

Член-корреспондент АН СССР В. В. ФОМИН, Т. И. РУДЕНКО

ЭКСТРАКЦИЯ ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БЕНЗОЛОМ

Исследование кинетики экстракции представляет существенный практический и теоретический интерес (скорость определяет производительность аппарата, а кинетические исследования позволяют установить механизм процесса).

Экстракция часто сопровождается химическими реакциями, что приводит к зависимости коэффициента распределения от концентрации компонентов ⁽¹⁾ и осложняет определение коэффициентов массопередачи. Последние в диффузионной области определяются из уравнения

$$j = -\frac{v_1}{S} \frac{dC_1}{dt} = K_1(C_1 - C_1^*), \quad (1)$$

где j — поток экстрагируемого соединения, v_1 — объем отдающей фазы, S — поверхность раздела фаз, K_1 — коэффициент массопередачи, отнесенный к отдающей фазе, C_1 — концентрация в этой фазе в момент времени t , C_1^* — концентрация в отдающей фазе, равновесная с концентрацией в принимающей фазе ⁽²⁾.

Аналогичное уравнение может быть записано для принимающей фазы. При этом предполагается, что движущая сила процесса равна разности концентраций, что, по-видимому, справедливо в области, в которой константа равновесия протекающих реакций может быть выражена через концентрации. Значение C_1^* в любой момент можно найти из графической или аналитической зависимости коэффициента распределения экстрагируемого соединения от концентрации компонентов. В соответствии с этим уравнение (1) интегрируется графически или аналитически. Таким образом может быть установлено, зависит ли коэффициент массопередачи от концентрации (времени). Подобный метод был использован, например, при экстракции нитратов некоторых металлов бутанолом ⁽³⁾ и было найдено, что коэффициент массопередачи постоянная величина, хотя коэффициент распределения — переменная. Однако в литературе отмечается, что при переменном коэффициенте распределения коэффициенты массопередачи часто бывают переменными величинами ⁽⁴⁾.

Нами исследована скорость массопередачи пропионовой кислоты из водного раствора в бензол и определен коэффициент массопередачи, отнесенный к водной фазе. Установлено, по нашим и опубликованным данным, что коэффициент распределения кислоты в рассматриваемой системе

$$q = q_0 + K C_b = 0,067 + 0,57 C_b, \quad (2)$$

где C_b — аналитическая концентрация кислоты в водной фазе. Это уравнение справедливо при равновесной концентрации кислоты в водной фазе до 1 мол/л *. В соответствии с уравнением (2) концентрация кислоты в органической фазе $C_o = q_0 C_b + K C_b^2$, поэтому $C_b^* = -q_0 + \sqrt{q_0^2 + 4 K C_o} / 2 K$. В случае равных объемов фаз $C_o = C_b^0 - C_b$, где C_b^0 — исходная концентрация кислоты в водной фазе.

* При исходной концентрации кислоты в бензоле $C_o^0 = 1,66$ мол/л, равновесные, найденные экспериментально, $C_{bp} = 1,02$; $C_{op}^0 = 0,61$, вычисленные по уравнению (2): 1,01 и 0,65 мол/л. При $C_b^0 = 1,15$ мол/л, экспериментальные значения равновесных концентраций $C_{bp} = 0,77$, $C_{op} = 0,38$, вычисленные 0,78 и 0,38.

Положив, что $q_0^2 + 4\bar{K}C_0 = y^2$ после подстановки y в уравнение (1) получим:

$$y \frac{dy}{dt} = -K''_B(y^2 + 2y - b), \quad (3)$$

где $K''_B = K_B S / 2v_B$, $b = 4\bar{K}C_B + 2q_0 + q_0^2$. Из уравнения (3)

$$y_1 \ln(y - y_1) - y_2 \ln(y - y_2) = -K''_B(y_1 - y_2) + R. \quad (4)$$

Здесь R — постоянная интегрирования, y_1 и y_2 — корни уравнения

$$y^2 + 2y - b = 0. \quad (5)$$

Приняв, что при $t = t'$, $C_B = C'_B$ и $y = y' = \sqrt{q_0^2 + 4\bar{K}(C_B^0 - C)}$ имеем:

$$y_1 \lg \frac{y - y_1}{y' - y_1} - y_2 \lg \frac{y - y_2}{y' - y_2} = -K'''_B(t - t'), \quad (6)$$

где $K'''_B = \frac{K''_B(y_1 - y_2)}{4,606}$. Так как уравнение (5) соответствует равновесию, то один из корней, например, $y_1 = y_p = \sqrt{q_0^2 + 4\bar{K}C_{ор}}$, где $C_{ор}$ — равновесная концентрация в органической фазе.

