

## ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА–ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТ САМАРИЯ (ЕВРОПИЯ, ГАДОЛИНИЯ)–ОРГАНИЧЕСКИЙ РАЗБАВИТЕЛЬ

© 2022 г. С. В. Курдакова<sup>а</sup>, И. И. Бабаян<sup>а</sup>, Д. Ю. Григораш<sup>а</sup>,  
Н. А. Коваленко<sup>а,\*</sup>, И. А. Успенская<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

\*e-mail: Kovalenko@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 02.09.2021 г.  
После доработки 02.09.2021 г.  
Принята к публикации 14.09.2021 г.

Измерены вязкости растворов систем ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК)–ди-(2-этилгексил)фосфат самария (европия, гадолиния)–*n*-гептан (толуол, циклогексан, *n*-гексан), составляющих органическую фазу в процессах экстракции лантаноидов. Показано, что логарифмическая модель с избыточной частью вида Редлиха–Кистера позволяет описывать реологические свойства систем Д2ЭГФК–ди-(2-этилгексил)фосфат РЗЭ–органический разбавитель на основании данных о бинарных подсистемах Д2ЭГФК–органический разбавитель и вязкости жидкого ди-(2-этилгексил)фосфата РЗЭ.

**Ключевые слова:** вязкость, плотность, ди-(2-этилгексил)фосфат лантаноида, ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, растворитель, модель

**DOI:** 10.31857/S0044453722030153

Жидкофазная экстракция – один из эффективных методов для извлечения и разделения редкоземельных элементов (РЗЭ). Фосфорорганические соединения, в том числе и ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК), – перспективные экстрагенты лантаноидов [1]. При проведении экстракционных экспериментов Д2ЭГФК разбавляют растворителями различной природы для понижения вязкости образующейся органической фазы. При экстракционном извлечении лантаноидов таких систем органическая фаза состоит из Д2ЭГФК, разбавителя и ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ (LnA<sub>3</sub>) (Ln – лантаноид, А – кислотный остаток Д2ЭГФК) [2]. Для расчета технологических схем экстракционного разделения РЗЭ, а также проектирования промышленного оборудования необходимы данные о свойствах жидкой фазы, в том числе о плотности и вязкости растворов.

Плотности растворов, образованных ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой, ди-(2-этилгек-

сил)фосфатами лантаноидов и органическими разбавителями (*n*-гептаном, толуолом, *n*-гексаном, циклогексаном и *o*-ксилолом) и их бинарных подсистем детально исследованы ранее [3–5]. Вязкости бинарных систем Д2ЭГФК–разбавитель представлены в работах, приведенных в табл. 1.

**Таблица 1.** Литературные данные о вязкостях бинарных систем Д2ЭГФК–разбавитель

Разбавитель	Источ- ник	Диапазоны	
		<i>T</i> , °С ( <i>T</i> , К)	$\eta$ , мПа с
Керосин	[6]	30–60 (303.15–333.15)	0.56–21
	[7]	30–70 (303.15–343.15)	0.4–20
Толуол	[8]	30–45 (303.15–318.15)	0.46–187
	[9]	30 (303.15)	0.5–20
<i>n</i> -Гексан	[10]	30 (303.15)	0.3–20
Циклогексан	[10]	30 (303.15)	0.5–20
<i>o</i> -Ксилол	[8]	30–45 (303.15–318.15)	0.7–187
<i>n</i> -Гептан	[6]	30–60 (303.15–333.15)	0.28–21
	[10]	30 (303.15)	0.3–20
<i>n</i> -Додекан	[11]	25–70 (298.15–343.15)	0.7–1.6

**Таблица 2.** Основные характеристики используемых реактивов

Название	CAS	Производитель	Содержание основного компонента, мас. %
$C_{16}H_{35}PO_4$ , Ди-(2-этилгексил)-фосфорная кислота	298-07-7	Acros Organics	>97
$C_7H_8$ , Толуол	108-88-3	Компонент-Реактив	99.8
$C_6H_{12}$ , Циклогексан	110-82-7	Компонент-Реактив	99.8
$C_6H_{14}$ , <i>n</i> -Гексан	110-54-3	Scharlau	99.2
$C_7H_{16}$ , <i>n</i> -Гептан	142-82-5	Экос-1	99.4
$Sm(C_{16}H_{34}PO_4)_3$ ( $SmA_3$ , Ди-(2-этилгексил)фосфат самария)*	—	—	99.0
$Eu(C_{16}H_{34}PO_4)_3$ ( $EuA_3$ , Ди-(2-этилгексил)фосфат европия)*	—	—	99.0
$Gd(C_{16}H_{34}PO_4)_3$ ( $GdA_3$ , Ди-(2-этилгексил)фосфат гадолиния)*	—	—	99.0

\* Информация о синтезе и идентификации соединений приведена в работе [3]

Экспериментальные данные о вязкостях растворов с Д2ЭГФК опубликованы преимущественно при температурах выше 25°C (298.15 К) и значительно расходятся между собой. Например, при 303.15 К вязкости для чистой Д2ЭГФК варьируются от 19.29 [9, 10] до 186.29 мПа с [8]; причинами такого расхождения могут быть различное количество и природа примесей в использованных реактивах.

