

М. А. АЛЬТШУЛЕР, С. И. ГОРБЕНКО,  
член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН

### О ВЛИЯНИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА КИНЕТИКУ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ

Процессы экстрагирования нашли широкое распространение в гидрометаллургии, нефтехимии, фармацевтике и других отраслях практики. Кинетика этих процессов удовлетворительно описывается уравнениями, основанными на представлениях о диффузионном механизме извлечения<sup>(1, 2)</sup>.

В последнее время особый интерес привлекают процессы сорбционного выщелачивания, в которых выщелачивание совмещено с одновременно протекающим поглощением или химическим превращением извлекаемых веществ<sup>(3, 4)</sup>. Такое ведение процесса ускоряет стадию выщелачивания за счет поддержания концентрации извлекаемого вещества в растворителе на низком уровне. Практический опыт в этой области указывает на высокую эффективность процесса<sup>(4)</sup>. Однако только анализ кинетики таких процессов позволит выявить наиболее выгодные условия их проведения. Представляет интерес определение максимальной концентрации извлекаемого вещества в растворителе, времени достижения этой концентрации и времени, в течение которого концентрация извлекаемого вещества в растворителе не будет падать ниже определенного уровня. Результаты такого рассмотрения могут оказаться полезными при решении определенных задач нефтехимии и фармацевтики, в частности, при разработке препаратов пролонгированного действия<sup>(5-8)</sup>.

Ниже рассмотрена одна из задач такого типа, в которой анализируется кинетика экстрагирования из сферических гранул с учетом «поглощения» извлекаемого вещества по реакции первого порядка. При этом процесс экстрагирования рассматривается в квазистационарном приближении<sup>(2)</sup>.

Диффузионный поток извлекаемого вещества от поверхности гранул в единицу объема растворителя

$$j = k_s(c_n - c), \quad (1)$$

где  $k_s = 3RD_s/r_0^2(R-r_0)\gamma$  — эффективный коэффициент массопереноса через оболочки гранул,  $R$  и  $r_0$  — внешний и внутренний радиусы гранул,  $D_s$  — эффективный коэффициент диффузии,  $\gamma$  — отношение объема растворителя к объему гранул,  $c_n$  и  $c$  — концентрации извлекаемого вещества в жидкой фазе ядра и в растворителе.

Растворение твердого содержимого ядра гранулы и его извлечение растворителем подчиняется уравнению

$$dP_n/d\tau = -\gamma K_s(1-C), \quad (2)$$

а текущая концентрация извлекаемого вещества в растворителе определяется из

$$dC/d\tau = K_s(1-C) - KC; \quad (3)$$

здесь  $C = c/c_s$ ,  $C_m = c_m/c_s$ ,  $P_n = \rho_n/c_s$ ,  $P = \rho/c_s$ ,  $\tau = (k+k_s)t$ ,  $K = k/(k+k_s)$ ,  $K_s = k_s/(k+k_s)$  — безразмерные переменные,  $c_s$  и  $c_m$  — концентрация насыщенного раствора и начальная концентрация в растворителе извлекаемого вещества,  $\rho_n$  и  $\rho$  — средняя плотность в ядре гранулы и плотность твердой фазы извлекаемого вещества,  $k$  — константа скорости реакции «поглощения» извлекаемого вещества,  $t$  — время.

Интегрируя уравнение (3), получим зависимость

$$C(\tau) = C_m e^{-\tau} + K_3(1 - e^{-\tau}). \quad (4)$$

Интегрирование уравнения (2) дает выражение, из которого можно найти безразмерное время  $\tau_p$  исчезновения твердой фазы в ядрах гранул

$$(P-1)/\gamma K_3 = K\tau_p + (K_3 - C_m)(1 - e^{-\tau_p}). \quad (5)$$

Рис. 1 иллюстрирует влияние условий массообмена на величину  $\tau_p$ . При фиксированных значениях  $k$  или  $k_3$  для нахождения физического

