

УДК [532.73+541.127] : [665.765-404.038+615.1]

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

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

**О ВЛИЯНИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
НА КИНЕТИКУ РАСТВОРЕНИЯ**

Поддержание концентрации реагирующих веществ на заданном уровне является необходимым условием оптимизации применения смазочных материалов, лекарственных препаратов, удобрений, ядохимикатов и т. п. (^{1, 2}). Оно позволяет увеличить срок службы смазочных материалов и долговечность деталей механизмов, а в случае применения ядохимикатов и медпрепаратов снизить побочные вредные последствия, вызываемые пиковыми концентрациями этих веществ при разовом введении последних (^{3, 6}). Помимо способа, рассмотренного в (¹), в работах по использованию присадок к смазочным маслам (⁵) и в работах по фармации (^{6, 7}) имеются данные о применении для этой цели реагентов, защищенных оболочками из второго, зачастую полимерного материала. По мере растворения защитных оболочек разной толщины происходит оголение ядер основного материала, через разные промежутки времени. Последующее растворение ядер обеспечивается непрерывное поступление реагирующего вещества в систему.

В настоящей работе анализируется кинетика растворения сферических ядер одинакового начального диаметра, защищенных растворимыми оболочками разной толщины. Задача решается с учетом срабатывания материала ядра в растворе по реакции первого порядка. При этом принято, что форма частиц в процессе растворения не изменяется и коэффициент массоотдачи не зависит от размеров частиц.

Распределение оболочек по толщинам определяется скоростью растворения оболочки и промежутками времени, через которые необходимо вводить в раствор новые ядра реагирующего вещества. В большинстве случаев значительное повышение концентрации материала оболочек в растворе $c_{об}$ нежелательно; это дает основание упростить задачу условием $c_{об} \ll c_{с.об}$, где $c_{с.об}$ — концентрация насыщенного раствора. Одной из возможностей выполнения этого условия является применение веществ, которые разрушаются в растворителе, например при катализируемом ферментами распаде материала белковой природы (⁸). В этом случае линейная скорость растворения оболочки v будет постоянной. Если требуется вводить ядра реагирующего вещества через одинаковые промежутки времени t_m , то соседние по размерам фракции оболочек должны отличаться на одинаковую толщину Δh , равную

$$\Delta h = vt_m. \quad (1)$$

При растворении ядер реагирующего вещества будем считать, что скорость межфазового перехода вещества очень велика. Скорость процесса растворения ядра и изменение концентрации реагирующего вещества в растворе в безразмерном виде подчиняется уравнениям:

$$\frac{d\delta}{d\tau} = -\frac{K_p}{3C_h} (1-C), \quad (2)$$

$$\frac{dC}{d\tau} + KC = K_p(1-C)\delta^2. \quad (3)$$

$$\text{где } C = \frac{c}{c_s}; \quad C_k = \frac{\rho V_{\text{я}}}{c_s V}; \quad \delta = \frac{d}{d_0}; \quad \tau = \left(k + \frac{\pi k_p d_0^2}{V} \right) t;$$

$$K = \frac{k}{k + \pi k_p d_0^2 / V}; \quad K_p = \frac{\pi k_p d_0^2 / V}{k + \pi k_p d_0^2 / V}; \quad (4)$$

c_s и c — концентрация насыщенного раствора и текущая концентрация в растворителе реагирующего вещества, ρ — плотность реагирующего вещества в ядре, $V_{\text{я}}$ — объем ядра, V — объем растворителя на одно растворяющееся ядро, d_0 и d — начальный и текущий диаметры ядра, k — константа скорости реакции первого порядка, k_p — коэффициент массоотдачи, t — время. Система уравнений (2), (3) не имеет аналитического решения^(*). Поэтому ищем приближенное решение для практически интересного случая, когда изменение концентрации ΔC значительно меньше движущей силы растворения $1-C$, положив $1-C \approx 1-C_m$, где C_m — начальная концентрация реагирующего вещества в растворе. Тогда уравнение (2) легко интегрируется

$$\delta = 1 - \tau / \tau_p, \quad (5)$$

где $\tau_p = 3C_h / [K_p(1-C_m)]$ — безразмерное время растворения ядра. Подставляя выражение (5) в уравнение (3), получим линейное неоднородное уравнение первой степени, интегрирование которого дает

$$C(\tau) = C_m e^{-K\tau} + \frac{K_p(1-C_m)}{K} \left[\left(1 + \frac{1-K\tau}{K\tau_p} \right)^2 - \left(1 + \frac{1}{K\tau_p} \right)^2 e^{-K\tau} + \frac{1-e^{-K\tau}}{K^2\tau_p^2} \right] \quad (6)$$

