что ионы меди благодаря малому радиусу вызывают пассивацию фенольного кислорода в оксиоксиме и способствуют ионизации протона, а ионы Fe³⁺, несмотря на меньший радиус, не способны быстро образовывать плоский квадратный комплекс с оксиоксимами [141]. Иное мнение о скорости определяющей стадии при экстракции меди(II) Lix 34 высказано в [142].

Различие скоростей экстракции дитизонатов использовано для разделения Zn(II), Co(II), Ni(II) [20]. Установлено [130], что причиной разделения Zn(II) и Co(II) является

различие механизмов процесса: при рН 4 Zn(II) экстрагируется по гетерогенному, а кобальт по гомогенному механизму. Следовательно, для более полного их разделения, основанного на большей скорости экстракции цинка, необходимо более интенсивное перемешивание [130]. Причина локализации реакции состоит в увеличении реакционной способности ионов дитизона, адсорбированных на поверхности раздела фаз, вследствие влияния адсорбционных сил [130]. Авторы работы [132] также считают, что при экстракции Zn(II) дитизоном реакция локализована на межфазной поверхности. По мнению Фрайзера [143, 134], скорость определяющей стадией является образование хелатов состава 1:1 в водной фазе, однако в случае кобальта (II) при концентрациях более $8 \cdot 10^{-5}$ М процесс лимитируется химической реакцией на границе раздела фаз [143]. Константы скоростей образования хелатов цинка, кобальта, никеля находятся в тесной связи с константами скорости выделения воды из гидратной оболочки иона металла [135]. Хотя положение зоны реакции не определено окончательно, кинетическая природа эффекта разделения бесспорна, так как термодинамический подход не может объяснить наблюдавшихся эффектов разделения уже в силу того, что константы устойчивости нейтральных комплексов дитизонатов цинка(II) и кобальта(II) практически одинаковы [144]. Исследования кинетики экстракции галогенированными дитизонами позволили авторам работы [145] прийти к выводу о том, что скорость определяющей стадией является реакция образования дитизоната металла (1:1), которая протекает в основном на поверхности в случае экстракции Ni(II) и в объеме водной фазы в случае экстракции Zn(II).

Скорость экстракции поливалентных ионов таких, как Zr(IV), Ru(IV), Al(III), Ga(III), Cr(III), платиновых элементов (Pt(II), Rh(II), Ir(III)), нередко низкая, поэтому отделение этих ионов от других, быстро экстрагирующихся, проверено в лабораторных условиях. Медленная экстракция ионов обусловлена процессами гидролиза и полимеризации, протекающими в водной фазе, низкой скоростью образования экстрагируемой формы. Низкая скорость установления равновесия при экстракции молибдатов растворами три-*n*-октиламина в хлороформе связана с наличием полимерных ионов, найденных методами осмометрии и химического анализа [99]. Отмечая, что при низких концентрациях ТБФ и HNO₃ разделение циркония и урана в неравновесных условиях значительно улучшается по сравнению с равновесными, авторы статьи [61] рассматривают химию экстракции Zr(IV). Полагают, что из четырех существующих комплексов: Zr(4+), Zr(OH)³⁺, Zr₃(OH)₄⁸⁺ и оксиполимеров экстрагируются два Zr(4+) и Zr(OH)³⁺, которые находятся в равновесии с двумя другими. При [HNO₃] ≥ 3 М в растворе превалируют ионы Zr⁴⁺, при этом скорость экстракции пропорциональна [ТБФ]². При [HNO₃] ≤ 1 М преобладает Zr(OH)³⁺ и скорость экстракции пропорциональна [NO₃]³. Поведение циркония резко отличается от поведения урана, для которого существует слабая зависимость от концентрации ТБФ и отсутствует влияние [NO₃]. Наличие в растворе химических форм рутения с разными экстракционными свойствами обуславливает двухстадийный характер экстракции его ТБФ: быстрая первая стадия (~0,6 с) и медленная вторая (> 1 ч) [146].

Сложность ионных равновесий Sn(IV) в водном растворе и медленное превращение комплексов в экстрагируемую форму может быть основой разделения индия и олова(VI) экстракцией алкилфосфорными кислотами. Значительное количество олова(VI) можно оставить в водной фазе, регулируя время контакта фаз [59].

Существование кинетического фактора разделения Co(II) и Ni(II) при их реэкстракции [51] может быть объяснено полимеризацией комплекса Ni(II)

в органической фазе [147]. Однако известно [148], что гипотеза об образовании полимеров не согласуется с экспериментальными данными по кинетике совместной экстракции Co(II) и Ni(II) Д2ЭГФК.

Разделение кобальта(II) и никеля(II) при экстракции Д2ЭГДТФК обусловлено различием механизмов процесса. Извлечение Co(II) определяется двумя факторами — скоростью взаимодействия Co(II) с Д2ЭГДТФК и скоростью его окисления в органической фазе кислородом воздуха. Кинетика извлечения Ni(II) определяется только скоростью его взаимодействия с ДТФК [48]. Исследование экстракции Ni(II) растворами Д2ЭГДТФК в декане показало, что никель экстрагируется в виде диамагнитного комплекса $\text{Ni}[(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_2$, имеющего низкоспиновую плоско-квадратную конфигурацию [44], а при экстракции кобальта в органической фазе имеет место равновесие между парамагнитным комплексом тетраэдрического строения $\text{Co}[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}]_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_2$ и диамагнитным низкоспиновым комплексом $\text{Co}[(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_3$ с конфигурацией, близкой к октаэдрической. Стадия окисления Co(II) относительно медленная — экстракционное равновесие достигается в зависимости от условий за 10–45 ч, в то время как для никеля равновесие устанавливается в течение 0,5–2 ч [44]. Это создает основу для разделения кобальта и никеля за счет преимущественной экстракции никеля(II).

Введение донорно-акцепторных добавок (ТБФ, ТОФО) существенно снижает скорость окисления кобальта. При ограниченном времени контакта фаз создается принципиальная возможность разделения кобальта и никеля с преимущественным извлечением кобальта(II) [46, 48]. Однако при окислении кобальта(II) образуются кинетически инертные комплексы [149], затрудняющие процесс реэкстракции. Некоторые донорно-акцепторные добавки тормозят скорость этого процесса [50]. При ограничении времени контакта фаз несколькими минутами достигается эффект разделения с преимущественной реэкстракцией кобальта. Система с ТОФО оказывается предпочтительнее, чем система с ТБФ. После 2 мин реэкстракции удается достичь значений коэффициентов разделения $\sim 10^5$ [50].

Различие скоростей дегидратации ионов цинка и никеля в процессе экстракции диалкилдигиофосфорными кислотами (ДАДТФК), в частности Д2ЭГДТФК, обуславливает их разделение [40, 41]. Так как на скорость экстракции определенное влияние оказывает природа радикала в ДАДТФК [150], это может способствовать выбору условий разделения.

Дифференциации скоростей экстракции можно достичь путем введения в систему комплексообразователей [65, 66, 151]. Влияние комплексообразующих веществ двояко. С одной стороны, вследствие образования комплексов изменяются равновесные параметры, например, введение цитрат-иона и выдержка раствора в течение суток практически полностью подавляет экстракцию хрома(III) Д2ЭГФК [152], а в ацетатном растворе коэффициент распределения хрома(III) при выдержке раствора до 2 сут снижается в ~ 200 раз [153]. В случае очень слабых комплексообразователей кривые экстракции переходных металлов смещаются в сторону больших значений pH, а обычно изучаемая зависимость $\lg D = f(\text{pH})$ линейна с угловым коэффициентом наклона, мало отличающимся от 2, что характерно для экстракционных систем при отсутствии комплексообразователя. При более сильном взаимодействии с комплексообразователем значение $\text{pH}_{1/2}$ существенно смещается в сторону больших значений pH, а в случае сильного взаимодействия, которое имеет место, например, в системе Fe(III) — цитрат-ион, экстракция полностью подавляется [65]. Однако известен случай, когда введение комплексообразователя имело нивелирующее действие. Увеличение времени выдержки водного раствора, содержащего Ni(II), приводит к снижению коэффициента распределения никеля в 3 раза. Присутствие цитрат-иона уменьшает различие коэффициентов распределения

до 1,5. Дальнейшее увеличение концентрации цитрат-ионов вообще нивелирует роль предварительной выдержки раствора.

С другой стороны, введение комплексообразователей оказывает влияние на скорость экстракции [154]. Добавление лактат-иона приводит к снижению коэффициента массопередачи при экстракции европия [155], сильно изменяется скорость экстракции меди SME-529 [156]. Экстракция Eu(III) и Am(III) растворами (α, α -диоктилэтил)-пирокатехина (Q) в присутствии диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДЭТАПК) происходит тем медленнее, чем выше устойчивость их комплексов в водной фазе. Так, при экстракции из 2 кмоль/м³ NaOH 0,04 кмоль/м³ Q в толуоле Eu(III), образующий менее устойчивый комплекс с ДЭТАПК, извлекается в органическую фазу на 98% за 10 мин, а Am(III) – только на 48%.

Трансплутониевые элементы экстрагируются Д2ЭГФК в диффузионном режиме и скорости экстракции их одинаковы. В присутствии комплексообразователя вклад химического сопротивления должен быть выше и скорости экстракции будут различаться [66]. Введение комплексообразователя приводит к изменению режима экстракции Eu(III). С увеличением концентрации комплексообразователя режим экстракции изменяется с диффузионного на кинетический. Авторы статьи [66] считают, что скорость экстракции определяется химическим взаимодействием в водной фазе или в межфазном слое. Результаты показывают, что для достижения максимального различия скоростей экстракции европия(III) и тербия необходимо использовать как можно более высокие концентрации комплексона. Природа функциональной группы последнего существенного значения не имеет, но при больших константах устойчивости комплексов снижается концентрация комплексона, необходимая для достижения заданного эффекта [66]. В присутствии комплексона (ЭДТА) скорость экстракции европия много выше скорости экстракции тербия, динамическое разделение эффективно: в эмульсионном режиме только 15% тербия переносится в органическую фазу при экстракции 90% Eu(III) [66].

Возможно динамическое разделение никеля и цинка с использованием в качестве комплексообразователя полиакрилата и цитрата [65]. При экстракции ионов металлов из водных растворов скорость процесса определяется скоростью отщепления молекул воды от гидратированных ионов. Этот механизм существенно не изменяется в присутствии слабых комплексообразователей, так как большинство ионов остается в растворе гидратированными. Более значительных различий скоростей процессов можно ожидать на стадии реэкстракции. По-видимому, имеется возможность подобрать катализаторы для процессов распада комплексов [65]. Замедление экстракции при введении в систему комплексообразователя может быть вызвано появлением двойных комплексов. Например [69], в присутствии тартрат-иона добавление хрома(III) снижает коэффициент распределения Eu(III) при контакте фаз 3 мин с 1000 до 88, если концентрация хрома(III) в растворе 0,001 кмоль/м³. Снижение скорости процесса при использовании смеси экстрагентов отмечено в [157].

