

Проведенные нами исследования показали, что почти полное извлечение тантала октанолами достигается из значительно менее кислых ($< 3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) фторидно-сульфатных растворов по сравнению с ниобием. Последний начинает извлекаться при концентрации H_2SO_4 более 6 М. В тоже время такие металлы-примеси, как титан, железо, марганец в таких условиях не извлекаются. Указанные обстоятельства дают возможность разделять металлы и отделять их от сопутствующих примесей путем поддержания определенной кислотности в водном растворе. Октанол-2 обладает большей экстракционной способностью, чем октанол-1, что обусловлено, по-видимому, более высокой основностью его активной функциональной группы. Введение в систему фтороводородной кислоты сверх того, что необходимо для образования комплексов состава HMeF_6 , приводит к снижению извлечения металлов. Одной из причин этого явления может быть образование менее экстрагируемых полифункциональных фторметаллатных кислот, а также конкурентной экстракции самой фтороводородной кислоты. Емкость октанола-2 по металлам составляет приблизительно 340 г/л.

Использование смесей нейтральных экстрагентов иногда приводит к изменению распределения и разделения металлов за счет образования смешаннолигандных соединений. Была изучена экстракция смесями н-октанола с ТБФ, некоторыми фосфонатами с фосфиноксидами. Установлено, что природа экстрагента, добавленного к спирту, в значительной мере определяет условия и характер оптимального извлечения, разделения и очистки от примесей тантала и ниобия.

Наличие у октанолов благоприятного набора физико-химических свойств, сочетающегося с высокой экстракционной эффективностью и селективностью, выделяет их из ряда известных нейтральных кислородсодержащих реагентов и делает целесообразным для практического применения в индивидуальном виде или в смесях определенного состава с другими экстрагентами.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФИДА ЛИТИЯ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{LiPO}_3\text{-Li}_2\text{S}$

Зарецкая Г.Н.

Сахалинский Государственный университет,
Южно-Сахалинск

Одним из путей получения стекол с высокой ионной проводимостью является комбинация подвижного иона с противоионом с высокой поляризуемостью в стеклообразующем каркасе. Поэтому для получения твердых электролитов с высокой проводимостью нами были получены и исследованы стекла системы $\text{LiPO}_3\text{-Li}_2\text{S}$.

Стекла системы $\text{LiPO}_3\text{-Li}_2\text{S}$ ранее не исследовались. Область стеклообразования данной системы, определенная опытным путем, достигает 25 мол. %.

Увеличение содержания сульфида лития в стеклах данной системы приводит к росту электропроводности и снижению энергии активации (табл.1).

Таблица 1. Электрические свойства стекол системы $\text{LiPO}_3\text{-Li}_2\text{S}$

Содержание по синтезу, мол%		$\lg\sigma_{25}$	$-\lg\sigma_{100}$	Ес, эВ	$\alpha \times 10^{-4}$	σ , ($\text{см}^2/\text{сек}$) $\times \text{В}$
LiPO_3	Li_2S					
100	–	8,55	4,14	1,4	1,52	$1,78 \times 10^{-4}$
95	5	7,40	3,9	1,1	2,25	$2,1 \times 10^{-4}$
90	10	6,63	3,5	1,0	2,53	$4,54 \times 10^{-4}$
85	15	6,30	3,3	0,95	2,91	$6,1 \times 10^{-4}$
80	20	5,95	3,1	0,9	3,52	$7,8 \times 10^{-4}$
75	25	5,52	2,9	0,8	3,88	$1,1 \times 10^{-3}$

Увеличение электропроводности стекла с увеличением содержания сульфида лития можно объяснить структурными перестройками, происходящими в стекле. С увеличением соотношения $C_{\text{Li}}/C_{\text{P}}$ происходит разрыв длинных полифосфатных цепей, вплоть до образования орто- и пирофосфатов, что подтверждается данными хроматографического анализа (табл.2).

Таблица 2. Данные хроматографического анализа стеклообразного метафосфата лития и стекла состава $75\text{LiPO}_3\text{-}25\text{Li}_2\text{S}$

Состав стекла	Содержание фосфора ($\text{P}_i / \Sigma \text{P}_i$) $\times 100\%$							Р, общее содерж. весовые%	
	Пиро-	Три-мета	Три-поли-	Тетра-поли-	Цикл.	Тетра-мета	Орто-	По синтезу	По анализу
LiPO_3	-	-	9,2	11,1	79,5	-	-	36,05	37,75
$25\text{Li}_2\text{S} - 75\text{LiPO}_3$	7,1	-	19,1	13,4	58,3	-	2,3	30,59	30,60

Так как ион серы не намного больше по размеру иона кислорода ($R_{\text{S}^{2-}}=1,84\text{\AA}$; $R_{\text{O}^{2-}}=1,40\text{\AA}$), то можно

ожидать, что сера легко заменяет кислород в структуре стекла. Следовательно, наряду со структурными

группировками $\text{Li}^+ \text{O}^- \text{P} \equiv$ могут образовываться структурные единицы типа $\text{Li}^+ \text{S}^- \text{P} \equiv$. Замена кислорода на более поляризуемый ион серы должна приводить к увеличению подвижности иона лития. Результаты расчета подвижности иона лития в стеклах системы $\text{LiPO}_3 - \text{Li}_2\text{S}$ показали, что с увеличением содержания Li_2S подвижность ионов – носителей заряда увеличивается примерно на 2 порядка (таблица 1). Ион серы имеет более выраженную тенденцию образовывать ковалентные связи с фосфором. Это ведет к более слабому электростатическому взаимодействию с катионом щелочного металла. Следовательно, энергия диссоциации серосодержащих структурных единиц будет меньше энергии диссоциации кислородсодержащих структурных единиц, что приводит к увеличению числа носителей заряда.