При описании вязкости бинарных систем с Д2ЭГФК в работе [8] используется полином Редлиха–Кистера в комбинации с правилами смешения. В работе [6] вязкости смеси Д2ЭГФК–разбавитель описаны уравнением Кендалла–Монро, температурная зависимость вязкости от состава – уравнением Риделя [7]. Помимо измерения вязкости, в ряде работ [6, 8] рассчитаны величины избыточной энергии активации вязкого течения из данных по вязкости. По величинам избыточной энергии авторами проведена оценка отклонения от идеального поведения исследуемых растворов. Данных о вязкости растворов тройных систем Д2ЭГФК– $LnA_3$ –разбавитель в литературе не обнаружено.

Цель настоящей работы – построение моделей, которые позволяют описывать и предсказывать реологические свойства систем, образованных ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой, ди-(2-этилгексил)фосфатами лантаноидов и органическими разбавителями. В работе получены недостающие экспериментальные данные о вязкости органических растворов и проведена параметризация модели для описания и предсказания вязкости в исследуемых системах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В табл. 2 приведены использованные в работе реагенты, их производитель и содержание основного компонента.

Дистиллированную воду получали на лабораторной дистилляционной установке марки ДЭ–4–02–“ЭМО”. Синтез, методы анализа и идентификация синтезированных образцов  $LnA_3$  подробно описаны в работе [3].

### Определение вязкостей растворов

Для исследований реологических свойств растворов использовали вискозиметры ВПЖ-2 (тип Пинкевича) с диаметрами капилляров 0.37, 0.56, 0.73 и 0.98 мм. Вискозиметр, заполненный исследуемым раствором, помещали в термостатируемый стакан с двойными стенками. Термостатирование ( $\pm 0.02$  К) стакана проводили с помощью жидкостного термостата Huber CC-K6. Для обеспечения термического равновесия вискозиметр выдерживали не менее 30 мин. После определения вязкости проводили измерение плотности органических растворов для последующего уточнения состава исследуемой смеси, поскольку за время термостатирования в вискозиметре состав исследуемого раствора мог измениться из-за испарения растворителя. Для уточнения состава использовали модель избыточных объемов исследованных систем [3].

Калибровку вискозиметров проводили по веществам со стандартизованной вязкостью (эталонные материалы ВНИИМ № 2302-02/2020 (РЭВ-2), № 2302-03/2020 (РЭВ-10), № 2302-04/2020 (РЭВ-20)). В исследуемом диапазоне температур (288–298 К) константу вискозиметра принимали не зависящей от температуры.

**Таблица 3.** Значения плотности и динамической вязкости растворов разбавитель (толуол, циклогексан, *n*-гептан, *n*-гексан)–Д2ЭГФК

<i>x</i> (Д2ЭГФК)	$\rho$ , г см <sup>-3</sup>	$\eta$ , мПа с	<i>x</i> (Д2ЭГФК)	$\rho$ , г см <sup>-3</sup>	$\eta$ , мПа с
Д2ЭГФК–толуол, $T = 298.15$ К			Д2ЭГФК– <i>n</i> -гептан, $T = 298.15$ К		
0.0000	0.8622	0.554	0.0000	0.6796	0.394
0.0668	0.8821	0.826	0.0730	0.7240	0.564
0.1110	0.8927	1.023	0.0779	0.7268	0.579
0.1626	0.9032	1.396	0.1716	0.7732	0.918
0.2176	0.9126	1.818	0.3024	0.8245	1.693
0.3072	0.9249	2.869	0.4672	0.8735	3.627
0.3352	0.9282	3.176	0.5648	0.8966	5.452
0.4405	0.9386	5.099	0.6464	0.9135	7.614
0.5415	0.9465	7.455	0.7420	0.9309	11.26
0.6476	0.9532	11.07	0.8479	0.9478	17.52
0.7642	0.9592	16.51	0.9489	0.9619	26.51
0.8667	0.9636	22.43	1.0000	0.9685	32.38
1.0000	0.9685	32.38	Д2ЭГФК– <i>n</i> -гексан, $T = 288.15$ К		
Д2ЭГФК–циклогексан, $T = 298.15$ К			0.0000	0.6641	0.324
0.0000	0.7739	0.904	0.1675	0.7723	0.824
0.0626	0.8061	1.253	0.3074	0.8328	1.924
0.1928	0.8544	2.460	0.3912	0.8610	2.972
0.2722	0.8759	3.441	0.4869	0.8878	4.817
0.3131	0.8854	4.154	0.5923	0.9123	7.989
0.4081	0.9042	6.015	0.6550	0.9248	10.99
0.5237	0.9225	8.960	0.7954	0.9489	21.56
0.6206	0.9350	12.25	0.8436	0.9561	27.03
0.8327	0.9561	22.30	0.8774	0.9609	31.54
0.9089	0.9621	26.83	1.0000	0.9765	52.35
1.0000	0.9685	32.38			

Динамическую вязкость рассчитывали по формуле:

$$\eta = \rho \nu, \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность исследуемого раствора,  $\nu$  – кинематическая вязкость.