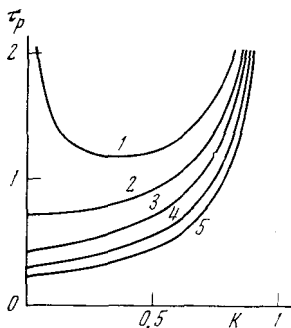


Рис. 1

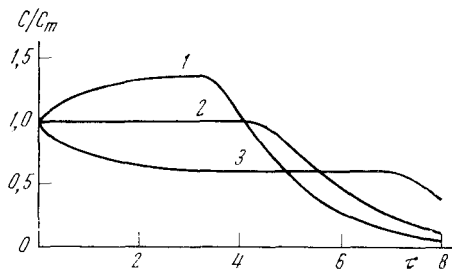


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость времени исчезновения твердой фазы  $\tau_p$  от относительной константы скорости реакции  $K$  при  $\gamma=20$ ,  $P=5$  и различных значениях начальной концентрации  $C_m$ : 1 - 0,8; 2 - 0,6; 3 - 0,4; 4 - 0,2; 5 - 0

Рис. 2. Зависимость  $C/C_m$  для гранул с твердым содержимым от времени  $\tau$  при  $\gamma=20$ ,  $P=5$ ,  $C_m=0,05$  и различных значениях  $K_3$ : 1 - 0,07; 2 - 0,05; 3 - 0,03

времени растворения  $t_p$  удобно пользоваться выражениями  $t_p = K\tau_p/k$  и  $t_p = K_3\tau_p/k_3$ . При этом видно, что время растворения уменьшается при росте  $k_3$  значительно быстрее, чем при росте  $k$ .

На рис. 2 представлены закономерности экстракции твердых веществ. При  $K_3 > C_m$  концентрация извлекаемого вещества в растворителе нарастает во времени и проходит через максимум. При  $K_3 = C_m$  концентрация извлекаемого вещества остается на начальном уровне до момента  $\tau_p$  и затем падает. При  $K_3 < C_m$  концентрация все время падает.

Если к началу извлечения концентрация извлекаемого вещества в ядрах  $c_0 \leq c_s$ , то вместо уравнений (2), (3) будем иметь

$$dC_n/d\tau = -\gamma K_3(C_n - C), \quad (6)$$

$$dC/d\tau = K_3(C_n - C) - KC, \quad (7)$$

где  $C_n = c_n/c_s$ ,  $C_0 = c_0/c_s$ .

Решением этой нормальной системы линейных дифференциальных уравнений первого порядка является:

$$C(\tau) = \frac{K_3(C_0 - A)}{1 - s_1} e^{-s_1\tau} + \frac{K_3 A e^{-s_2\tau}}{1 - s_2}, \quad (8)$$

$$C_n(\tau) = (C_0 - A) e^{-s_1\tau} + A e^{-s_2\tau}, \quad (9)$$

где

$$s_{1,2} = 1/2 \{ 1 + \gamma K_3 \pm \sqrt{(1 - \gamma K_3)^2 + 4\gamma K_3^2} \},$$

$$A = \frac{\gamma K_3}{s_1 - s_2} \left( C_m - \frac{K_3}{1 - s_1} C_0 \right).$$

Из уравнения (7) следует, что кривая  $C(\tau)$  имеет максимум, если

$$K_a > C_m / C_0. \quad (10)$$

Время достижения максимума  $\tau_{\max}$  можно найти дифференцированием выражения (8)

$$\tau_{\max} = \frac{1}{s_1 - s_2} \ln \left( \frac{1 - s_2}{s_1 - 1} \frac{s_1}{s_2} \frac{C_0 - A}{A} \right). \quad (11)$$

Максимальное значение концентрации извлекаемого вещества в растворителе можно определить из выражения (8), используя найденные по формуле (11) значения  $\tau_{\max}$ .

Рис. 3 иллюстрирует закономерности экстракции жидких веществ. При выполнении условия (10) кривые концентрации имеют максимум. Если условие (10) не выполняется, то концентрация монотонно убывает со временем.