IV. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Основой для математического моделирования динамического разделения служит общая теория межфазного многокомпонентного массопереноса, сопровождающегося межфазными явлениями. Многообразие межфазных явлений (адсорбция, химическая реакция, межфазная пленка, спонтанная поверхностная конвекция, микроэмulsionирование, ассоциация, диссоциация и т.п.), необходимость учета взаимного влияния извлекаемых компонентов обусловливают непреодолимые на этом пути математические затруднения и поэтому строгий количественный расчет динамического коэффициента разделения пока не представляется возможным.

Одновременная экстракция нескольких компонентов осложнена их взаимным влиянием [158, 159]. Даже в случае «физического» распределения каждого компонента при математическом моделировании процесса необходимо учитывать взаимодействие диффузионных потоков в каждой фазе, так как поток каждого компонента, как следует из

термодинамики необратимых процессов, зависит от градиентов химического потенциала каждого компонента смеси. При этом можно воспользоваться методами, описанными в работах [160–166]. Если один из компонентов присутствует в системе в микро-, а другой в макроколичестве, можно применить анализ, развитый в [167, 168]. Однако отсутствие в литературе данных по перекрестным коэффициентам диффузии в органической фазе и весьма ограниченное их количества для водной фазы сдерживают развитие такого подхода. Кроме того, учет всего многообразия межфазных явлений, сопровождающих экстракцию неорганических веществ [173–215], практически исключает возможность получения аналитического решения.

В большинстве случаев для конкретных механизмов процесса оценки ожидаемого значения динамического коэффициента разделения выполняются с использованием математических моделей, полученных на основе принципа независимости процессов извлечения отдельных компонентов, согласно которому извлечение одного компонента не влияет на извлечение другого. Естественно, при этом предполагается, что принцип независимости выполняется на всех стадиях процесса извлечения, сколь сложным бы ни был макроскопический процесс. Если учесть, что перекрестные коэффициенты диффузии стремятся к нулю при снижении концентраций извлекаемых компонентов, то можно ожидать лучшего соответствия расчета данным эксперимента для разбавленных растворов, содержащих извлекаемые компоненты в равных концентрациях. По мере повышения концентрации извлекаемых компонентов ошибки в оценках динамического коэффициента разделения будут возрастать не только ввиду игнорирования взаимовлияния процессов извлечения, но и вследствие пренебрежения неидеальностью системы и использования концентраций вместо активностей. Тем не менее такой подход полезен для оценки возможных значений динамического коэффициента разделения. Заметим, что в области невысокой загрузки органической фазы фактор разделения может быть рассчитан, если пренебречь взаимным влиянием ионов [216].

Возможность детерминированного описания транспортных стадий в неперемещаемых системах позволяет получить точное аналитическое решение для потока извлекаемого компонента и построения математической модели процесса динамического разделения. Для простоты будем полагать, что фазы полубесконечны, коэффициенты диффузии являются независимыми ни от координаты, ни от времени, распределяемые компоненты первоначально находятся только в одной фазе, а на границе раздела протекают быстрые обратимые реакции, осложняющие процессы распределения каждого компонента. Система уравнений с начальными и граничными условиями запишется в виде [121, 122]

$$\frac{\partial C_{ij}}{\partial t} - D_{ij} \frac{\partial^2 C_{ij}}{\partial x^2} = 0, \quad j = \begin{cases} 1, & \text{если } x \in (-\infty, 0) \\ 2, & \text{если } x \in (0, \infty) \end{cases} \quad (1)$$

при $x = 0$

$$D_{i1} \frac{dC_{i1}}{dx} - D_{i2} \frac{dC_{i2}}{dx} = 0,$$

$$\alpha_i = C_{i1} / C_{i2},$$

$$C_{i1}(x, 0) = C_{i1}^0, \quad C_{i2}(x, 0) = 0,$$

где $C_{ij}, C_{ij}(x, 0)$ – текущая и начальная концентрации i -го компонента в j -й фазе, D – коэффициент диффузии, t – время, x – координата, α – локальный коэффициент распределения.

Уравнение¹ для потока i -го компонента [217]

$$j_i = \frac{C_{i1}^0}{R_i} \left(\frac{D_{i1}}{\pi t} \right)^{1/2},$$

где $R_i = 1 + \alpha_i (D_{i1}/D_{i2})^{1/2}$ определяет количество i -го вещества (M_i), перешедшее в фазу 2 за время t через поверхность раздела фаз F , если выполнить интегрирование в пределах от 0 до t ,

$$M_{i2} = \frac{2C_{i1}^0 F}{R_i} \left(\frac{D_{i1} t}{\pi} \right)^{1/2}.$$

Приняв за динамический коэффициент разделения следующее выражение [121]:

$$\beta = \frac{M_{12}}{C_{11}^0} / \frac{M_{22}}{C_{21}^0},$$

имеем

$$\beta = \left(\frac{D_{11}}{D_{21}} \right)^{1/2} \frac{R_2}{R_1}.$$

Для пары близких по свойствам элементов отношение R_2/R_1 вряд ли может заметно отличаться от 1, поэтому не следует ожидать и значительных β .

Более существенным разделение извлекаемых компонентов может быть в случае, если экстракция одного из веществ сопровождается обратимой реакцией первого порядка с константами скоростей прямой реакции k_1 и обратной k_2 , протекающей в донорной фазе, а экстракция другого протекает по механизму «физического» распределения. Математическая формулировка задачи при этом существенно изменится. Уравнение диффузии вещества А в донорной фазе будет заменено на уравнение диффузии с химической реакцией

$$D_{11} C_{11xx}''(x, t) - \dot{C}_{11t}(x, t) - k_1 C_{11}(x, t) + k_2 C_{21}(x, t) = 0,$$

где C_{11xx}'' – вторая частная производная по координате, \dot{C}_{11t} – частная производная по времени, добавляется аналогичное уравнение, учитывающее диффузию продукта реакции в донорной фазе. Граничное условие должно учитывать отсутствие накопления продукта реакции в межфазной области.

¹ Следует заметить, что уравнение для потока вещества приводит к физически нереальной ситуации, когда при $t \rightarrow 0, j \rightarrow \infty$. Это вызвано, с одной стороны, ограниченностью применения уравнения второго закона Фика для описания молекулярной диффузии при значительных градиентах концентрации, а с другой, – использованием граничного условия $\alpha_i = C_{i1}/C_{i2}$, отражающего неизменность отношения приграничных концентраций. Вследствие этого уравнение неприменимо при $t = 0$. Если для описания нестационарной диффузии использовать гиперболическое уравнение

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \tau \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0,$$

где τ – время релаксации диффузационного потока, то расходимость потока при $t \rightarrow 0$ устраняется. Достигаемая при этом точность расчета кратко обсуждена в обзоре [5]. Особая роль граничных условий в анализе кинетических закономерностей диффузионно-контролируемых процессов детально рассмотрена в монографиях [169, 170] и статьях [171, 172].

Зависимость динамического коэффициента разделения (β_t) от времени описывается выражениями, определяемыми значениями параметра a_0

$$a_0 = \frac{r_1}{\alpha_1} + \left(1 + \frac{r_1}{\alpha_1}\right) K_c,$$

где D_{11}, D_{21} – коэффициенты диффузии исходного вещества и продукта реакции в донорной фазе, α_1 – коэффициент распределения продукта реакции на границе раздела фаз, K_c – константа равновесия химической реакции,

а) при $a_0 < 1$

$$\beta_t = a_{11} / F_1(t),$$

$$F_1(t) = 1 + a_{12} F_{11}(t) - F_{12}(t),$$

$$F_{11}(t) = \left\{ \operatorname{erf} \left[(k_{12} + b_0)t \right]^{1/2} - \operatorname{erf} \left(b_0 t \right)^{1/2} \right\} \exp(b_0 t),$$

$$F_{12}(t) = [\sqrt{\pi} \operatorname{erf} z(t)] / 2a_0 z(t),$$

$$a_{11} = a_2 r_{31} / \left(1 + \frac{r_2}{\alpha_2} \right), \quad a_{12} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{(1 - a_0^2)^{1/2}}{a_0},$$

$$a_2 = 1 + \frac{r_1}{\alpha_1} \frac{1 + K_c}{K_c}, \quad b_0 = a_0^2 k_{12} / (1 - a_0^2),$$

$$k_{12} = k_1 + k_2, \quad K_c = k_1 / k_2, \quad r_1^2 = D_{11} / D_{21},$$

$$r_2^2 = D_{31} / D_{32}, \quad r_{31}^2 = D_{31} / D_{11}, \quad z(t) = \sqrt{k_{12} t},$$

где $\operatorname{erf} \xi$ – интеграл вероятностей;

б) при $a_0 > 1$

$$\beta_t = a_{11} / F_2(t),$$

$$F_2(t) = 1 + a_{13} F_{21}(t) - F_{12}(t),$$

$$F_{21}(t) = [I_1(t) - I_2(t)] \exp(-bt) / z(t),$$

$$I_i(t) = \int_0^{\pi_i(t)} e^{\lambda^2} d\lambda, \quad \pi_1^2(t) = (b - k_{12})t, \quad \pi_2^2(t) = bt,$$

$$a_{13} = (k_{12} / b)^{1/2}, \quad b = a_0^2 k_{12} / (a_0^2 - 1);$$

в) при $a_0 = 1$

$$\beta_t = \frac{K_c r_{31}}{1 + r_2 / \alpha_2} / [1 - F_{12}(t)].$$

Из последнего выражения следует, что при малых временах контакта фаз β_t возрастает при уменьшении времени и приближенно аппроксимируется выражением

$$\beta_t \approx r_{31} F_3(t) / \left[k_1 \left(1 + \frac{r_2}{\alpha_2} \right) t \right],$$

$$\text{где } F_3(t) = \left[\frac{2}{3} - \frac{1}{5} k_{12} t + \frac{1}{21} (k_{12} t)^2 \right]^{-1}.$$

