

Г. Я. ЯГОДИН, В. В. ТАРАСОВ, Е. В. ЮРТОВ

## К ОПРЕДЕЛЕНИЮ РЕЖИМА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ И ПОРЯДКА ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ

(Представлено академиком Н. М. Жаворонковым 15 V 1974)

В последнее время вопросы кинетики экстракции привлекают внимание специалистов в области массопередачи, химии экстракции и поверхностных явлений.

Надежная идентификация режима экстрагирования и определение порядка гетерогенной реакции являются, по-видимому, главными вопросами, возникающими при изучении кинетики экстракции. Обычно полагают, что в кинетическом режиме энергия активации процесса должна существенно превышать энергию активации диффузии, а скорости экстракции и реэкстракции (при равных движущих силах) должны различаться. Правда, оба эти признака не всегда оказываются не только достаточными, но и необходимыми (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Кроме того, главный признак кинетического режима — независимость скорости реакции от скорости относительного движения фаз применительно к системам со свободными границами требует уточнения. Действительно, отсутствие зависимости скорости экстракции (при постоянной поверхности фазового контакта) от интенсивности перемешивания не служит во всех случаях надежным доказательством кинетического режима в связи с неопределенностью гидродинамических условий у подвижных границ, особенно для систем, склонных к самопроизвольной конвекции (<sup>4</sup>). Учитывая это и исходя из аналогии между тепло- и массопередачей, Шуман и Штробель (<sup>3</sup>) предложили в качестве метода сопоставление данных по одновременному переносу тепла и массы. Однако более простым и надежным, на наш взгляд, является использование для определения режима метода сравнительного компонента (<sup>1</sup>, <sup>4</sup>).

При описании массопередачи, а также кинетики гетерогенных реакций, значения поверхностных концентраций либо исключаются как неизвестные, либо предполагаются пропорциональными объемным. Тем не менее, многие экстрагенты и экстрагируемые соединения обладают поверхностно-активными свойствами, и поэтому их адсорбция должна учитываться при определении порядка и механизма гетерогенной реакции.

Ниже обсуждаются результаты исследований кинетики экстракции и реэкстракции в системах с участием поверхностно-активных веществ, реагирующих на межфазной границе. В качестве объектов экспериментального исследования были выбраны системы с третичными аминами и неорганическими кислотами. Этот выбор продиктован не только тем, что соли аминов поверхностно-активные вещества. В настоящее время получило распространение мнение, что экстракция некоторых элементов солями аминов протекает в быстродействующих центробежных экстракторах относительно медленно, хотя причины такого явления остаются неясными.

Кинетика экстракции и реэкстракции HClO<sub>4</sub> изучалась с использованием диффузионных ячеек с перемешиванием (<sup>1</sup>) и несколько видоизмененного метода сравнительного компонента. Сущность последнего заключается в сопоставлении значений параметрической чувствительности коэффициентов массопередачи основного ( $p_0$ ) и сравнительного ( $p_c$ ) компо-

нентов к изменению частоты вращения мешалки. Эти значения получены при обработке экспериментальных результатов кинетики массопередачи  $\text{HClO}_4$  и бензола (сравнительный компонент) по уравнению  $\text{Nu} \sim \text{Re}^p \text{Pr}^q$ . Диффузионный режим характеризуется близкими и почти постоянными значениями  $p_0$  и  $p_c$ , т. е.  $p_0/p_c \approx 1$ , а при переходе к кинетическому режиму значения  $p_0/p_c \rightarrow 0$ , что и наблюдалось при рекстракции  $\text{HClO}_4$  из растворов перхлората три-*n*-октиламина (ТОА) в бензоле. Примечательно, что переход от диффузионного режима к кинетическому происходит по мере приближения системы к положению равновесия, т. е. с увеличением концентрации  $\text{HClO}_4$  в водной фазе (рис. 1). Это означает, скорее

