

Член-корреспондент АН СССР В. В. ФОМИН

СКОРОСТЬ ЭКСТРАКЦИИ ИОНОВ M^+ КИСЛОТОЙ НА

Ранее нами рассмотрена экстракция с реакцией $A+B=AB$ в принимающей фазе, в которую переходит A , но AB не переходит в отдающую фазу (¹). Однако при экстракции, особенно неорганических соединений, подобный случай маловероятен. Более вероятным является переход реагента из органической фазы в водную, а образовавшегося в ней соединения в органическую фазу.

При экстракции индикаторных количеств некоторого соединения, можно создать условия, в которых будет проходить только массопередача экстрагируемого соединения. Например, при экстракции одновалентного элемента M кислотой HA , если реакция протекает в водной фазе, в органическую переходят молекулы MA , а растворимость HA в водной фазе достаточно велика, то предварительно «уравновесив» фазы по HA в макроколичестве (путем экстракции HA принятым органическим растворителем), а затем добавив в водную фазу микроколичество M (в виде соответствующей соли), так чтобы не изменился состав этой фазы по концентрации макрокомпонентов (например, неорганической кислоты, если последняя должна быть в водной фазе) и кислоте HA , то практически будет происходить только массопередача соединения MA из водной фазы в органическую. В этом случае изменение концентрации M^+ и MA в водной и органической фазах будет описываться уравнениями:

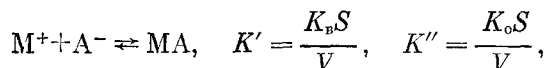
$$-\frac{d[M^+]}{dt} = \kappa_1[M^+][A^-] - \kappa_2[MA]_в, \quad (1)$$

$$\frac{d[MA]_в}{dt} = \kappa_1[M^+][A^-] - \kappa_2[MA]_в - K'[MA]_в + K''[MA]_о, \quad (2)$$

$$\frac{d[MA]_о}{dt} = K'[MA]_в - K''[MA]_о, \quad (3)$$

$$\frac{K'}{K''} = \frac{[MA]_{ор}}{[MA]_{вп}} = q_{МА},$$

где κ_1 и κ_2 — константы скорости прямой и обратной реакции



$K_в$ и $K_о$ — коэффициенты массопередачи MA , отнесенные к водной и органической фазам, V — объемы фаз (принятые равными); S — поверхность их раздела; $q_{МА}$ — коэффициент распределения соединения MA .

Так как концентрация M много меньше концентрации HA , то концентрация анионов A^- постоянная величина. В любой момент времени

$$[M^+] + [MA]_в + [MA]_о = C_в^0, \quad (4)$$

где $C_в^0$ — исходная концентрация M в водной фазе (полагая, что в ней нет комплексных ионов с каким-либо другим анионом и не образуются анионные комплексы с ионом A^-).

Определив из уравнения (3) $[MA]_в$, а из результата $d[MA]_в/dt$ и подставив эти значения в уравнение (2), в котором $[M^+]$ заменим его значением из уравнения (4), получим

$$\frac{d^2[MA]_о}{dt^2} + a_1 \frac{d[MA]_о}{dt} + a_2[MA]_о - a_3 = 0, \quad (5)$$

где $a_1 = K' + K'' + \kappa_1[A^-] + \kappa_2$, $a_2 = \kappa_1[A^-](K' + K'') + \kappa_2 K''$, $a_3 = \kappa_1 K'[A^-]C_в^0$.

Положив, для упрощения записи, $[MA]_о = C_о$, уравнение (5) представим в виде

$$\frac{d^2 C_о}{dt^2} + a_1 \frac{dC_о}{dt} + a_2 C_о - a_3 = 0. \quad (6)$$

Общим решением уравнения (6) является уравнение

$$C_о = C_1 e^{z_1 t} + C_2 e^{z_2 t} + a_3/a_2, \quad (7)$$

где C_1 и C_2 — постоянные интегрирования, z_1 и z_2 — корни уравнения $z^2 + a_1 z + a_2 = 0$.