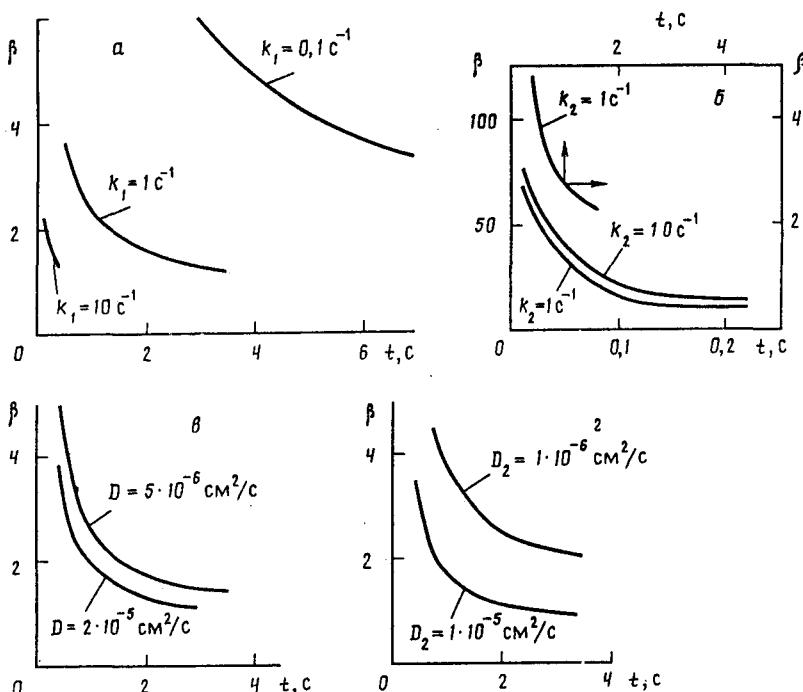


Рис. 1. Влияние констант скоростей прямой (а) и обратной (б) реакций, коэффициента диффузии исходного вещества в донорной фазе (в), извлеченного вещества в акцепторной фазе (г) на зависимость динамического коэффициента разделения от времени

С увеличением времени β_t снижается, а при больших временах, когда $k_{12}t > 25$, выражение для β_t принимает вид

$$\beta_t = K_c r_{31} \left/ \left[\left(1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{z(t)} \right) \left(1 + \frac{r_2}{\alpha_2} \right) \right] \right.$$

Очевидно, что при $k_{12}t \rightarrow \infty$ β_t стремится к предельному значению, равному $K_c r_{31} / (1 + r_2 / \alpha_2)$. Ограничивааясь рассмотрением простейшего случая ($a_0 = 1$), заметим, что интервал возможных значений β_t весьма широк. Влияние различных параметров на зависимость β_t от времени представлена на рис. 1, 2. В случае медленной гомогенной реакции, протекающей в донорной фазе ($k_1 \leq 0,1 \text{ c}^{-1}$), значительные динамические коэффициенты разделения могут быть достигнуты при относительно больших временах контакта фаз ($\sim 10 \text{ с}$).

Если экстракция одного из веществ сопровождается реакцией в акцепторной фазе первого или псевдопервого порядка с константами скорости прямой и обратной реакций k_1 и k_2 соответственно, а экстракция другого протекает в диффузионном режиме, то система уравнений, описывающих этот процесс, имеет подобный вид и допускает аналитическое решение.

Выражение для β_t в зависимости от значения параметра \bar{a}_0

$$\bar{a}_0 = K_c / [1 + \alpha_1 r_1 (1 + K_c)],$$

где K_c – константа химического равновесия ($K_c = k_1/k_2$), представляется по-разному

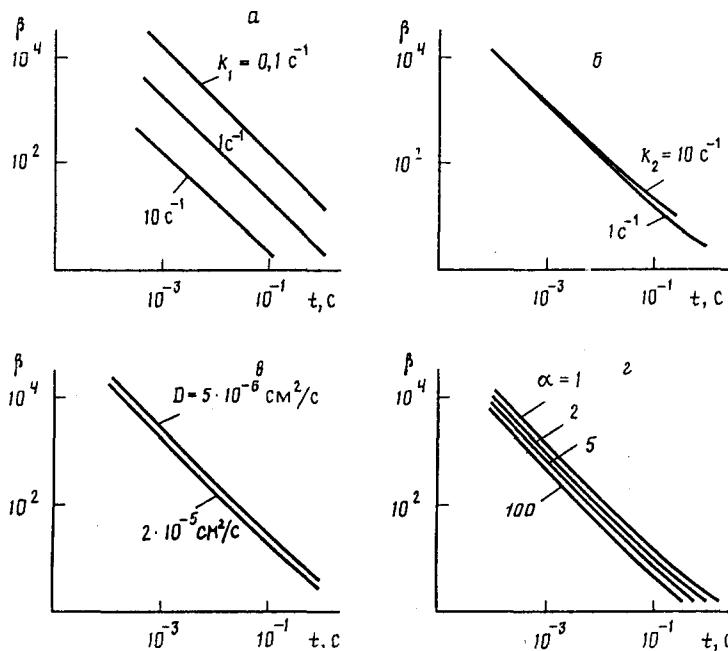


Рис. 2. Влияние констант скоростей прямой (а) и обратной (б) реакций, коэффициента диффузии исходного вещества в донорной фазе (в) и коэффициента распределения продукта реакции на границе раздела фаз (г) на зависимость динамического коэффициента разделения от времени при малом времени контакта фаз.

Числа на кривых указывают значение параметра

а) при $\bar{a}_0 < 1$

$$\beta_t = a_1 / F_5(t),$$

$$a_1 = (1 + R_{11}) r_{31} \left/ \left(1 + \frac{1}{\alpha_2 r_2} \right) \right.,$$

$$F_5(t) = 1 + \frac{a_2}{\sqrt{1 - \bar{a}_0^2}} F_{51}(t) - F_{52}(t),$$

$$F_{51}(t) = \exp(-bt) \left[\Phi\sqrt{bt} - \Phi\left(\sqrt{(b - k_{12})t}\right) \right],$$

$$F_{52}(t) = a_3 \operatorname{erf}\left(\sqrt{k_{12}t}\right), \quad a_2 = \bar{a}_0 a_3, \quad a_3 = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\bar{a}_0}{\sqrt{k_{12}t}},$$

$$b = k_{12} / (1 - \bar{a}_0^2), \quad k_{12} = k_1 + k_2, \quad r_1^2 = D_{12} / D_{11},$$

$$r_2^2 = D_{32} / D_{31}, \quad r_{31}^2 = D_{31} / D_{11}, \quad R_{11} = \frac{1}{\alpha_1 r_1 (1 + K_c)},$$

$\Phi(\xi)$ – функция Крампа;

б) при $\bar{a}_0 > 1$

$$\beta_t = a_1 / F_6(t),$$

$$F_6(t) = 1 + \frac{a_2}{\sqrt{\bar{a}_0^2 - 1}} F_{61}(t) - F_{52}(t),$$

$$F_{61}(t) = \exp(b_0 t) \left[\operatorname{erf}\left(\sqrt{(k_{12} + b_0)t}\right) - \operatorname{erf}\left(\sqrt{b_0 t}\right) \right];$$

в) при $\tilde{a}_0 = 1$

$$\beta_t = a_1 / F_7(t),$$

$$F_7(t) = 1 + \frac{1}{2k_{12}t} \left(1 - e^{-k_{12}t} \right) - F_{52}(t).$$

В частности, из последнего выражения видно, что при малых t ($k_{12}t \ll 1$)

$$\beta_t \approx a_1 / \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{3} k_{12} t \right).$$

Следовательно, при $t \rightarrow 0$, β_t возрастает, стремясь к предельному значению $2a_1$. С возрастанием $k_{12}t$ величина β_t уменьшается и при $k_{12}t \gg 1$ зависимость β_t от времени можно аппроксимировать выражением

$$\beta_t \approx a_1 / \left(1 + \frac{1}{2k_{12}t} - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{k_{12}t}} \right).$$

Отсюда видно, что при дальнейшем росте $k_{12}t$ вторым членом в скобках можно пренебречь, и тогда

$$\beta_t \approx a_1 / \left(1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{k_{12}t}} \right).$$

Наконец, при $k_{12}t \rightarrow \infty$ β_t достигает своего нижнего предельного значения a_1 .

Можно показать, что и в случаях а, б нижнее предельное значение β_t , достигаемое при $k_{12}t \rightarrow \infty$ и $bt \rightarrow \infty$, также будет a_1 . Однако возможны и другие значения β_t . Например, если $K_c \gg 1$, при этом $\alpha_1 r_1 < 1$, предельное значение для β_t равно $r_{31}/(1 + 1/\alpha_2 r_2)$, т.е. $\beta_{t \rightarrow \infty}$ тем значительнее, чем больше разница коэффициентов диффузии веществ в донорной фазе и ниже коэффициент распределения второго вещества. Продолжая анализ приведенных выражений для β_t , нетрудно выявить и другие частные случаи, наблюдающиеся при определенных соотношениях параметров α_1, r_1, K_c и t .

Рассмотренные выше две модели динамического разделения объединены тем, что одной из стадий процесса извлечения вещества является гомогенная химическая реакция. Такой подход, основанный на гомогенной реакции образования экстрагируемого комплекса, широко используется при описании кинетики экстракционных процессов [5]. Вместе с тем многие исследователи (об этом, в частности, свидетельствуют дискуссии о месте локализации реакции при извлечении цинка дигизоном и его производными, ряда металлов – фосфорогорганическими кислотами, меди – экстрагентами типа Kelex) приходят к выводу о том, что химическая реакция образования экстрагируемого комплекса является гетерогенной².

Модели динамического разделения с поверхностными реакциями рассмотрены в работе [122], в которой достаточно подробно приведен анализ 6 моделей подобного типа. Особенность математической формулировки задач с поверхностной реакцией состоит в том, что скорость реакции включается в граничное условие, а не в уравнение, описывающее диффузию с источниками и стоками, как это было в случае гомогенных реакций образования экстрагируемого комплекса.

Накопление вещества на границе раздела фаз, приводящее к образованию само-

² В работах по кинетике экстракции ее нередко называют поверхностной.