Плотности исследуемых растворов измеряли при 25°C (298.15 К) с помощью плотномера ВИП-2МР со встроенным термостатом (ООО “Терм-экс”, точность поддержания температуры  $\pm 0.05$  К, абсолютная ошибка измерения плотности не превышала  $10^{-4}$  г/мл). Калибровку прибора проводили по воздуху, дистиллированной воде и эталонному материалу ВНИИМ 03.02.002-20/06 (РЭП-2). Плотность раствора вычисляли, регистрируя период резонансных колебаний по уравнению:  $\rho = At^2 + B$ , где  $t$  (мс) – период резонансных колебаний,  $\rho$  (г/мл) – плотность раствора,  $A$  и  $B$  – калибровочные константы.

Расширенная неопределенность величин плотности с учетом влияния вязкости на измеряемую величину не превышала  $2 \times 10^{-3}$  г/мл (доверительная вероятность 95%).

Стандартную неопределенность кинематической вязкости приняли равной 2.6%, поскольку относительная ошибка определения плотности для исследуемых растворов не превышала 0.04%, а относительная ошибка кинематической вязкости при определении стандартных веществ не превышала 2.6%.

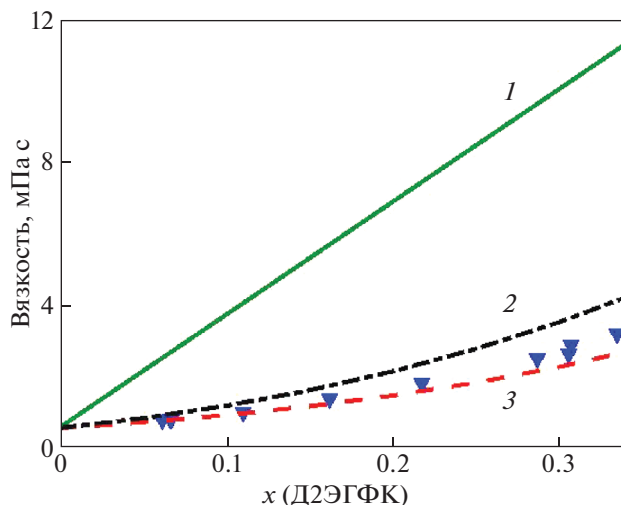
Экспериментально определенные вязкости и плотности бинарных растворов (Д2ЭГФК–разбавитель) приведены в табл. 3, трехкомпонентных систем (Д2ЭГФК–разбавитель– $\text{LnA}_3$ ) – в табл. 4. Данные получены при 298.15 К для растворов, в которых разбавителями выбраны толуол, циклогексан или *n*-гептан и при 288.15 К для систем с *n*-гексаном, ввиду его высокой летучести.