Так как a_1 и a_2 положительны, то корни последнего уравнения (z_1 и z_2) отрицательны. Примем, что абсолютное значение z_1 меньше абсолютного значения z_2 . Если при $t=0$, $C_о=0$, то $C_1 + C_2 = a_3/a_2$, при $t \rightarrow \infty$, $C_о \rightarrow C_{ор} = a_3/a_2$, поэтому $C_1 + C_2 = -C_{ор}$, где $C_{ор}$ — равновесная концентрация.

Приняв в (7) $C_1 = -C_1'$, это уравнение можно представить в виде

$$\ln \frac{C_{ор} - C_о}{C_{ор}} = z_1 t + \ln \frac{C_1'}{C_{ор}} + \ln \left[1 - \frac{C_2}{C_1'} e^{(z_2 - z_1)t} \right]. \quad (8)$$

Из (7) следует, что $(dC_о/dt)_{t=0} = z_1 C_1 + z_2 C_2$, из уравнения (3), что $(dC_о/dt)_{t=0} = K'[MA]_в^0 - K''[MA]_о^c$, где верхний индекс 0 указывает, что соответствующие концентрации относятся к началу массопередачи. Если водная и органическая фазы в этот момент не содержали МА, то $z_1 C_1 + z_2 C_2 = 0$.

Из уравнения (8) следует, что $\ln \frac{C_{ор} - C_о}{C_{ор}}$ не является линейной функцией

времени, но при достаточно большом t , когда $\ln \left[1 - \frac{C_2}{C_1'} e^{(z_2 - z_1)t} \right]$

очень мал, так как $z_2 - z_1 < 0$, соответствующий отрезок будет прямой линией. Используя экспериментальную зависимость

$$\ln \frac{C_{ор} - C_о}{C_{ор}} = \ln \frac{C_в^0 - C_в}{C_в^0 - C_{вр}} \quad (9)$$

от времени, можно найти значения C_1 , C_2 , z_1 и z_2 , а следовательно, a_1 и a_2 при данном значении A^- . Проводя опыты при разных концентрациях кислоты НА, можно определить коэффициенты массопередачи K' и K'' (полагая, что они не изменяются при изменении состава раствора), но очевидно, что даже для приведенной простой реакции это сложная задача.

Если процесс протекает в кинетическом режиме, то из уравнений (2) и (3) следует

$$\frac{d[MA]_в}{dt} + \frac{d[MA]_о}{dt} = \kappa_1[M^+][A^-] + \kappa_2[MA]_в, \quad (10)$$

при этом в любой момент времени $[MA]_о = q_{МА}[MA]_в$, где $q_{МА}$ постоянная величина в области, в которой можно пренебречь изменением коэффициентов активности. Определив $[M^+]$ из уравнения (4) и подставив результат в уравнение (10), получим

$$dC_о/dt = a - bC_о, \quad (11)$$

где $a = q_{МА} \kappa_1[A^-]C_в^0 / (q_{МА} + 1)$, $b = \kappa_1[A^-] + \kappa_2 / (q_{МА} + 1)$.

Из уравнения (11), при интегрировании от $t=0$, до t , следует, что $\ln \frac{a/b - C_0}{a/b} = -bt$, $a/b = C_{op}$, поэтому

$$\ln \frac{C_{op} - C_0}{C_{op}} = -bt. \quad (12)$$

Уравнение (12) аналогично полученным ранее ^(2, 3). Определив b для трех значений концентрации анионов A^- , можно найти константы скорости и коэффициент распределения молекул МА, а также константу устойчивости последних.

В диффузионном режиме в реакционной фазе в любой момент времени практически существует равновесие между всеми соединениями, находящимися в этой фазе, поэтому

$$\begin{aligned} [MA]_B &= \frac{\kappa_1 [M^+] [A^-]}{\kappa_2}, \quad [M^+]_B + [MA]_B = \\ &= \frac{\kappa_2 [MA]_B}{\kappa_1 [A^-]} + [MA]_B = C_B^0 - [MA]_0. \end{aligned} \quad (13)$$

Подставив значение $[MA]_B$ из (13) в уравнение (3), получим

$$\frac{d[MA]_0}{dt} = -a[MA]_0 + b, \quad (14)$$

$$a = K' \left(\frac{\kappa_1 [A^-]}{\kappa_1 [A^-] + \kappa_2} + \frac{1}{q_{MA}} \right), \quad b = \frac{K' \kappa_1 [A^-] C_B^0}{\kappa_1 [A^-] + \kappa_2}.$$

При интегрировании уравнения (14) имеем

$$\ln \frac{C_{op} - C_0}{C_{op}} = -at, \quad (15)$$

так как $b/a = C_{op}$. Справедливость последнего условия можно доказать, рассмотрев условия равновесия.