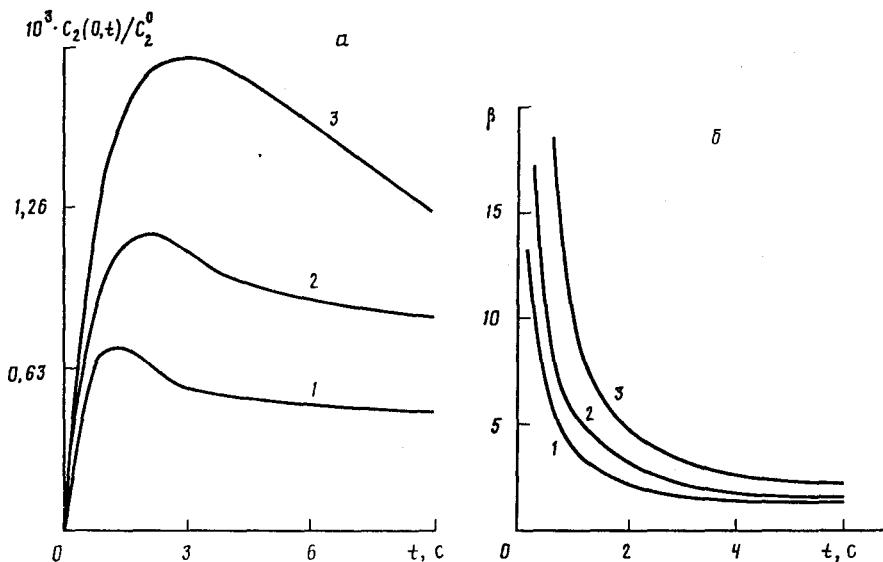


Рис. 3. Кинетика накопления промежуточного продукта (а) и зависимость динамического коэффициента разделения от времени (б). Расчет при $k_1 = 3,16 \cdot 10^{-3}$ см/с, $D_1 = 1 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $k_2, \text{с}^{-1}$: 1 – 2; 2 – 1; 3 – 0,5

генерирующихся межфазных пленок, при математическом моделировании может быть формально учтено введение в граничное условие дополнительного члена, определяемого разностью потоков вещества на границу раздела фаз и от границы в глубину фазы. Количество вещества, содержащего извлекаемый элемент в акцепторной фазе, может быть рассчитано по уравнению

$$m_2(t) / C_2^0 = A_1 \sqrt{t} + A_2 \left[\exp(\varphi^2 t) \operatorname{erfc}(\varphi \sqrt{t}) - 1 \right] - A_3 \exp(-k_2 t) \int_0^t \exp(\alpha \tau) \operatorname{erfc}(\varphi \sqrt{\tau}) d\tau,$$

где A_1, A_2, A_3, α – некоторые константы, $\alpha = \varphi^2 + k_2$; $\varphi = k_1 / \sqrt{D_1}$; k_1 и k_2 – константы скорости процесса накопления вещества в межфазной области и его расходования соответственно.

Как показывает анализ, накопление вещества имеет экстремальный характер (рис. 3,а), что качественно согласуется с опытными данными [212, 214]. Если в процессе экстракции двух элементов один из них может накапливаться в межфазной области, а извлечение другого протекает по механизму «физического» распределения в диффузионном режиме, то разделение, обусловленное этим различием может быть весьма значительным, особенно при небольших временах контакта фаз (рис. 3,б). Основное влияние на величину β , как и следовало ожидать, оказывает константа скорости k_2 .

Все упомянутые модели основывались на распределении вещества в системе, состоящей из двух полуограниченных фаз. Такие модели могут быть использованы или при сравнительно небольших временах, если контактирующие фазы ограничены, или при любых временах, если протяженность фаз в направлении диффузионного потока значительна.

Если контактирующие пленки жидкостей достаточно тонки, так что за время опыта фронт диффузии достигает тыльной границы, в математическую формулировку необходимо включить дополнительные условия на указанных границах (l_1 и l_2). Рассмотрим, к примеру, процесс распределения двух веществ (индексы 1 и 2), считая, что перенос первого вещества сопровождается быстрой обратимой поверхностной

реакцией, а второго – достаточно медленной поверхностной реакцией с константами скорости k_1 и k_2 для прямой и обратной реакции соответственно. Скорость поверхностной реакции учитывается введением дополнительного граничного условия

$$D_{21}C'_{21x}(0, t) - k_1 C_{21}(0, t) + k_2 C_{22}(0, t) = 0.$$

Условия на тыльных границах фаз записываются в виде

$$D_{i1}C'_{i1x}(l_1, t) = 0; \quad -D_{i2}C'_{i2x}(l_2, t) = 0; \quad i = 1, 2.$$

Динамический коэффициент разделения удобно выразить следующим образом:

$$\bar{\beta}_{12}(t) = \frac{\langle C_{12}(t) \rangle}{\langle C_{11}(t) \rangle} / \frac{\langle C_{22}(t) \rangle}{\langle C_{21}(t) \rangle},$$

где $\langle C_{ij}(t) \rangle$ – усредненные концентрации i -го компонента в j -й фазе

$$\langle C_{ij}(t) \rangle = \frac{1}{l_j} \int_0^{l_j} C_{ij}(x, t) dx.$$

Выражение для усредненных концентраций можно записать в виде рядов

$$\langle C_{11}(t) \rangle = \frac{C_{11}^0}{1 + K_1 l_0} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_{11}^0 F_4(\mu_n)}{\mu_n F_2(\mu_n)} \exp\left(-\frac{D_{11}}{l_1^2} \mu_n^2 t\right),$$

$$\langle C_{12}(t) \rangle = \frac{C_{11}^0}{l_0 + K_1^{-1}} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 C_{11}^0 K_1 \sin(\mu_n) \sin(\mu_n l_0 r)}{\mu_n l_0 F_2(\mu_n)} \exp\left[-\frac{D_{12}}{l_2^2} (r l_0 \mu_n)^2 t\right],$$

$$\langle C_{21}(t) \rangle = \frac{C_{21}^0 + C_{22}^0 l_0}{1 + K_c l_0} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_0 \sin(\bar{\mu}_n) \sin(\bar{\mu}_n l_0 \bar{r})}{\bar{\mu}_n F_6(\bar{\mu}_n)} \exp\left(-\frac{D_{21}}{l_1^2} \bar{\mu}_n^2 t\right),$$

$$\langle C_{22}(t) \rangle = \frac{K_c (C_{21}^0 + C_{22}^0 l_0)}{1 + K_c l_0} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-a_0) \sin(\bar{\mu}_n) \sin(\bar{\mu}_n l_0 \bar{r})}{\bar{\mu}_n l_0 F_6(\bar{\mu}_n)} \exp\left[-\frac{D_{22}}{l_2^2} (\bar{\mu}_n \bar{r} l_0)^2 t\right],$$

$$\text{где } F_2(\mu_n) = \mu_n \left[(1 + K_1 l_0) r \cos(\mu_n) \cos(\mu_n l_0 r) - (K_1 + r^2 l_0) \sin \mu_n \sin(\mu_n l_0 r) \right],$$

$$F_4(\mu_n) = 2 K_1 \sin \mu_n \cdot \sin(\mu_n l_0 r),$$

$$F_6(\bar{\mu}_n) = \frac{1}{2} \bar{\mu}_n \left(\frac{3 D_{21}}{l_1} + k_1 + k_2 \bar{r}^2 l_0 \right) \sin \bar{\mu}_n \cdot \sin(\bar{\mu}_n \bar{r} l_0) + \left(\frac{1}{2} \frac{D_{21}}{l_1} \bar{\mu}_n^2 - k_1 \right) \cos \bar{\mu}_n \cdot \cos(\bar{\mu}_n \bar{r} l_0) +$$

$$+ \bar{r} \left(\frac{1}{2} \frac{D_{21}}{l_1} l_0 \bar{\mu}_n^2 - k_2 \right) \sin \bar{\mu}_n \cdot \cos(\bar{\mu}_n \bar{r} l_0) - \frac{1}{2} \bar{r} \bar{\mu}_n (k_1 l_0 + k_2) \cos \bar{\mu}_n \cdot \cos(\bar{\mu}_n \bar{r} l_0),$$

$$a_0 = k_1 C_{21}^0 - k_2 C_{22}^0, \quad l_0 = l_2 / l_1,$$

$$r^2 = D_{11} / D_{12}, \quad \bar{r}^2 = D_{21} / D_{22}, \quad K_c = k_1 / k_2,$$

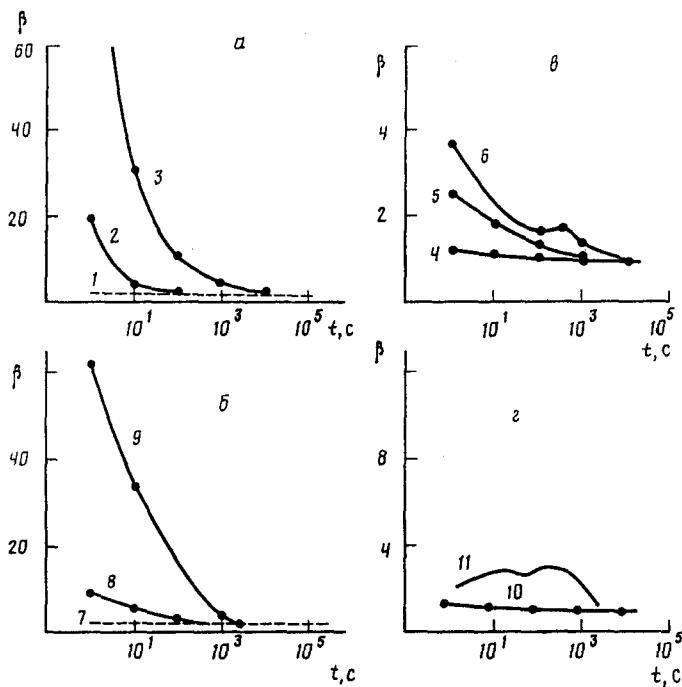


Рис. 4. Влияние константы равновесия поверхностной реакции (а), констант скоростей прямой (б) и обратной (в) реакций, коэффициента диффузии (D_{12}) вещества (г) на зависимость динамического коэффициента разделения от времени
 $k_1, \text{см/с: } 1, 4-6, 7, 10, 11 - 1 \cdot 10^{-3}; 2, 8 - 1 \cdot 10^{-4}, 3, 9 - 1 \cdot 10^{-5}; k_2, \text{см/с: } 1, 4, 7-11 - 1 \cdot 10^{-3}; 2, 5 - 1 \cdot 10^{-4}; 3, 6 - 1 \cdot 10^{-5}; D_{12}, \text{см}^2/\text{с: } 1-10 - 1 \cdot 10^{-6}; 11 - 1 \cdot 10^{-5}$

μ_n – корни уравнения

$$(K_1 / r) \operatorname{tg} \mu \bar{r} l_0 + \operatorname{tg} \mu = 0,$$

$\bar{\mu}_n$ – корни трансцендентного уравнения

$$\sin \bar{\mu} \left(\bar{\mu} \frac{D_{21}}{k_1 l_1} \sin \bar{\mu} l_0 \bar{r} - \frac{k_2 \bar{r}}{k_1} \cos \bar{\mu} l_0 \bar{r} \right) - \cos \bar{\mu} \sin(\bar{\mu} \bar{r} l_0) = 0.$$

В некоторых частных случаях удобно представление решения в иной форме (например, через дополнительный интеграл вероятностей). Анализ приведенных выражений позволил выделить главные факторы, влияющие на β . На рис. 4 показаны расчетные зависимости $\beta = f(t)$ для наиболее вероятных значений параметров. Обращает на себя внимание сложный характер зависимостей (кривые 6, 11), которые реализуются при определенных соотношениях между параметрами, и обусловлены различием времен релаксаций диффузионных и химических процессов.