**Таблица 4.** Плотности и динамические вязкости растворов в системах LnA<sub>3</sub>–Д2ЭГФК–разбавитель

$x$ (LnA <sub>3</sub> )	$x$ (Д2ЭГФК)	$\rho$ , г/мл	$\eta$ , мПа с	$x$ (LnA <sub>3</sub> )	$x$ (Д2ЭГФК)	$\rho$ , г/мл	$\eta$ , мПа с
SmA <sub>3</sub> –Д2ЭГФК– <i>n</i> -гептан $T = 298.15$ К							
0.00188	0.0343	0.7066	0.481	0.00144	0.3207	0.8329	1.88
0.00317	0.0343	0.7102	0.482	0.00225	0.3153	0.8324	1.90
0.00054	0.0342	0.7028	0.465	0.00304	0.3140	0.8332	1.94
0.00000	0.0730	0.7240	0.564	0.00453	0.3167	0.8364	1.98
0.00117	0.0743	0.7277	0.576	0.00619	0.3177	0.8393	2.03
0.00320	0.0735	0.7323	0.602	0.01084	0.3151	0.8453	2.15
0.00553	0.0730	0.7379	0.633	0.01461	0.3205	0.8525	2.45
0.00000	0.1716	0.7732	0.918	0.00000	0.5651	0.8966	5.45
0.00261	0.1717	0.7786	0.968	0.00434	0.5641	0.9011	5.88
0.00516	0.1685	0.7824	1.05	0.01130	0.5540	0.9061	6.03
0.00815	0.1733	0.7904	1.09	0.01730	0.5518	0.9117	6.80
0.01087	0.1704	0.7944	1.10	0.03061	0.5395	0.9221	7.95
SmA <sub>3</sub> –Д2ЭГФК–толуол $T = 298.15$ К							
0.00000	0.0624	0.8810	0.798	0.00273	0.2990	0.9273	2.76
0.00093	0.0608	0.8825	0.814	0.00603	0.2970	0.9311	3.01
0.00286	0.0606	0.8865	0.836	0.01186	0.2948	0.9377	3.42
0.00493	0.0607	0.8907	0.851	0.01648	0.2934	0.9427	3.73
0.00000	0.3057	0.9247	2.65				
SmA <sub>3</sub> –Д2ЭГФК–циклогексан $T = 298.15$ К							
0.00000	0.0604	0.8052	1.26	0.00600	0.2786	0.8868	3.94
0.00096	0.0604	0.8078	1.26	0.00860	0.2670	0.8881	3.98
0.00280	0.0613	0.8131	1.29	0.01169	0.2802	0.8954	4.30
0.00000	0.2718	0.8759	3.44	0.01429	0.2706	0.8971	4.36
SmA <sub>3</sub> –Д2ЭГФК– <i>n</i> -гексан $T = 288.15$ К							
0.00076	0.0548	0.7080	0.499	0.00870	0.2927	0.8434	2.15
0.00316	0.2963	0.8347	1.98	0.01179	0.2867	0.8467	2.31
0.00609	0.2923	0.8386	2.08				
EuA <sub>3</sub> –Д2ЭГФК– <i>n</i> -гептан $T = 298.15$ К							
0.00000	0.0789	0.7272	0.588	0.00654	0.3331	0.8445	2.21
0.00136	0.0793	0.7308	0.595	0.01022	0.3302	0.8490	2.29
0.00346	0.0786	0.7357	0.609	0.01297	0.3290	0.8526	2.37
0.00614	0.0786	0.7422	0.651	0.01718	0.3328	0.8595	2.62
0.00331	0.3359	0.8406	2.11				
EuA <sub>3</sub> –Д2ЭГФК–толуол $T = 298.15$ К							
0.00000	0.0668	0.8821	0.832	0.00712	0.1549	0.9133	1.56

Таблица 4. Окончание

$x$ (LnA <sub>3</sub> )	$x$ (Д2ЭГФК)	$\rho$ , г/мл	$\eta$ , мПа с	$x$ (LnA <sub>3</sub> )	$x$ (Д2ЭГФК)	$\rho$ , г/мл	$\eta$ , мПа с
0.00097	0.0656	0.8838	0.843	0.00952	0.1608	0.9173	1.67
0.00288	0.0671	0.8882	0.856	0.00000	0.3075	0.9249	2.89
0.00532	0.0652	0.8925	0.893	0.00303	0.3189	0.9299	3.35
0.00000	0.1629	0.9032	1.41	0.00773	0.3061	0.9340	3.32
0.00233	0.1624	0.9070	1.45	0.01422	0.3020	0.9409	3.74
EuA <sub>3</sub> –Д2ЭГФК–циклогексан $T = 298.15$ К							
0.00000	0.07167	0.8103	1.25	0.00434	0.2812	0.8849	3.79
0.00099	0.0659	0.8103	1.25	0.00722	0.2794	0.8887	3.92
0.00262	0.06616	0.8147	1.29	0.01153	0.2778	0.8946	4.44
0.00433	0.06736	0.8196	1.47	0.01532	0.2819	0.9007	4.71
0.00000	0.31274	0.8854	3.90				
EuA <sub>3</sub> –Д2ЭГФК– <i>n</i> -гексан $T = 288.15$ К							
0.00000	0.0637	0.7117	0.500	0.00308	0.3075	0.8389	2.01
0.00094	0.0646	0.7153	0.502	0.00590	0.2890	0.8377	1.85
0.00288	0.0660	0.7225	0.525	0.01260	0.2980	0.8534	2.38
0.00492	0.0646	0.7280	0.551	0.01530	0.2950	0.8569	2.43
GdA <sub>3</sub> –Д2ЭГФК– <i>n</i> -гептан $T = 298.15$ К							
0.00000	0.0745	0.7248	0.565	0.00000	0.3332	0.8347	1.81
0.00109	0.0749	0.7278	0.578	0.00326	0.3221	0.8362	1.90
0.00336	0.0747	0.7335	0.585	0.00987	0.3125	0.8433	2.00
0.00548	0.0728	0.7378	0.618	0.01306	0.3106	0.8474	2.28
GdA <sub>3</sub> –Д2ЭГФК–толуол $T = 298.15$ К							
0.00000	0.0679	0.8824	0.822	0.00000	0.2872	0.9224	2.52
0.00096	0.0666	0.8841	0.860	0.00310	0.2919	0.9269	2.70
0.00284	0.0670	0.8881	0.864	0.00607	0.3074	0.9324	3.18
GdA <sub>3</sub> –Д2ЭГФК–циклогексан $T = 298.15$ К							
0.00000	0.0623	0.8061	1.25	0.00283	0.2824	0.8829	3.71
0.00084	0.0621	0.8083	1.33	0.00591	0.2993	0.8912	3.98
0.00259	0.0605	0.8122	1.37	0.00918	0.2876	0.8935	4.24
0.00447	0.0603	0.8171	1.44	0.01121	0.2787	0.8946	4.29
0.00000	0.2854	0.8792	3.54	0.01498	0.2735	0.8989	4.59
GdA <sub>3</sub> –Д2ЭГФК– <i>n</i> -гексан $T = 298.15$ К							
0.00107	0.0659	0.7165	0.498	0.00279	0.2911	0.8252	1.98
0.00269	0.0663	0.7217	0.514	0.00621	0.2944	0.8395	2.07
0.00508	0.0683	0.7301	0.536	0.00936	0.2945	0.8450	2.24
0.00000	0.2866	0.8321	1.75	0.01222	0.2866	0.8472	2.34



