

Г. А. ЯГОДИН, В. В. ТАРАСОВ, А. В. ФОМИН

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ И ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ НА СКОРОСТЬ ЭКСТРАКЦИИ

(Представлено академиком Н. М. Жаворонковым 16 I 1974)

Взаимодействие экстрагента с извлекаемым компонентом, которое чаще всего происходит на границе раздела фаз ⁽¹⁾, далеко не во всех случаях завершается образованием экстрагируемого соединения. В тех случаях, когда экстрагент является сильным комплексообразователем, а экстрагируемый элемент способен существовать в водном растворе в виде различных гидролизованных, негидролизованных и многоядерных ионов и молекул, последние могут взаимодействовать с экстрагентом, образуя ряд соединений. Среди них «целевым продуктом» является лишь экстрагируемое соединение, т. е. соединение, обладающие высокой растворимостью в органической фазе, остальные — либо промежуточные продукты при образовании экстрагируемого соединения, либо побочные. Чрезвычайно важно, чтобы выход побочных продуктов был минимальным. Можно ожидать, что их накопление на границе фаз будет препятствовать свободному доступу реагентов к зоне реакции и приводить к уменьшению скорости экстрагирования. Если побочные продукты — координационно ненасыщенные соединения, то они могут взаимодействовать между собой на границе фаз, давая полимерные пленки, не растворимые ни в одной из фаз. В этом случае затрудняется не только массопередача, но и последующее расслаивание, так как для успешной коалесценции необходим разрыв пленки. Это должно приводить к уменьшению производительности экстракторов. Указанные эффекты в действительности наблюдаются при экстракции Zr из различных сред ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Ди2ЭГФК) в различных разбавителях ⁽²⁾, а также при экстракции Ti и некоторых р.з.э. не только растворами Ди2ЭГФК, но и другими кислотами (монододецилфосфорной, дибutilфосфорной).

В настоящее время представляется возможность рассмотреть главные особенности кинетики экстракции и расслаивания в системах, для которых характерно образование на границе фаз, наряду с экстрагируемым соединением, побочных продуктов.

Работа выполнена с использованием метода диффузионных ячеек с перемешиванием и эмульсионного метода ⁽¹⁾. Кинетика расслаивания изучалась путем измерения времени коалесценции единичных капель на плоской границе раздела фаз ⁽³⁾. Особенности кинетики массопередачи и расслаивания обсуждаются на примере системы растворы Zr — минеральная кислота — растворы Ди2ЭГФК.

Особенности массопередачи. Промежуточные и побочные продукты, образующиеся на границе раздела фаз при экстракции Zr в Ди2ЭГФК из его водных растворов, содержащих минеральные кислоты (HNO₃, H₂SO₄, HCl), дают конденсированные пленки, сильно уменьшающие скорость экстракции. Наибольшее влияние эти пленки оказывают, если эффекты обновления поверхности незначительны (при изучении массопередачи через плоскую границу раздела фаз в диффузионных ячейках с перемешиванием). Диффузионное сопротивление этих пленок порой настолько велико, что массопередача через границу фаз практически отсутствует,

несмотря на высокое значение коэффициента распределения. При этом прекращается также экстракция ионов, вводимых специально в систему с целью получения сравнительных данных. Однако через такие пленки легко проходят нейтральные молекулы бензола, хлороформа, этанола и других сравнительных компонентов (¹, ²). Это, несомненно, указывает на то, что пленка препятствует гетерогенному реагированию ионов с адсорбированными молекулами. В этом случае наблюдается явление, напоминающее «пассивацию» поверхности металла окисными пленками. Сопротивление пленки намного превышает фазовые сопротивления, что приводит к отсутствию зависимости скорости экстрагирования от интенсивности перемешивания в диффузионных ячейках. Такой режим может быть спутан с кинетическим режимом экстракции с очень медленной гетерогенной реакцией. Однако поверхностное сопротивление в этом случае в значительной степени уменьшается, когда процессы коалесценции и редиспергирования обеспечивают очистку поверхности от пленки. Эти процессы особенно сильно влияют на кинетику экстракции, если время релаксации процесса образования пленки соизмеримо с временем релаксации процесса обновления. В этом случае отношение объемного коэффициента массопередачи извлекаемого иона к коэффициенту массопередачи сравнительного компонента (хлороформа, бензола) резко возрастает с увеличением интенсивности перемешивания в двухфазном реакторе.

Сопротивление пленки при экстракции в значительной степени зависит от состояния извлекаемого иона в водном растворе. Гидролиз и полимеризация, столь характерные для химии Zr в водном растворе, способствует образованию более прочных и менее проницаемых пленок. В связи с этим увеличение концентрации металла в водной фазе и уменьшение содержания кислоты приводит к замедлению экстракции. Особенно сильно влияет наличие в водной фазе устойчивых многоядерных соединений. Последние образуют на границе раздела фаз пленки, которые легко наблюдаются без применения оптических приборов.

Особенности коалесценции. Время коалесценции капель, находящихся на межфазной поверхности, покрытой пленкой, сильно зависит от состояния вещества в водной фазе. Гидролиз и полимеризация соединений в водном растворе, приводящие к упрочнению пленки, замедляют расслаивания. При наличии устойчивых многоядерных соединений коалесценция практически прекращается. В этом случае расслаиванию способствует перемешивание двухфазной системы, приводящее к локальным разрывам пленки. Это указывает на изменение механизма коалесценции по мере упрочнения пленки. Если последняя не очень прочна, лимитирующей стадией коалесценции является отток жидкости сплошной фазы из пространства между плоской поверхностью и каплей. При этом кинетика коалесценции описывается уравнением Джиллеспы — Ридила (³). С упрочнением пленки лимитирующей стадией становится ее разрыв.

Опыты по коалесценции капель указывают на сложную структуру пленки. Видимо, она состоит из плотно спитого слоя, который по мере углубления в водную фазу разрушается. Рыхлая часть удерживается слабо и в определенных условиях легко удаляется в объем водной фазы, что нередко приводит к образованию осадков. Плотный слой пленки «стареет» со временем, видимо, из-за последующих реакций, что приводит к уменьшению его прочности. Этим объясняется наличие максимума на кривой среднее время коалесценции — время жизни пленки.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
4 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Тарасов, Г. А. Ягодин, Кинетика экстракции, сер. Итоги науки. Технология неорганических веществ, М., 1974. ² В. В. Тарасов, Г. А. Ягодин и др., Тр. Московск. хим.-технол. инст. им. Д. И. Менделеева, в. 75, 63 (1973). ³ Г. В. Джеффрис, Г. А. Деаис, Последние достижения в области экстракции, М., 1974, стр. 255.