Знание термодинамических и кинетических параметров экстракционного процесса (можно воспользоваться, к примеру, справочной литературой [218–223] и обзорами [3–

5]) позволяет оценить возможное значение динамического коэффициента разделения, не прибегая к экспериментам по совместной экстракции компонентов.

Формально-кинетический подход использован Данези и Чиаризиа [224] при оценке динамического коэффициента разделения Cu(II) и Fe(III) при их экстракции гидроксиоксиком. Он основан на кинетических уравнениях, описывающих экстракцию этих веществ

$$-\frac{d[\text{Cu}]}{dt} = a_i k_{1\text{Cu}}^* [\text{Cu}^{2+}] - k_{-1\text{Cu}}^* [\overline{\text{CuOx}}_2],$$

$$-\frac{d[\text{Fe}]}{dt} = a_i k_{1\text{Fe}}^* [\text{Fe}^{3+}] - k_{-1\text{Fe}}^* [\overline{\text{FeOx}}_3].$$

Принимая за кинетический параметр разделения (S_t) следующее отношение

$$S_t = \frac{[\overline{\text{Cu}}]_t}{[\overline{\text{Fe}}]_t} \Big/ \frac{[\text{Cu}]_0}{[\text{Fe}]_0},$$

после интегрирования кинетических уравнений авторы [224] привели его к виду

$$S_t = \left\{ 1 - \frac{k_{-1\text{Cu}}^* + k_{1\text{Cu}}^* \exp[-(k_{1\text{Cu}}^* + k_{-1\text{Cu}}^*) a_i t]}{k_{1\text{Cu}}^* + k_{-1\text{Cu}}^*} \right\} \times \left\{ 1 - \frac{k_{-1\text{Fe}}^* + k_{1\text{Fe}}^* \exp[-(k_{1\text{Fe}}^* + k_{-1\text{Fe}}^*) a_i t]}{k_{1\text{Fe}}^* + k_{-1\text{Fe}}^*} \right\}^{-1}. \quad (2)$$

При малых временах контакта фаз с учетом значений констант скоростей реакций выражение для параметра S_t существенно упрощается

$$S_0 = \frac{2,83}{0,194 + 9,23 [\text{H}^+]},$$

что свидетельствует о влиянии на разделение лишь единственного фактора – кислотности водной фазы. При больших временах параметр S_t вырождается в термодинамический параметр разделения S_∞ .

$$S_\infty = \frac{[\overline{\text{Cu}}]_\infty}{[\overline{\text{Fe}}]_\infty} \Big/ \frac{[\text{Cu}]_0}{[\text{Fe}]_0} = \frac{K_{\text{eq}(\text{Cu})} K_{\text{eq}(\text{Fe})}^{-1} [\text{H}^+]^3 + K_{\text{eq}(\text{Cu})} [\overline{\text{HOx}}]_m}{[\overline{\text{HOx}}]_m [\text{H}^+]^2 + K_{\text{eq}(\text{Cu})} [\overline{\text{HOx}}]_m^3}.$$

При очень низких кислотностях $S_\infty \approx 1$, т.е. разделения Cu(II) и Fe(III) не происходит. Напротив, при очень высокой кислотности S_∞ становится большим, так как равновесие при экстракции Fe(III) смещается влево существенно больше, чем в случае Cu(II). По данным авторов [224], $K_{\text{eq}(\text{Cu})} = 0,55$; $K_{\text{eq}(\text{Fe})} = 5,5 \cdot 10^{-4}$. Авторы вводят понятие критической кинетической кислотности (KKK), которую определяют как абсциссу точки пересечения зависимости $S_\infty = f([\text{H}^+])$ с кривой $S_0 = f([\text{H}^+])$. При кислотностях ниже KKK $S_0 > S_\infty$ и разделение, основанное на кинетических факторах,

предпочтительнее. При кислотностях выше ККК использование кинетических факторов невозможно; при кислотности, равной ККК, разделение не зависит от времени. Расчет кинетического параметра разделения S_t выполнен для различных значений a_i и t [224]. При кислотностях ниже ККК уравнение (2) позволяет рассчитать время, которое необходимо для получения заданного разделения, при этом должны быть определены следующие величины: химический состав системы ($[\text{HOx}]_m$ и $[\text{H}^+]$), удельная межфазная поверхность, которая зависит от геометрии экстрактора, интенсивности перемешивания фаз, вязкости, плотности, межфазного натяжения и т.д. К примеру, если $[\text{HOx}]_m = 0,1 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $a_i = 5 \text{ см}^{-1}$, то при 2-минутном перемешивании фаз $S_t > 5$ и медь практически полностью отделяется от железа. При 5-минутном перемешивании $S_t \sim 2,5$ и в экстракт переходит значительное количество $\text{Fe}(\text{III})$.

Если коэффициент распределения извлекаемого компонента и величину удельной поверхности (a) контакта фаз считать неизменными в ходе процесса, то уравнение для его скорости можно записать в виде

$$\frac{dC}{dt} = ka(C^* - C),$$

где C и C^* – текущее и равновесное значения концентрации извлекаемого компонента в акцепторной фазе, k – коэффициент массопередачи. Интегрирование этого уравнения дает

$$\ln(1 - E) = -kat, \quad (3)$$

где $E = C/C^*$ – степень завершенности процесса.

Зависимость (3) широко используется при обработке результатов кинетических экспериментов. Если уравнение (3) записать для каждого извлекаемого компонента, то пренебрегая взаимовлиянием процессов экстракции, можно получить выражения для оценки величины динамического коэффициента разделения.

Если в начальный момент в акцепторной фазе уже имеется какое-то количество вещества, то уравнение для скорости процесса примет вид [225]

$$1 - E = (1 - E_0) \exp(-kt),$$

или, выражая E через коэффициент экстракции D_e , получим [226]

$$1 - \frac{1 + 1/D_e^*}{1 + 1/D_e} = \left(1 - \frac{1 + 1/D_e^*}{1 + 1/D_0}\right) \exp(-kt).$$

Если $E_0 = 0$, значение D_e , достигаемое на данной ступени, определяется величинами D_e^* , t и k , названной авторами эффективной константой скорости. В общем случае D_e зависит от D_e^0 . Для каскада, поскольку величины D^0 различны для разных ступеней, переменными будут и значения D . Из уравнения материального баланса с учетом выражений для коэффициентов экстракции можно получить соотношения между коэффициентами экстракции на смежных ступенях [226]

$$D_{e(i-1)}^{-1} = \frac{1/D_e^* + e^{-kt}}{1 + (1/D_e^*)e^{-kt} - (1 + 1/D_e^*)e^{-kt} A},$$

где

$$A = 1 - \frac{e^{-k_t} (1 + 1/D_e^*) / (1 + 1/D_{ei})}{1 + (1/D_e^*) e^{-k_t} - (1 + 1/D_e^*) / (1 + 1/D_{ei})}.$$

Значение D на какой-либо из ступеней определяется экспериментально и затем рассчитывается на других ступенях каскада.

Математическая модель динамики процесса противоточной многоступенчатой экстракции в каскаде смесителей-отстойников, записанная с учетом кинетики реакций извлекаемых компонентов с экстрагентом, приведена в [227]. Введение в модель кинетических факторов позволило сделать вывод о возможности повышения селективности разделения за счет различий в кинетике и о существовании оптимального времени пребывания на каждой стадии процесса, обеспечивающего максимальную величину коэффициента разделения. Влияние конструктивных параметров экстракционной колонны на селективность отмечена авторами работы [228].

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из обзора видно, что существуют реальные возможности повышения эффективности экстракционного разделения веществ путем использования кинетических факторов. При этом важно эффективно использовать или различия механизмов экстракционного извлечения компонентов из многокомпонентной смеси, или различия режимов процессов, или воспользоваться существующими различиями кинетических или транспортных параметров отдельных стадий процесса. Существенно расширяет возможности динамического разделения инициирование или усиление различий параметров отдельных стадий под воздействием внешних факторов.

Приведенные в обзоре зависимости динамического коэффициента разделения от времени показывают, что эффективность динамического разделения тем выше, чем дальше находится система от состояния равновесия. Следовательно, реализация возможностей динамического разделения требует иного, нетрадиционного подхода к аппаратурному оформлению процесса. Необходимо обеспечить малое время контактирования фаз и их хорошее разделение. Казалось бы, что здесь была бы полезной техника инжектируемого потока, получившая в последнее время широкое распространение в аналитической химии. Однако для реализации «быстрого смешения-разделения» она оказывается непригодной, так как только 10–20% органической фазы отделяется от водной [65]. Быстрое разделение фаз остается серьезной проблемой при аппаратурном оформлении процесса. В связи с этим представляют интерес пленочные системы Бояджиева [229, 230] и другая техника [231].

Математическое моделирование процесса динамического разделения осуществляется на основе феноменологического и формально-кинетического описания и в значительной степени упрощено. При этом часто не учитывается взаимное влияние компонентов при их экстракции из многокомпонентных смесей, что может быть приемлемым при моделировании процессов экстракции компонентов из разбавленных растворов. В разработанных моделях не учитывается в полной мере многообразие межфазных явлений, оказывающих существенное влияние на селективность разделения. Заслуживает внимания детальный анализ процессов, сопровождаемых гомогенными и гетерогенными химическими реакциями, адсорбционно-десорбционными явлениями, формированием межфазных пленок, изменением электрических свойств границы раздела фаз, спонтанной поверхностной конвекцией. Учет межфазных явлений или процессов в значительной степени усложняет математическое моделирование. Однако ограниченность аналитических методов может быть преодолена использованием численных, широко применяемых при моделировании процессов жидкостной экстракции.

Для развития теоретических представлений необходимо установление связей между природой и состоянием извлекаемого компонента и кинетическими параметрами

процесса, выбор и обоснование критерииов идентификации экстракционных систем, для которых динамическое разделение предпочтительнее разделения, основанного на различии термодинамических параметров процесса.