**Рис. 1.** Экспериментальные данные (символы) для системы Д2ЭГФК–толуол и расчеты по моделям (линии), включающим только “идеальное смешение”: 1 – линейная модель (3), 2 – уравнение Кендалла–Монро (4), 3 – логарифмическая модель (5).

### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Общий подход при описании вязкостных свойств смесей жидкостей состоит в выделении идеальной (*id*) и избыточной частей (*ex*):

$$\eta = \eta_{id} + \eta_{ex}. \quad (2)$$

В настоящей работе апробировали модели, включающие “идеальное смешение” с добавлением “избыточной части” в виде полинома Редлиха–Кистера.

При расчете  $\eta_{id}$  проверяли несколько моделей:

1) линейная модель

$$\eta_{id} = \sum x_i \eta_i; \quad (3)$$

2) уравнение Кендалла–Монро, используемое для неполярных и неассоциированных веществ; применительно к бинарным системам уравнение имеет следующий вид:

$$\eta^{1/3} = x_1 \eta_1^{1/3} + x_2 \eta_2^{1/3}; \quad (4)$$

3) логарифмическая модель

$$\ln \left( \frac{\eta}{\sum x_i M_i} \right) = \sum \left[ x_i \ln \left( \frac{\eta_i}{M_i} \right) \right]. \quad (5)$$

В приведенных выражениях  $\eta_i$ ,  $x_i$  и  $M_i$  – динамические вязкости, мольные доли и молярные массы чистых компонентов в растворе, соответственно.

Сначала описывали бинарные подсистемы Д2ЭГФК – растворитель, после чего переходили к тройным системам. Все расчеты проводили в среде MATLAB.

Параметры модели определяли методом наименьших квадратов, который заключался в минимизации суммы квадратов относительных отклонений между экспериментальными и рассчитанными с помощью модели величинами. В общем виде данную сумму можно представить в виде:

$$OF(\vec{l}, \vec{\eta}) = \sum \left( \frac{\bar{\eta}_{\text{exp}} - \bar{\eta}_{\text{calc}}(\vec{l})}{\bar{\eta}_{\text{exp}}} \right)^2, \quad (6)$$

где  $\vec{l}$  – вектор оптимизируемых параметров модели,  $\vec{\eta}$  – значения вязкости.

В дополнение к найденным параметрам рассчитывали их доверительные интервалы для 95%-й вероятности по следующим формулам:

$$J = \left( \frac{\partial OF(\vec{l}, \eta_i)}{\partial l_j} \right)_{\forall k \neq j \quad l_k = l_{k,0}}, \quad (7)$$

$$C_{ij} = (J^T J)^{-1}, \quad (8)$$

$$\Delta l_j = t_{0,05,v} \sqrt{C_{ij} s_R^2}, \quad (9)$$

где  $J$  – якобиан целевой функции,  $l_{j,0}$  – оптимизированные параметры модели,  $t_{0,05,v}$  – коэффициент Стьюдента для  $v$  степеней свободы и доверительной вероятности 95%,  $C_{ij}$  – элементы ковариационной матрицы,  $s_R^2$  – остаточная дисперсия.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе расчетной работы проводили моделирование бинарных систем Д2ЭГФК–разбавитель (*n*-гептан, *n*-гексан, толуол, циклогексан). На рис. 1 в качестве иллюстрации приведены результаты расчетов вязкости с использованием различных моделей ((3)–(5)) без “избыточной части” для системы Д2ЭГФК–толуол. Расчеты для всех исследуемых бинарных систем показали, что среди моделей “идеального смешения” (без добавления “избыточной части”) лучшим образом проявила себя логарифмическая модель (5). Поэтому для описания свойств исследуемых систем был выбран именно этот способ описания.