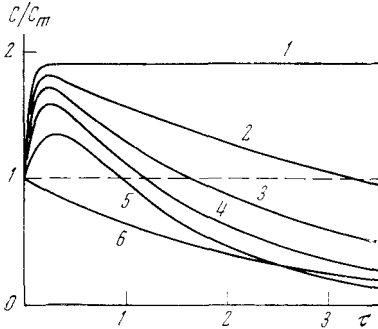


Рис. 3

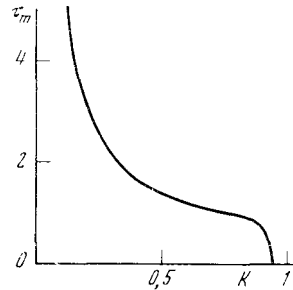


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $C/C_m$  для гранул с растворами веществ от  $\tau$  при  $\gamma=20$ ,  $P=5$ ,  $C_m=0,05$  и различных значениях  $K$ : 1 - 0; 2 - 0,2; 3 - 0,4; 4 - 0,6; 5 - 0,8; 6 - 0,97

Рис. 4. Зависимость времени  $\tau_m$ , в течение которого концентрация превышает начальный уровень, от величины  $K$  при  $\gamma=20$ ,  $C_0=1$  и  $C_m=0,05$

На рис. 4 показано влияние параметра  $K$  на безразмерное время  $\tau_m$ , в течение которого концентрация извлекаемого вещества в растворителе не падает ниже начального уровня. Как и раньше, для нахождения физических значений  $t_m$  этого времени используем формулы  $t_m = K\tau_m/k$  и  $t_m = K_a\tau_m/k_a$ . При фиксированном  $k_a$  время  $t_m$  уменьшается с ростом  $k$ . При фиксированном  $k$  кривая зависимости  $t$  от  $K$  имеет максимум при  $K \approx 0,81$  для данных значений  $C_0$ ,  $C_m$  и  $\gamma$ .

Обсуждение приведенных здесь данных позволяет сделать определенные практические выводы. При сорбционном выщелачивании обычно заданной является величина  $k_a$ , определяемая свойствами породы-носителя извлекаемого вещества. Извлечение следует вести в присутствии поглотителей, реагирующих со скоростью, удовлетворяющей условию

$$k/k_a \gg 1.$$

В этом случае время исчезновения твердой фазы будет минимальным

$$t_{p \min} \approx \frac{P-1}{\gamma k_a}$$

и целиком определяется степенью дисперсности гранул.

При использовании препаратов пролонгированного действия фиксированной является константа скорости реакции. Поэтому для продления срока действия препаратов, т. е. для поддержания концентрации активного

вещества в растворителе не ниже заданного  $c_m$  уровня следует создавать препаративные формы с такой проводимостью, чтобы удовлетворялось условие (10). В частном случае, если в гранулах содержится твердая фаза, при удовлетворении условия  $K_s = C_m$  возможно поддержание концентрации активного вещества на постоянном уровне в течение времени

$$t_p = (P-1)/\gamma K_s k.$$

Всесоюзный научно-исследовательский и  
проектно-конструкторский институт  
нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности  
Киев

Поступило  
1 VII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. А. Аксельруд, Теория диффузионного извлечения из пористых тел, Львов, 1959. <sup>2</sup> Е. М. Вигдорчик, А. Б. Шейнин, Математическое моделирование непрерывных процессов растворения, Л., 1971. <sup>3</sup> В. А. Кузнецов, В кн. Металлургия цветных и редких металлов, т. 7, М., 1974, стр. 5. <sup>4</sup> Б. Н. Ласкорин, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, т. 15, № 4, 388 (1970). <sup>5</sup> И. С. Ажгихин и др., Проблемы биофармации, М., 1973. <sup>6</sup> Некоторые проблемы биофармации и фармакокинетики (ред. П. Л. Сенов, И. С. Ажгихин), М., 1972. <sup>7</sup> И. М. Рабинович, Применение полимеров в медицине, Л., 1972. <sup>8</sup> Paul D. Kneeland, U. S. Pat. № 3 336 223, 1967.