Решение поставленных задач в области динамического разделения, несомненно, будет способствовать практической реализации метода, являющегося одним из перспективных направлений в повышении селективности экстракционных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barnes H. // Analyst. 1947. V. 72. P. 469.
2. Золотов Ю.А., Алимарин И.П., Бодня В.А. // Журн. аналит. химии. 1964. Т. 19, № 1. С. 28.
3. Тарасов В.В., Ягодин Г.А. // Итоги науки и техники. Неорганическая химия. Кинетика экстракции. М.: ВИНИТИ, 1974. Т. 4. 117 с.
4. Danesi P.R., Chiarizia R. // Crit. Rev. Analyt. Chem. 1980. V. 10. P. 1.
5. Тарасов В.В., Ягодин Г.А., Пичугин А.А. // Итоги науки и техники. Неорганическая химия. Кинетика экстракции неорганических веществ. М.: ВИНИТИ. 1984. Т. 11. 171 с.
6. Hughes M.A. // Hygh. Purity Mater. Sci. and Technol. 5th Int. Symp. Dresden. 1980. Proc. Dresden. 1979. V. 1. P. 187.
7. Miyake Y. // Bull. Inst. Atom. Energy Kyoto Univ. 1987. V. 71. P. 14.
8. Coleman C.F., Roddy J.W. // Solv. Extr. Revs. 1971. V. 1. N 1. P. 63.
9. Uhlig E. // Coord. Chem. Revs. 1982. V. 43. P. 294.
10. Касимов Ф.Д., Гордеев Я.Н., Коваличева С.Н. и др. // Радиохимия. 1986. Т. 28. С. 552.
11. Касимов Ф.Д. // Препр. № 10/575. ИИИ атомных реакторов. Димитровград, 1983. 10 с.
12. Shibata J., Nishimura S., Mukai S. // Нихон киндзоку гаккайси. J. Jap. Inst. Metals. 1976. V. 40, № 2. P. 147. Цит. по РЖХим. 1976. 16B194.
13. Whewell R.J. // Chem. and Ind. 1977. № 18. P. 755.
14. Golding J.A., Fouad S.A., Solev V. // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'77. Toronto, 1979. V. 1. P. 227.
15. Касимов Ф.Д., Скобелев И.Ф. // Радиохимия. 1984. Т. 26, № 5. С. 714.
16. Lizhou, Liu zui-Zhi, Hou Zhong-an, Lizhoug-Lian // Hydrometallurgy. 1987. V. 18, N 2. P. 225.
17. Goto S., Matsubara M. // J. Chem. Eng. Jap. 1972. V. 5, N 1. P. 87.
18. Irving H., Andrew G., Risdon E. // J. Chem. Soc. 1949. P. 541.
19. Titley A.M. // Analyst. 1962. V. 87, N 1034. P. 349.
20. McClellan B.E., Sabel P. // Anal. Chem. 1969. V. 41, N 8. P. 1077.
21. McClellan B.E., Menis O. // Anal. Chem. 1971. V. 43, N 3. P. 436.
22. Freiser H. // Abstr. Pap. Pittsburgh Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City, N.Y., March 9-13 1987. Pittsburgh, 1987. P. 678.
23. Spink D.R., Okuhara D.N. // Int. Symp. Hydromet., Chicago. 1973. N.Y., 1973. P. 497.
24. Lawson G.J. // Miner. Eng. Soc. Techn. Mag. 1976. P. 56.
25. Ritcey G.M., Lucas B.M. // Can. Mining and Met. Bull. 1974. V. 67, N 742. P. 87.
26. Fleming C.A. // Trans. Inst. Mining and Met. 1976. V. C85. Dec. P. 211.
27. Lakshmanan V.J., Lawson G.J., Nyholm P.S. // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. Lyon, 1974. ISEC'74. L., 1974. P. 699.
28. Flett D.S., Spink D.R. // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'77. Toronto, 1979. P. 496.
29. Fleming C.A., Green B.R., Ashurst K.G. // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'80. Liege. 1980. P. 224/1.
30. Осадчий С.А., Татаринов В.А., Марочкина Л.Я. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1976. Т. 9. № 4. С. 64.
31. Ritcey G.M., Lucas B.M. // Can. Mining and Met. Bull. 1975. V. 68, N 754. P. 105.
32. Okuwaki A., Kawamura H., Tatsuruhama K. et al. // Nippon kagaku kaishi. J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem. 1977. N 8. P. 1119. Цит. по РЖХим. 1978. 2B175.
33. Hummelstedt L., Sund H.-E., Karjalioo J. et al. // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. Lyon. 1974. ISEC'74. London, 1974. V. 1. P. 829.
34. Flett D.S., West D.W. // Trans. Inst. Mining and Met. 1973. V. C82. P. 107.

35. Przeszlakowski S., Wydra H. // Hydrometallurgy. 1982. V. 8, N 4. P. 49.

36. Inoe K., Tsunomachi H., Tomita S., Maruuchi T. // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'83. Denver, 1983. P. 303.

37. Zembura Z., Ziolkowska W. // Pr. Inst. metali niezelaz. 1983. V. 12, N 1/2. P. 215.

38. Spink D.R., Okuhara D.N. // Met. Trans. 1974. V. 5, N 8. P. 1935.

39. Flett D.S. // Chem. Eng. (Gr. Brit.). 1972. N 268. P. 465.

40. Nedjate H. // C.r. Acad. Sci. 1977. V.C284. N 21. P. 885.

41. Nedjate H., Sabot J.-L. // Bull. Soc. chim. France. 1977. Part 1. N 11/12. P. 1089.

42. Седова С.А., Клетеник Ю.Б. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1976. № 5. С. 73.

43. Седова С.А., Бородихина Л.И., Клетеник Ю.Б. // Там же. Сер. хим. наук. 1979. № 2. С. 27.

44. Холькин А.И., Кузнецова Л.М., Гиндзи Л.М. и др. // V Всесоюз. конф. по химии экстракции: Тез. докл. Новосибирск, 1978. С. 196.

45. Kholkin A.I., Kuzmin V.I., Pashkov G.L. et al. // Proc. Intern. Solv. Extr. Conf. ISEC'88. M., 1988. V. 3. P. 215.

46. Клетеник Ю.Б., Седова С.А. // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56, № 7. С. 1510.

47. Яп. заявка. № 55-65335. кл. C22B23/04. Опубл. 16.05.80.

48. Клетеник Ю.Б., Седова С.А., Холькин А.И. // VI Всесоюз. конф. по химии экстракции: Тез. докл. Кемерово, 1981. Т. 1. С. 103.

49. Клетеник Ю.Б., Седова С.А., Холькин А.И. и др. // Там же. Т. 2. С. 223.

50. Седова С.А., Навроцкая В.А., Клетеник Ю.Б. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. № 17. Вып. 6. С. 98.

51. Ланин И.В., Баронин А.А., Пушкин А.А., Травкин В.Ф. // Цв. металлы. 1985. № 11. С. 21.

52. Травкин В.Ф., Лосева М.В., Булгакова В.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 3. С. 732.

53. Giganov G.P., Travkin V.F., Pushkov A.A. et al. // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'88. M., 1988. V. 3. P. 228.

54. Canning R.G. // AMDEL Bull. 1970. N 10. P. 35.

55. Ласкорин Б.Н., Ульянов В.С., Свиридова Р.А. // Экстракция. Теория, применение, аппаратура. М.: Госатомиздат, 1962. Вып. 1. С. 171.

56. Lucas B.H., Ritcey G.M. // Can. Mining and Met. Bull. 1975. V. 68, N 753. P. 124.

57. Ritcey G.M., Lucas B.H. // Techn. Bull. Dep. Energy: Mines and Resour. Mines Branch Ottawa. 1969. 30 Р.

58. Цыганкова Т.В. // Науч. тр. ин.-исслед. и проект. ин-та редкомет. пром-сти. 1977. Т. 86. С. 130.

59. Левин И.С. // Журн. прикл. химии. 1962. Т. 35. № 11. С. 2368.

60. Иванов И.М., Плотникова Г.И., Гиндзи Л.М. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1977. № 14. Вып. 6. С. 65.

61. Mailen J.C., Horner D.E., Dorris S.E., et al. // Separ. Sci. and Technol. 1980. V. 15, N 4. P. 959.

62. Пат. США 2955913 // РЖ Химия. 1961. № 19. 19K66.

63. Bergconnean Ph., Jaonen C., Germain M., Bathellier A. // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'77. Toronto, 1979. V. 2. P 612.

64. Старобинец Г.Л., Ломако В.Л. // Докл. АН БССР. 1970. Т. 14. № 6. С. 541.

65. Sakka H., Nakamura H., Takagi M., Ueno K. // Bunseki Kagaku. Bunseki Kagaku. 1983. V. 32, N 10. P. E335.

66. Novikov A.P., Myasoedov B.F. // Solv. Extr. and Ion Exch. 1985. V. 3, N 3. P. 267.

67. Карапова З.К., Мясоедов Б.Ф., Родионова Л.М., Кузнецова В.С. // Радиохимия. 1981. Т. 23, № 1. С. 52.

68. Myasoedov B.F., Karalova Z.K., Rodionova L.M. // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'80. Liege, 1980. V. 3. 105/1.

69. Crause D.J., Horner D.E. // Solv. Extr. Chem. Metals. London: Macmillan Co., 1965. P. 305.

70. Minigawa Y., Kojima K., Kaneko T., Yamaguchi Y. et al. // Oslo Symp., 1982. Ion Exch. and Solv. Extr. Pap. Symp. Oslo. 24–25 June. 1982.

71. Gorican H., Djordjevic C. // Microchim. acta. 1966. N 4/5. P. 767.

72. Бабко А.К., Клибус Г.Х. // Доповіді АН УРСР. 1959. № 9. С. 991.

73. Subbaraman P.R., Cordes M., Freiser H. // Analyt. Chem. 1969. V. 41, N 13. P. 1878.

74. Бодня Б.А., Алимарин И.П., Седлецкая Т.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 6. С. 1192.

75. Руденко Н.П., Коэтун Л.В. // Вестн. МГУ. Химия. 1969. № 4. С. 103.

76. Alimarin I.P., Zolotov Yu.A., Bodnya V.A. // Pure and Appl. Chem. 1971. V. 25, N 4. P. 667.

77. Stary J., Marek J., Kratzer K., Sebesta F. // Anal. chim. acta. 1971. V. 57, N 2. P. 393.

78. Серякова И.В., Золотов Ю.А., Воробьева Г.А. // Журн. аналит. химии. 1969. Т. 24, № 11. С. 1613.

79. Shibata S. // Analyt. chim. acta. 1960. V. 23. P. 367, 434.

80. Berger W., Elvers H. // Z. anal. Chem. 1959. B. 171. S. 185.

81. Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 1969. Т. 24, № 12. С. 1773.