При добавлении “избыточной части” в форме полинома Редлиха–Кистера уравнение (5) принимает вид:

$$\eta = \exp \left( \sum \left[ x_i \ln \left( \frac{\eta_i}{M_i} \right) \right] + \ln \left( \sum x_i M_i \right) \right) + x_1 x_2 \sum_{i=1}^n a_i (x_2 - x_1)^{i-1}, \quad (10)$$

где  $x_1 x_2 \sum_{i=1}^n a_i (x_2 - x_1)^{i-1}$  – вклад избыточной составляющей бинарной подсистемы Д2ЭГФК–растворитель (толуол, циклогексан, *n*-гептан, *n*-

**Таблица 5.** Качество описания вязкости в бинарных системах Д2ЭГФК–разбавитель логарифмической моделью с избыточной частью вида Редлиха–Кистера (уравнение (10))

Разбавитель	$T, K$	$N$	ARD, %	MRD, %	Параметры		
					$a_1$	$a_2$	$a_3$
<i>n</i> -Гептан	298.15	16	1.8	5.2	$-0.55 \pm 0.3$	$0.55 \pm 0.5$	–
Толуол		15	1.7	5.0	$5.8 \pm 0.6$	$-12.2 \pm 2$	$7.1 \pm 2$
Циклогексан		12	2.1	4.7	$7.1 \pm 1$	$-13.7 \pm 4$	$6.8 \pm 4$
<i>n</i> -Гексан	288.15	12	5.7	8.2	–	–	–

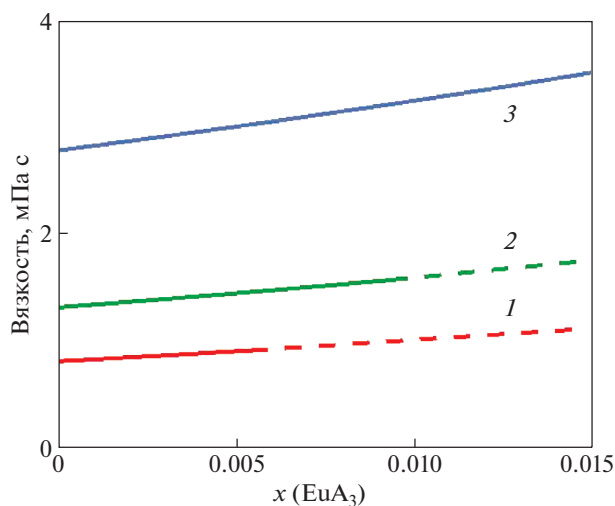
Обозначения: MRD – максимальное относительное отклонение, ARD – среднее относительное отклонение;  $N$  – количество точек.

**Таблица 6.** Оптимизированные параметры и отклонения расчетов от экспериментальных данных по вязкости в исследуемых системах

$T, K$	$\text{LnA}_3$	Различные параметры			Одинаковый параметр		
		$\eta_{\text{LnA}_3}, \text{ мПа с}$	ARD, %	MRD, %	$\eta_{\text{LnA}_3}, \text{ мПа с}$	ARD, %	MRD, %
298.15	$\text{SmA}_3$	$(3.4 \pm 4) \times 10^6$	2.2	7.6	$(4.9 \pm 4) \times 10^6$	2.2	7.1
	$\text{EuA}_3$	$(1.2 \pm 2) \times 10^7$	3.0	7.1		3.0	7.4
	$\text{GdA}_3$	$(3.5 \pm 8) \times 10^6$	2.6	5.9		2.6	6.3
288.15	$\text{SmA}_3$	$(6 \pm 29) \times 10^8$	2.6	5.5	$(2.1 \pm 5) \times 10^7$	3.1	5.5
	$\text{EuA}_3$	$(5 \pm 17) \times 10^7$	1.4	4.8		2.2	7.0
	$\text{GdA}_3$	$(3 \pm 11) \times 10^8$	3.4	7.7		3.4	6.7

Примечание. При 298.15 К в расчетах участвовали системы Д2ЭГФК– $\text{LnA}_3$ –*n*-гептан (толуол, циклогексан), при 288.15 К–Д2ЭГФК– $\text{LnA}_3$ –*n*-гексан; MRD – максимальное относительное отклонение, ARD – среднее относительное отклонение.