Следовательно, в диффузионном режиме при экстракции индикаторных количеств M^+ макроколичествами кислоты НА, $\ln \frac{C_{op} - C_0}{C_{op}}$ линейная

функция времени, но коэффициент a в уравнении (15) будет зависеть от интенсивности перемешивания и величины поверхности раздела фаз.

Если коэффициент массопередачи K' достаточно велик, что является условием кинетического режима, то, разделив все члены уравнения (5) на K' и приняв во внимание, что $K'/K'' = [MA]_{op}/[MA]_{вp} = q_{MA}$, и, пренебрегая членами $\frac{1}{K'} \frac{d^2[MA]_0}{dt^2}$ и $\frac{\kappa_2 [A^-]}{K'}$ как малыми по сравнению с остальными, получим

$$\frac{q_{MA} + 1}{q_{MA}} \frac{d[MA]_0}{dt} + \left[\frac{\kappa_1 [A^-] (q_{AM} + 1) + \kappa_2}{q_{MA}} \right] [MA]_0 - \kappa_1 [A^-] C_B^0 = 0,$$

или $dC_0/dt = a - bC_0$, где $a = q_{MA} \kappa_1 [A^-] C_B^0 / (q_{MA} + 1)$, $b = \kappa_1 [A^-] + \kappa_2 / (q_{MA} + 1)$. т. е. уравнение (12).

Приняв, что $\kappa_1 [A^-] + \kappa_2 \gg 1$, $K' \ll 1$, $\kappa_1 [A^-] + \kappa_2 \gg K''$, разделив все члены уравнения (5) на $\kappa_1 [A^-] + \kappa_2$ и пренебрегая, подобно предыдущему, малыми слагаемыми, получим уравнение (14).

Таким образом, из условий, принятых при преобразовании уравнения (5) в уравнения (12) и (13), можно найти зависимость между коэффициентами массопередачи, константами скорости реакции и концептрацией анионов A^- , при которой массопередача будет протекать в определенном режиме.

В случае экстракции макроколичеств M^+ для описания процесса, кроме уравнений (1)–(4), принимая во внимание скорость массопередачи и диссоциации кислоты HA , необходимо использовать уравнения:

$$-\frac{d[A^-]_в}{dt} = \kappa_3[H^+][A^-] - \kappa_4[HA]_в + \kappa_1[M^+][A^-] - \kappa_2[MA]_в,$$

$$\frac{d[HA]}{dt} = \kappa_3[H^+] - \kappa_4[HA]_в - K^{III}[HA]_в + K^{IV}[HA]_о,$$

$$\frac{d[HA]_о}{dt} = K^{III}[HA]_в - K^{IV}[HA]_о,$$

$$[A^-]_в + [MA]_в + [MA]_о + [HA]_в + [HA]_о = C_{HA}^0,$$

$$[H^+]_в^0 + [MA]_в + [MA]_о + [A^-]_в = [H^+]_в.$$

В этих уравнениях K^{III} и K^{IV} — коэффициенты массопередачи HA , κ_3 и κ_4 — константы скорости ее диссоциации и ассоциации, C_{HA}^0 — исходная концентрация HA в органической фазе, $[H^+]_в^0$ и $[H^+]_в$ — концентрация ионов водорода в исходном водном растворе и в момент времени t .

Это делает весьма сложным анализ скорости массопередачи при экстракции микроколичеств M и показывает преимущество применения индикаторов для исследования механизма процесса экстракции.

Поступило
12 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Фомин, ЖНХ, т. 17, № 8, 2265 (1972). ² В. В. Фомин, Г. А. Леман, Е. П. Майорова, ДАН, т. 196, № 1 (1971). ³ В. В. Фомин, Г. А. Леман, ЖНХ, т. 18, № 10, 2872 (1973).