В табл. 1 приведены результаты одного из опытов. Опыты производились в цилиндрическом сосуде с «рубашкой» через которую пропускалась вода из термостата (25°), фазы размешивались дисковой мешалкой

Таблица 1

Массопередача пропионовой кислоты из воды в бензол, $C_B^0 = 1,15$ мол/л. $y_1 = y_p = 0,92$; $y_2 = -3,00$, $b = 2,76$

Время, мин.	C_B	$C_B^0 - C_B$	C_0	y	$t' = 0$	$t' = 30$ мин.	$t' = 45$ мин.
5	1,09 *	0,06	0,06	0,38	(13,0)	9,0	7,6
10	1,06	0,09	0,09 *	0,46	(10,7)	7,2	7,6
15	1,04 *	0,11	0,11	0,51	9,3	7,4	7,7
30	0,98	0,17	0,17	0,63	5,7	*	8,0
45	0,93	0,22	0,22	0,71	8,3	8,0	*
60	0,88	0,27	0,26	0,77	9,3	10,4	(12,6)
				(0,79) **	8,4 **	8,5 **	8,9 **
75	0,86	0,29	0,29	0,82	9,0	9,4	10,1
90	0,84	0,31	0,31	0,84	8,6	8,7	9,0
105	0,82	0,33	0,35	0,90	9,3	9,7	10,1
				(0,87) **	(13,3) **	(15,3) **	(17,1) **
Среднее ***				8,8 ± 0,4	8,7 ± 0,8	8,6 ± 0,9	

* Найдены из условия $C_B^0 = C_B = C_0$ по анализу другой фазы.

** При вычислении вместо $C_B^0 - C_B$ взяты экспериментальные значения C_0 .

*** Среднее вычислено без значений, приведенных в скобках.

(240 об/мин) при постоянной поверхности раздела фаз. Коэффициенты массопередачи вычислялись из уравнения (6), полагая, что при $t' = 0$, $t' = 30$ и $t' = 45$ мин. C_B равно 1,15, 0,98 и 0,93 мол/л. Средние значения K_B' вычислены с надежностью 0,95.

Из данных табл. 1 следует, что K_B' , а следовательно, и K_B в условиях опыта практически постоянные величины, хотя массопередача сопровождается дегидратацией кислоты и ее димеризацией в органической фазе. Зная K_B' , v_B и S , можно найти K_B .

Из условия $K_0 / K_B = (C_B - C_B^*) / (C_0^* + C_0)$, где K_0 коэффициент массопередачи, отнесенный к органической фазе. Вычислив C_B и C_0^* из экспери-

ментальных значений C_v и C_o по уравнению (2), находим, что отношение K_o / K_v равно 1,15, 1,14, 1,13, 1,06, 1,08, 1,00, 1,07, 1,00, среднее 1,07. Следовательно, коэффициент массопередачи, отнесенный к органической фазе, также является постоянной величиной.

Из приведенных данных следует, что $\lg \frac{C_v - C_{вр}}{C_v^0 - C_{вр}}$ не является ли-

нейной функцией времени и при малых значениях t убывает быстрее, чем при больших. Аналогичные результаты были получены и при других значениях C_v^0 . В ряде работ подобное явление рассматривается как признак возникновения самопроизвольной поверхностной конвекции (с. п. к.) (⁵, ⁶). В данном случае, как это следует из уравнения (4), наблюдаемое изменение скорости обусловлено изменением коэффициента распределения при постоянном коэффициенте массопередачи. Таким образом, изменение скорости массопередачи при концентрации, большей некоторого «критического» значения, не всегда является признаком с. п. к. В системе с переменным коэффициентом распределения необходимо надежное доказательство, что наблюдаемый эффект не вызывается изменением коэффициента распределения, а возможно, и соответствующим изменением коэффициента массопередачи без с. п. к.

Для определения режима, в котором протекает массопередача, необходимо исследование зависимости скорости от величины поверхности раздела фаз и интенсивности перемешивания, что будет рассмотрено в следующем сообщении.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР
Москва

Поступило
4 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Фомин, Химия экстракционных процессов, 1960. ² В. В. Каферов, Основы массопередачи, М., 1962. ³ N. J. McManamey, Chem. Eng. Sci., **15**, 3/4, 210 (1961). ⁴ З. Зюлковский, Жидкостная экстракция в химической промышленности, Л., 1963, стр. 67. ⁵ D. R. Olander, Nucl. Sci. Eng., **15**, 4, 354 (1963). ⁶ Г. Т. Фруман, М. В. Островский, А. А. Абрамзон, Сборн. Жидкостная экстракция, 1969, стр. 131.