82. Poskanzer A.M., Foreman J. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1961. V. 6. P. 323.

83. Turnier R.A., Davis M.W. // Separ. Sci. 1972. V. 7, N 2. P. 159.

84. Kuznik B. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1982. V. 43, N 12. P. 3363.

85. Uhlemann E., Mickler W., Fischer C. // Anal. chim. acta. 1981. V. 130, N 1. P. 177.

86. Yang Chao-Yeuh, Shin Jeng-Shang, Yoh Yu-Chai // J. Chin. Chem. Soc. 1982. V. 29, N 1. P. 15.

87. Касикова Н.И., Николаев А.И., Залкина Л.М. // Исследования по физико-химическим основам технологии переработки минерального сырья. Л.: Наука. 1983. С. 71.

88. Николаев А.И., Касикова Н.И., Ильин Е.Г., Игнатов М.Е. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29, № 8. С. 2062.

89. Левин И.С., Тарасова В.А., Варнек В.А., Родина Т.Ф. // Там же. 1977. Т. 22. № 3. С. 761.

90. Ивахно С.Ю., Гусев В.Ю., Акутина В.А., Кадосов Д.Б. // Экстракция кобальта(2+) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой через импрегнированные и толстослойные жидкостные мембранны. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1986. 12 с. – Деп. в ВИНИТИ 21.04.86. № 2880-В.

91. Aguilar M., Liem D.H. // Acta chem. Scand. 1976. V. A30, N 5. P. 313.

92. Афанасьев А.В., Синегрибова О.А., Ягодин Г.А. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26, № 5. С. 1338.

93. Mason G.W., Metta D.N., Peppard D.F. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1976. V. 38, N 11. P. 2077.

94. Li Deqien, Wang Zhonghuci, Xie Yanfend et al. // New. Frontiers. Rare Earth. Sci. and Appl. Proc. Int. Conf. Beijing. Sept. 10–14. 1985. Beijing. 1985. V. 1. P. 463.

95. Carr N.L., Shah Y.T. // Ind. and Eng. Chem. Process. Des. and Develop. 1979. V. 18, N 3. P. 484.

96. Палант А.А., Панфилова Л.Г., Резниченко В.А. // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51, № 6. С. 1257.

97. Палант А.А., Панфилова Л.Г., Резниченко В.А. Кинетические особенности экстракции молибдена Д2ЭГФК из растворов вольфрамата патрия. М., 1979. 21 с. – Деп. в ВИНИТИ 3.04.79. № 1153–79.

98. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н., Хуторецкая И.Ш // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 1974. № 2. С. 97.

99. Bullock J.I., Pathak R., Rusheca A., Salmon J.E. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1974. V 37, N 8. P. 1881.

100. Шестериков В.Н., Шмидт В.С., Новикова С.С. // Журн. неорган. химии. 1972. Т. 17. № 11. С. 3044.

101. Cruywagen J.J., McKay H.A.C. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1970. V. 32, N 1. P. 255.

102. Flett D.S., West D.W. // Trans. Soc. Mining Eng. AIME. 1970. V. 247, N 4. P. 288.

103. Seeley F.G., McDowell W.J. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1981. V. 43, N 2. P. 375.

104. Иванова С.Н., Гибин Л.М., Чернобров А.С. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1978. № 2/1. С. 92.

105. Андреянов А.Д., Иофа Б.З., Несмеянов Ан.Н. и др. // Вестн. Москв. ун-та. Химия. 1975. Т. 16, № 5. С. 567.

106. Alian A., Sanad W. // Radiochim. acta. 1972. V. 17, N 3. P. 158.

107. Дубченко Ю.Г., Лихман В.В. Различное поведение иттрия и стронция при экстракции каприловой кислотой. Допеск: ДонГУ. 1985. 10 с. – Деп. в УкрНИИНТИ 18.06.85. № 1337Ук-85деп.

108. Милованова И.Б., Пигин Ю.А. // Синтез, очистка и анализ неорган. материалов. Новосибирск: Наука, 1971. С. 27.

109. Алимарин И.П., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 1962. Т. 17. С. 544.

110. Кочетков Н.Е., Чмутова М.К., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1983. Т. 25, № 4. С. 435.

111. Кованцева С.Н., Николаев В.М., Касимова В.А., Филимонов В.Т. // Препр. № 15/530. НИИ атомн. реакторов. Димитровград, 1982. 12 с.

112. Николаев В.М., Касимов Ф.Д., Лебедев В.М., Филимонов В.Т. Химия экстракции. Новосибирск, 1984. С. 243.

113. Ангелова В., Дойчева Р. // Рудодоб. металлургия. 1969. Т. 24, № 7. С. 40.

114. Гицдин Л.М., Шульман Р.С., Лубошникова К.С. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1969. № 14. Вып. 6. С. 124.

115. Bauer D., Cote G., Deemach S. // Mines et carrières. Suppl.: Techn. 1989. V. 71, N 2. P. 133.

116. Cote G., Bauer D., Deemach S. // C.r. Acad. Sci. 1988. Ser. 2. V. 306. N 9. P. 571.

117. Раковский Э.Е., Петрухин О.М., Северин В.И., Болистов В.М. // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15, № 7. С. 1918.

118. Ivanova S.N., Druzhinina I.A., Zubareva A.P. et al. // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'88. M., 1988. V. 3. P. 198.

119. Osseo-Asare K., Keeney M.E. // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'80. Liege, 1980. V. 1. 121/1.

120. Клеменик Ю.Б., Потапова А.И., Марьева И.Н. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1974. № 4. Вып. 2. С. 96.

121. Кизим Н.Ф. Кинетика реэкстракции некоторых минеральных кислот и нитратов металлов из растворов нейтральных фосфорорганических соединений: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1973. 16 с.

122. Кизим Н.Ф., Тарасов В.В., Ягодин Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23, № 4. С. 458.

123. Кизим Н.Ф. // Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов химических производств. ПЛХТ-85. Тез. докл. Всесоюз. науч. конф., 11–13 июня 1985. Харьков, 1985. Ч. 3. С. 82.

124. Ласкорин Б.Н., Ульянов В.С., Свиридова Р.А. // Экстракция. Теория, применение, аппаратура. М.: Госатомиздат, 1962. Вып. 1. С. 185.

125. Тарасов В.В., Фомин А.В., Ягодин Г.А. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 6. С. 753.

126. Карпачева С.М., Иложева Л.В. // Жидкостная экстракция. Л.: Химия, 1969. С. 202.

127. Sato T., Nakamura T., Ikeno M. // Дэнки кагаку оеби коге буцури кагаку. 1985. V 53, № 5. Р. 314. Цит. по РЖХим. 1986. 5B380.

128. Sato T., Nakamura T., Ikeno M. // Hydrometallurgy. 1985. V. 15, N 2. P. 209.

129. McClellan B.E., Sabel P. // Anal. Chem. 1969. V. 41, N 8. P. 1077.

130. Винокурова О.Б., Клеменик Ю.Б. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31, № 6. С. 1067.

131. Honaker C.B., Freiser H. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 127.

132. Hughes M.A., Sungshov H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1982. Pt. 1. N 12. P. 3447.

133. Watarai H., Freiser H. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105, N 2. P. 189.

134. Freiser H. // 12-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Реф. докл. и сообщ. М.: 1981. Кн. 7. С. 105.

135. Фрайзер Г. // Химия экстракции. М.: Атомиздат. 1971. С. 59.

136. Fleming C.A., Nicol M.J. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1980. V. 42. N 9. P. 1335.

137. Molnar R.E., Jeffes H.E. // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'80. Liege, 1980. V. 1. 80–79/1.

138. Бодня В.А., Алимарин И.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. № 8. С. 1726.

139. Chiarizia R., Danesi P.R. // Separ. Sci. and Technol. 1981. V. 16, N 9. P. 1181.

140. Danesi P.R., Chiarizia R., Vandegrift G.F. // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. N 25. P. 3455.

141. Hudson M.J. // Hydrometallurgy. 1982. V. 9, N 2. P. 149–168.

142. Sandstrom G., Hummelstedt L., Hagstrom M. // Oslo Symp. 1982. Ion Exchange and Solv. Extr. Pap. Symp., Oslo. 24–25 June. Oslo, 1982. 11/1.

143. Freiher von Imhof A. // Diss. Dokt. Naturwiss. Fak. Chem. Biol. und Geowiss. Techn. Univ. Munchen. 1987. 143 S.

144. Budensky B.W., Sagat M. // Talanta. 1973. V. 20, N 2. P. 228.

145. Chaitrapathi V.G., Freiser H. // Inorg. Chem. 1989. V. 28, N 9. P. 1658.

146. Пушленков М.Ф., Щепетильников Н.Н., Кузнецов Г.И., Касимов Ф.Д. и др. // Радиохимия. 1973. Т. 15, № 2. С. 256.

147. *Sato T., Nakamura T.* // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1972. V. 34, N 12. P. 3721.

148. *Golding J.A., Salch V.N.* // *Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'80. Liege, 1980.* V. 1. 194/1.

149. *Седова С.А., Клеменик Ю.Б.* // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1980. № 12/5. С. 21.

150. *Nedjate H., Sabot J.-L., Bauer D.* // *Hydrometallurgy.* 1978. V. 3, N 3. P. 283.

151. *Cox J.A., Bhatnagar A.* // *Anal. Chem.* 1988. V. 60, N 10. P. 986.

152. *Добромыслова С.Н., Смелов В.С., Чубуков В.В.* // *Радиохимия.* 1977. Т. 19, № 2. С. 224.

153. *Смелов В.С., Чубуков В.В.* // *Радиохимия.* 1971. Т. 13, № 3. С. 449.

154. *Касимов Ф.Д., Скобелев Н.Ф., Николаев В.М.* // *Радиохимия.* 1984. Т. 26, № 3. С. 404.

155. *Danesi P.R., Cianetti C.* // *Separ. Sci. and Technol.* 1982. V. 17, N 7. P. 969.

156. *Ellender P.S., Harrison G., Lawson G.J.* // *Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'80. Liege, 1980.* V. 3. 80–115/1.

157. *Finston H.L., Inoue Y.A.* // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1967. V. 29, N 9. P. 2431.

158. *Вашман А.А., Пронин И.С., Брылкина Т.В.* // *Радиохимия.* 1980. Т. 22. С. 115.

159. *Binder Ch., Rosel B., Leopold D. et al.* // *Int. Conf. Nucl. and Radiochem. Lindsay. Oct. 8–12 1984. Abstr. Invit. Pap. Discuss. Pap. Posters. Frankfurt/M., 1984.* P. 74.