гексан). Вклады бинарных подсистем Д2ЭГФК– $\text{LnA}_3$  и растворитель– $\text{LnA}_3$  принимали равными нулю. Учет избыточной вязкости (уравнение (10))

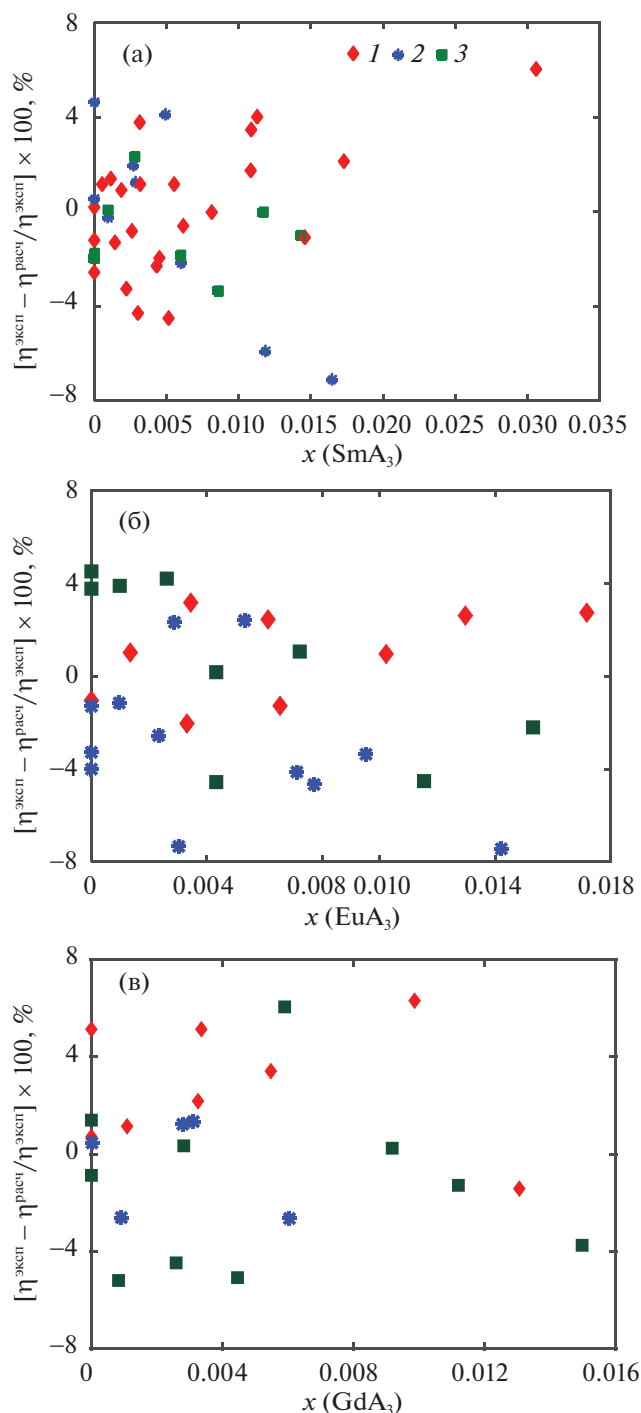


**Рис. 2.** Значения вязкости, рассчитанные по логарифмической модели с избыточной частью вида Редлиха–Кистера (уравнение (10)), в зависимости от состава на примере системы Д2ЭГФК– $\text{EuA}_3$ –толуол;  $x(\text{Д2ЭГФК}) : x(\text{толуол}) = 0.072$  (1), 0.189 (2) и 0.443 (3). Пунктир – экстраполяция.

значительно улучшал описание логарифмической моделью систем Д2ЭГФК–толуол (циклогексан) и оказывал незначительное влияние на отклонения рассчитанных от экспериментальных значений вязкости для бинарных растворов Д2ЭГФК–*n*-гексан (гептан). Результаты описания бинарных систем Д2ЭГФК–разбавитель логарифмической моделью с учетом избыточной части (уравнение (10)) представлены в табл. 5.

На основании изложенного выше моделирование экспериментально полученных вязкостей растворов, содержащих Д2ЭГФК, разбавитель и  $\text{LnA}_3$  проводили с использованием логарифмической модели и избыточной части вида Редлиха–Кистера. Анализ экспериментальных данных показал, что прослеживается закономерное увеличение вязкости растворов при добавлении ди-(2-этилгексил)фосфата РЗЭ в раствор системы Д2ЭГФК–разбавитель, поэтому при добавлении третьего компонента в формулу (10) необходимо вводить величину вязкости жидкого ди-(2-этилгексил)фосфата РЗЭ. Поскольку данное агрегатное состояние комплекса при заданных условиях – гипотетическое, значение вязкости  $\text{LnA}_3$  служило оптимизируемым параметром модели.

Необходимо отметить, что в работе проводили два варианта расчетов. В первом подходе пара-



**Рис. 3.** Отклонение рассчитанных значений вязкости от экспериментальных данных для систем Д2ЭГФК–LnA<sub>3</sub>–разбавитель (1 – *n*-гептан, 2 – толуол, 3 – циклогексан) при 298.15 К; LnA<sub>3</sub>: а – SmA<sub>3</sub>, б – EuA<sub>3</sub>, в – GdA<sub>3</sub>.