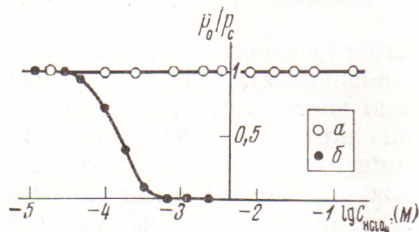


Рис. 1

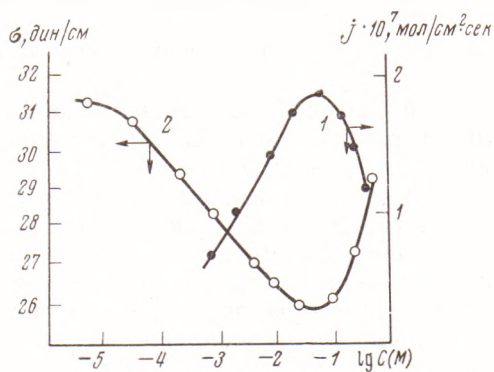


Рис. 2

Рис. 1. К определению режима экстракции (а) и рекстракции (б) хлорной кислоты  
Рис. 2. Зависимости начальных потоков (1) при рекстракции  $\text{HClO}_4$  и межфазного натяжения (2) от концентрации  $\text{ТОАНClO}_4$  в органической фазе

всего, что «константа» скорости гетерогенной реакции уменьшается с увеличением концентрации кислоты в водной фазе.

Экстракция  $\text{HClO}_4$  во всех исследованных условиях протекает в диффузионном режиме (рис. 1), причем коэффициенты массопередачи в прямом и обратном направлении переноса различны. Заметим, что как при экстракции, так и при рекстракции в диффузионном режиме энергии активации близки и составляют  $\sim 1$  ккал/моль. Однако энергия активации в кинетическом режиме оказалась значительно меньше и лежит в пределах точности эксперимента. Эту особенность процесса можно объяснить тем, что медленная стадия рекстракции связана с ориентацией молекул перхлората ТОА на межфазной границе, т. е. происходит с уменьшением энтропии адсорбированного вещества по сравнению с его энтропией в объеме. Этот результат подтверждает, что выводы о режиме экстрагирования на основе энергии активации ненадежны. Заметим, что переход из диффузионной области в кинетическую, по мере насыщения межфазной границы молекулами поверхностно-активного экстрагируемого соединения, может играть значительную роль при осуществлении процессов в многоступенчатой массообменной аппаратуре, приводя к тому, что определенные зоны аппаратов будут работать неэффективно.

В связи с изменением степени заполнения поверхности реагирующими молекулами, частные порядки по этим веществам должны сложным образом зависеть от их концентрации в объеме, что характерно для лангмюровской кинетики (<sup>5</sup>). Так, для рассматриваемого нами случая рекстракции  $\text{HClO}_4$ , начальные скорости массопередачи  $j_0$  проходят через максимум с увеличением концентрации перхлората ТОА в органической фазе (рис. 2). Это возможно, если лимитирующая стадия гетерогенного процесса — реакция между двумя адсорбированными веществами (<sup>5</sup>), хотя протекание такой реакции в данной системе маловероятно. Другое

объяснение заключается в том, что поверхностная концентрация реагирующего вещества проходит через максимум. Измерения межфазного натяжения  $\sigma$  свидетельствуют в пользу второго объяснения (рис. 2). Они показывают, что поверхностно-активны мономеры соли ТОА, а наличие экстремума связано с ее ассоциацией в органической фазе.

Связь между изменениями  $j$  и  $\sigma$  была найдена также и для многих других систем, например, для систем с участием  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  и ряда третичных аминов. Она существует как в диффузионном, так и в кинетическом режимах.

Таким образом, порядок реакции, вычисленный на основании объемных аналитических концентраций, не совпадает с порядком реакции по адсорбированному веществу, что необходимо учитывать при определении истинного механизма гетерогенной реакции.

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

Поступило  
15 V 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. В. Тарасов, Г. А. Ягодин, Кинетика экстракции. Неорганическая химия, т. 4, М., 1974. <sup>2</sup> Б. И. Броунштейн, А. С. Железняк, Физико-химические основы жидкостной экстракции М.—Л., 1966. <sup>3</sup> H. Schuman, W. Strobel, Chem. Techn., v. 23, 83 (1971). <sup>4</sup> Г. А. Ягодин, В. В. Тарасов, А. В. Фомин, ДАН, т. 216, № 6 (1974). <sup>5</sup> Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», 1967.