160. *Fujita H., Gosting L.J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1956. V. 78, N 6. P. 1099.

161. *Cussler E.L., Lightfoot E.N.* // *AIChE Journal.* 1963. V. 9, N 5. P. 702.

162. *Toor H.L.* // *AIChE Journal.* 1964. V. 10, N 4. P. 448.

163. *Kim H.* // *J. Phys. Chem.* 1966. V. 70, N 2. P. 562.

164. *Lao M., Kingsley J.P., Krishnamurthy R., Taylor R.* // *Chem. Eng. Comm.* 1989. V. 86. P. 73.

165. *Холпанов Л.П., Шкадов В.Я.* // *Гидродинамика и тепломассообмен с поверхностью раздела.* М.: Наука, 1990. С. 218.

166. *Krishna R., Lo C.Y. et al.* // *Chem. Eng. Sci.* 1985. V. 40, N 6. P. 893.

167. *Розен А.М., Крылов В.С.* // *Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов хим. производств. ПАХТ-85: Тез. докл. Всесоюз. конф. 11–13 июня 1985. Харьков, 1985.* Ч. 3. С. 129.

168. *Розен А.М., Крылов В.С.* // *Теор. основы хим. технол.* 1984. Т. 18, № 2. С. 155.

169. *Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А.* *Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов.* М.: Химия, 1986. 288 с.

170. *Тимашев С.Ф.* *Физикохимия мембранных процессов.* М.: Химия, 1988. 240 с.

171. *Yagodin G.A., Tarasov V.V.* // *Solv. Extr. and Ion Exch.* 1984. N 2. P. 1.

172. *Тимашев С.Ф.* // *Журн. физ. химии.* 1982. Т. 56, № 7. С. 1739.

173. *Roddy J.V., Coleman C.F., Arai S.* // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1971. V. 33, N 4. P. 1099.

174. *Kolarik Z., Grimm R.* // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1976. V. 38, N 9. P. 1721.

175. *Sato T., Ueda M.* // *Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'74. Lyon, 1974.* V. 1. P. 871.

176. *Cox M., Gray M., Hirons C.G., Miralles N.* // *Hydromet.: Res., Dev. and Plant. Pract. Proc. 3rd Int. Symp. Hydromet. 112th AIME Annu. Meet., Atlanta, 6–10 March, 1983.* Warrendale, 1982. P. 357.

177. *Danesi P., Chiarizia R., Soltelii A.* // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1976. V. 38, N 9. P. 1687.

178. *Danesi P., Chiarizia R., Sanad W.A.A.* // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1977. V. 39, N 3. P. 519.

179. *Chiarizia R., Danesi P.R.* // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* 1977. V. 39, № 3. P. 525.

180. *Клеменик Ю.Б., Навроцкая В.А., Помощникова Н.В.* // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1972. № 2. Вып. 1. С. 38.

181. *Клеменик Ю.Б., Навроцкая В.А., Помощникова Н.В.* // *Там же. Вып. 3. С. 32.*

182. *Danesi P.R., Cianetti C., Horwitz E.P., Diamond H.* // *Separ. Sci. and Technol.* 1982. V. 17, N 7. P. 961.

183. *Komasawa I., Otake T.* // *Ind. and Eng. Chem. Fundam.* 1983. V. 22, N 1. P. 122.

184. *Haraguchi K., Freiser H.* // *Anal. Chem.* 1983. V. 55, N 4. P. 656.

185. *Miyake Y., Takenoshita Y., Teramoto M.* // *J. Chem. Eng. Jap.* 1983. V. 16, N 3. P. 203.

186. *Haraguchi K., Freiser H.* // *Inorg. Chem.* 1983. V. 22, N 8. P. 1187.

187. *Grizo A., Poposka F., Trajcevska Z.* // *Гласн. хем. друш. Београд.* 1983. Т. 48, № 1/2. С. 137.

188. *Harada M., Mori M., Adachi M., Eguchi W.* // *J. Chem. Eng. Jap.* 1983. V. 16, N 3. P. 193.

189. *Paimin R., Cattrall R.W.* // *Austral. J. Chem.* 1982. V. 35, N 11. P. 2345.

190. *Sanad W., Flex H., Haggag A.* // *J. Radional. Chem.* 1982. V. 75, N 1/2. P. 121.

191. *Mailen J.C.* // *Separ. Sci. and Technol.* 1981. V. 16, N 10. P. 1373.

192. *Yagodin G.A., Tarasov V.V., Fomin V.V., Ivakhno S.Yu.* // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'77. Montreal, 1979. V. 1. P. 260.

193. *Danesi P.R., Chiarizia R.* // Ibid. P. 219.

194. *Akiba K., Freiser H.* // Anal. chim. acta. 1982. V. 136. P. 329.

195. *Inoue K., Amano H., Tomimoto Y., Yamamoto M.* // J. Chem. Eng. Jap. 1981. V. 14, N 2. P. 116.

196. *Ягодин Г.А., Ивахно С.Ю., Ким К.Б.* // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д.И. Менделеева. 1980. № 114. С. 15, 34.

197. *Nitsch W., Navazio L.* // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'80. Liege, 1980. V. 1. 220/1.

198. *Hornet D.E., Mailen J.C., Coggins J.R., Thiel S.W. et al.* // Ind. and Eng. Chem. Fundam. 1980. V. 19, N 3. P. 287.

199. *Szymanowski J.* // Zesz. nauk. Pozn. 1980. N 15. P. 139.

200. *Cox M., Hirons C.C., Flett D.S.* // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'80. Liege, 1980. V. 1. 118/1.

201. *Ajawin L.A., Perez de Ortiz E.S., Sawistowski H.* // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'80. Liege, 1980. V. 3. 112/1.

202. *Козлов В.А., Батракова Л.Х., Юсупов Б.А.* // Хим. и технол. редких цветных металлов и солей: Тез. докл. Всесоюз. конф. Фрунзе, 1986. С. 29.

203. *Islam M.F., Biswas R.K.* // Can. J. Chem. 1979. V. 57, N 23. P. 3011.

204. *Vandegrift G.F., Horwitz E.R.* // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1977. V. 39, N 8. P. 1425.

205. *Ягодин Г.А., Пичугин А.А., Арутюнян В.А., Тарасов В.В.* // 3 Всесоюз. конф. по химии урана: Тез. докл. М., 1985. С. 50.

206. *Тарасов В.В., Пичугин А.А., Ягодин Г.А.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269, № 6. С. 1398.

207. *Chapman T.W., Cavan R., Tunison M.E.* // AIChE Symp. Ser. 1975. V. 71, N 152. P. 128.

208. *Касимов Ф.Д., Николаев В.М., Касимова В.А., Скобелев Н.Ф.* // Препр. П-14 (280). НИИ атомн. реакт. Димитровград: 1976. 20 с.

209. *Седова С.А., Клетеник Ю.Б.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1976. № 12. Вып. 5. С. 73.

210. *Потапова А.И., Седова С.А., Марьева Н.Н., Клетеник Ю.Б.* Там же. С. 82.

211. *Whewell R.J., Hughes M.A., Hanson C.* // Adv. Extr. Met. 1977. Int. Symp. London, 1977. P. 21.

212. *Кизим Н.Ф., Давыдов Ю.П., Ларьков А.П.* // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по применению экстракции в технологии неорганических веществ. Апатиты, 1986. С. 129.

213. *Miyake Y., Takenoshita Y., Teramoto M.* // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'83. Denver, 1983. P. 301.

214. *Kuzim N.Ph., Davidov Yu.P., Larkov A.P.* // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'88. Moscow: Nauka, 1988. P. 47.

215. *Шмидт В.С., Шорохов Н.А., Никитин С.Д.* // Радиохимия. 1985. Т. 27. Вып. 4. С. 504–506.

216. *Komasa I., Otake T., Hattori I.* // J. Chem. Eng. Jap. 1983. V. 16, N 5. P. 384.

217. *Юртов Е.В., Тарасов В.В.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46, № 9. С. 2262.

218. *Николотова З.И., Карташова Н.А.* Справочник по экстракции / Под ред. А.М. Розена. Т. 1. Экстракция нейтральными органическими соединениями. М.: Атомиздат. 1976. 600 с.

219. *Межов Э.А.* Справочник по экстракции / Под ред. А.М. Розена. Т. 2. Экстракция аминами, солями аминов и четвертичных аммониевых оснований. М.: Атомиздат. 1977. 304 с.

220. *Мартынов Б.В.* Справочник по экстракции / Под ред. А.М. Розена Т. 3. Экстракция органическими кислотами и их солями. М.: Атомиздат. 1978. 368 с.

221. *Николотова З.И.* Экстракция нейтральными органическими соединениями. Активоиды. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1987. 280 с.

222. *Межов Э.А.* Экстракция аминами и четвертичными аммониевыми основаниями. Активоиды. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1987. 200 с.

223. *Мартынов Б.В.* Экстракция органическими кислотами и их солями. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1989. 272 с.

224. *Chiarizia R., Danesi P.R.* // Separ. Sci. and Technol. 1981. V. 16, N 9. P. 1181.

225. *Касимов Ф.Д., Скобелев Н.Ф.* // Радиохимия. 1984. Т. 26, № 5. С. 714–717.

226. *Касимов Ф.Д.* // Препр. № 21 (355). НИИ атомн. реакт. Димитровград, 1978. 10 с.

227. *Sepulveda J.E., Miller J.D.* // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'80. Liege, 1980. V. 1. 233/1–233/10.

228. *Железняк А.С., Левина К.С., Гальперина И.З.* Влияние скорости массопередачи на селективность процесса жидкостной экстракции. – Деп. в ВИНИТИ 29.04.76. № 1461-76 деп.

229. *Boyadzhiev L., Lazarova Z., Bezenshek E.* // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'83. Denver, 1983. P. 391–392.

230. *Boyadzhiev L.* // Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'88. Moscow: Nauka, 1988. V. 1. P. 56.

231. *Baird M.M., Rohatgi A., He Wuhai* // Chem. Eng. Res. and Des. 1988. V. 66, N 2. P. 121.

Новомосковский филиал МХТИ им. Д.И. Менделеева

Дата поступления
19.04.1991 г.

DYNAMIC SEPARATION OF SUBSTANCES UNDER LIQUID EXTRACTION

Kizim N.Ph.

Experimental data on the extraction substance separation based on the difference in extraction rates have been stated. Physico-chemical principals of the dynamic separation have been discussed. Major approaches to the mathematic modelling of the process have been presented and concrete models analyzed.

Bibliography includes 231 references.