метры ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ принимали не зависящими от разбавителя, но зависящими от температуры и разными для каждого комплекса; во втором случае проверяли прибли-

жение, при котором вязкости жидких комплексов с разными РЗЭ были бы одинаковыми. Полученные значения вязкости комплексов приведены в табл. 6.

Анализ полученных данных приводит к выводу, что использование единого значения вязкости для жидких ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ позволяет получить корректное описание вязкости тройных растворов Д2ЭГФК–разбавитель–ди-(2-этилгексил)фосфат РЗЭ. При использовании такого подхода при 298.15 К параметр становится статистически значимым. По-видимому, для получения статистически значимого параметра при 288.15 К необходимо расширить выборку используемых для оптимизации систем.

Наличие больших доверительных интервалов для полученных параметров дает основание предположить, что величины вязкости жидких комплексов можно зафиксировать, приравняв единице, чтобы пренебречь вкладом ди-(2-этилгексил)фосфата в вязкость раствора (уравнение (10)). Однако при таком расчете отклонения от экспериментальных значений увеличиваются с повышением концентрации комплекса, достигая 25%; т.е. при оптимизации вязкости растворов трехкомпонентных исследуемых систем необходимо учитывать величину вязкости жидкого комплекса.

Зависимости вязкости растворов от состава, рассчитанные по выбранной модели (уравнение (10)) с параметром комплекса, единым для всех ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ, на примере системы Д2ЭГФК–EuA<sub>3</sub>–толуол показаны на рис. 2.

Ошибки расчетов вязкостей растворов Д2ЭГФК–LnA<sub>3</sub>–*n*-гептан (толуол, циклогексан) по логарифмической модели (уравнение (10)) с параметром комплекса, единым для всех ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ, приведены на рис. 3. Видно, что предложенные параметры модели позволяют прогнозировать вязкость растворов в системах Д2ЭГФК–LnA<sub>3</sub>–разбавитель (Ln – самарий, европий, гадолиния разбавитель – *n*-гептан, толуол, циклогексан, *n*-гексан) с точностью ~4%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вязкости растворов систем Д2ЭГФК–ди-(2-этилгексил)фосфат самария (европия, гадолиния)–*n*-гептан (толуол, циклогексан, *n*-гексан) измерены с помощью вискозиметров ВПЖ–2 при 298.15 (для *n*-гептана, толуола, циклогексана) и 288.15 К (для *n*-гексана). Из полученных данных рассчитан набор параметров моделей, позволяющих описывать вязкостные свойства систем Д2ЭГФК–ди-(2-этилгексил)фосфат самария (европия, гадолиния) – *n*-гептан (толуол, циклогексан, *n*-гексан).



Показано, что логарифмическая модель вязкости с избыточной частью вида Редлиха–Кистера лучше подходит для описания реологических свойств растворов Д2ЭГФК–ди-(2-этилгексил)фосфат РЗЭ–органический разбавитель, чем широко используемая в литературе для бинарных подсистем линейная модель. При этом полученные в работе модели с параметрами, взятыми из описания бинарных систем, обладают прогнозирующей способностью. Зависимости вязкости от состава в системах Д2ЭГФК–ди-(2-этилгексил)фосфат РЗЭ–органический разбавитель могут быть оценены на основании информации о бинарных подсистемах Д2ЭГФК–органический разбавитель и вязкости жидкого ди-(2-этилгексил)фосфата РЗЭ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70269, а также частично – в рамках темы “Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение” (номер ЦИТИС – 121031300039-1).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xie F., Zhang T.A., Dreisinger D. // Minerals Engineering. 2014. № 56. P. 10.
2. Harada, T., Smutz M., Bautista R. // J. Chem. Eng. Data. 1972. № 2. P. 203.
3. Babayan I.I., Kurdakova S.V., Kovalenko N.A., et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. № 1. P. 84.
4. Kurdakova S.V., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2016. V. 71. P. 147.
5. Grigorash D.Yu., Kurdakova S.V., Kovalenko N.A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2021. 1066608. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106608>
6. Srirachat W., Wannachod T., Pancharoen U. et al. // Fluid Phase Equilib. 2017. V. 434. P. 117.
7. Koekemoer L.R., Badenhorst M.J.G., Everson R.C. // J. Chem. Eng. Data 2005. V. 50. № 2. P. 587.
8. Swain N., Singh S.K., Panda D. et al. // J. Mol. Liq. 2001. V. 94. № 3. P. 233.
9. Dalai B., Dash S.K., Singh S.K. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2016. V. 93. P. 143.
10. Dalai B.B., Dash S.K., Singh S.K. et al. // Biointerface Research in Applied Chemistry. 2020. № 10. P. 5323.
11. Rout A., Mishra S., Ramanathan N. // J. Mol. Liq. 2020. V. 313. № 1. P. 113498.