Предложенная модель строения стекол системы $\text{LiPO}_3 - \text{Li}_2\text{S}$ подтверждается данными спектроскопических исследований и хроматографического анализа (таблица 2).

Введение сульфида лития в метафосфат сопровождается ослаблением интенсивности полосы 1270 см^{-1} , обусловленной колебаниями $\nu_{\text{as}} \text{PO}_2$ в метафосфатных цепях и свидетельствующей о наличии полифосфатных группировок. Одновременно с этим происходит усиление интенсивности полосы $1145 - 1150 \text{ см}^{-1}$, что указывает на появление в структуре стекла группировок типа P_2O_7 . Небольшое смещение полосы 900 см^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{POP}$) до 920 см^{-1} в стекле состава $25\text{Li}_2\text{S} - 75\text{LiPO}_3$ можно объяснить разрушением мостиковых кислородных связей при добавлении Li_2S , в результате чего длина метафосфатных цепей уменьшается. Полоса 740 см^{-1} , характеризующая цепочки с P-O-P связями, не испытывает смещения, но при увеличении

содержания сульфида лития интенсивность этой полосы уменьшается. Присутствие Li_2S в количестве 25 мол.% вызывает также появление групп PO_4 вместо P_2O_7 , на это указывает смещение полосы 1150 см^{-1} в низкочастотную, а полосы 900 см^{-1} в высокочастотную область спектра. При увеличении содержания Li_2S в спектрах появляются новые полосы поглощения с частотами 690 см^{-1} , 630 см^{-1} , 530 см^{-1} и $440 - 460 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которых увеличивается с повышением содержания сульфида лития. Полосы 630 см^{-1} и 530 см^{-1} , вероятно обусловлены наличием связей S-S, а в области $440 - 460 \text{ см}^{-1}$ связям P-S-P. Полоса поглощения в области $3500 - 3450 \text{ см}^{-1}$ в спектрах стеклообразного метафосфата лития и стекол системы $\text{LiPO}_3 - \text{Li}_2\text{S}$ очень слаба. Очевидно, количество структурно-связанной воды в литиевых стеклах незначительно и влиянием ее на физико-химические свойства можно пренебречь.

СТОХАСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ОСВЕТЛЕННОЙ ФАЗЫ СУСПЕНЗИИ

Лебедев А.Е.

Ярославский государственный
технический университет

Одной из актуальных проблем при проектировании оборудования в химической является разделение жидкости со значительным содержанием абразивных твердых частиц.

Рассматривается задача об ударном взаимодействии потока суспензии с наклонной неподвижной поверхностью. Расчетная схема представлена на рис.1

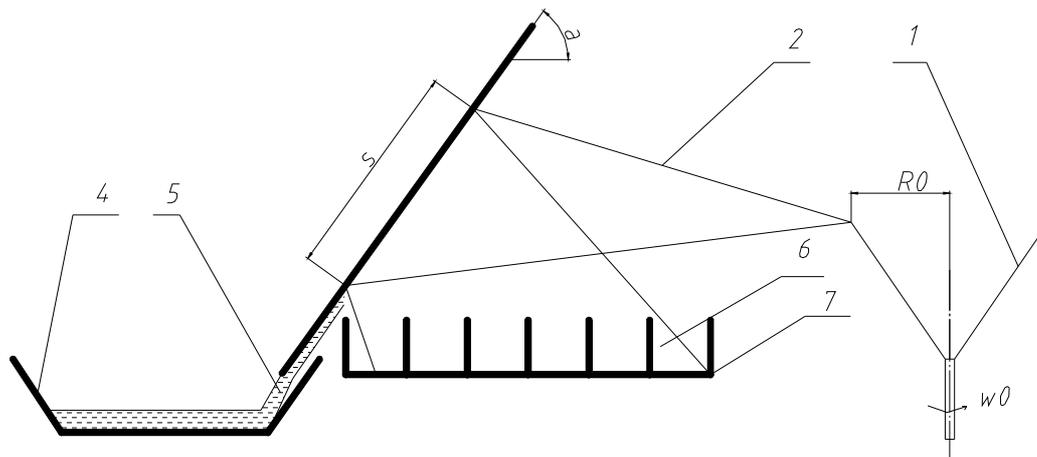


Рисунок 1. Расчетная схема

Конический распылитель 1 подает поток 2 на наклонный отбойник 3. После удара суспензии происходит ее разделение. Осветленная фаза 5, состоящая из жидкой фазы с увлекаемыми ею твердыми частицами, которые не смогли преодолеть поверхностного натяжения жидкого слоя и вырваться из ее потока. Сгущенная фаза 6, состоящая из отраженного потока наиболее крупных твердых частиц и капель жидкой фазы.

Наличие случайных факторов в процессе описанного ударного взаимодействия требуют вероятностного подхода к решению задачи.

Фазовое пространство для системы частиц потока суспензии определяется совокупностью одной компоненты скорости центра масс частицы и ее диаметра [1]. Распределение числа частиц осветленной фракции dN в элементе фазового объема экспоненциально зависит от стохастической энергии частицы E [2].