Концентрация реагирующего вещества в растворителе в конце растворения ядра будет $C(\tau_p)$ и дальнейшее изменение концентрации описывается выражением

$$C(\tau) = C(\tau_p) e^{-K(\tau-\tau_p)} \text{ при } \tau \geq \tau_p. \quad (7)$$

Если концентрация реагирующего вещества в конце растворения ядра будет такой же, как и в начале растворения, т. е. $C(\tau_p) = C_m$, то $\tau_m = \tau_p$, где τ_m — время, в течение которого концентрация реагирующего вещества в растворе не падает ниже начального уровня C_m . Этот случай является самым простым и благоприятным для многократного введения в раствор ядер реагирующего вещества, так как растворение следующей фракции ядер должно начинаться сразу же после растворения предыдущей фракции. Из выражения (6) имеем

$$\frac{C_m}{1-C_m} = \frac{K_p}{K(1-e^{-K\tau_p})} \left[\frac{2-e^{-K\tau_p}}{K^2\tau_p^2} - \left(1 + \frac{1}{K\tau_p} \right)^2 e^{-K\tau_p} \right].$$

Решение этого уравнения дает зависимость $K_{pm} = f(C_m, C_h)$, которая представлена на рис. 1. Она показывает, что влияние значения начального уровня C_m на величину K_{pm} значительно больше, чем влияние величины вводимой дозы (C_h/C_m).

Значениям $K_p > K_{pm}$ будет соответствовать случай $C(\tau_p) > C_m$, а $K_p < K_{pm}$ — случай $C(\tau_p) < C_m$. Для случая $K_p > K_{pm}$ из выражения (7) следует, что $\tau_m = \tau_p + \ln[C(\tau_p)/C_m]/K$. Для случая $K_p < K_{pm}$ значения τ_m находятся из уравнения, вытекающего из выражения (6),

$$C_m(1-e^{-K\tau_m}) = \frac{K_p(1-C_m)}{K} \left[\left(1 + \frac{1-K\tau_m}{K\tau_p} \right)^2 - \left(1 + \frac{1}{K\tau_p} \right)^2 e^{-K\tau_m} + \frac{1-e^{-K\tau_m}}{K^2\tau_p^2} \right].$$

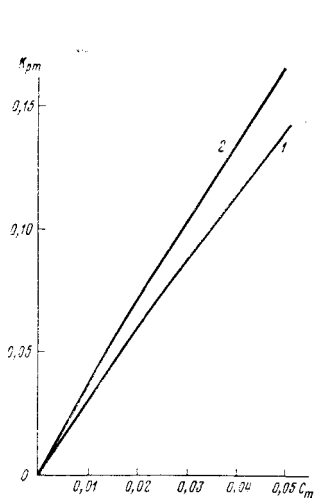


Рис. 1

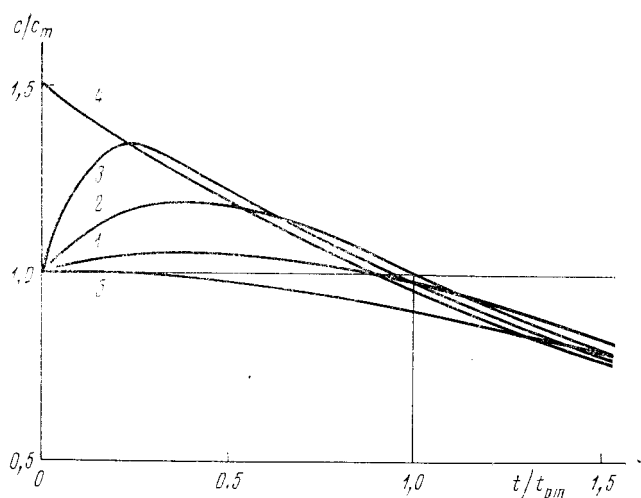


Рис. 2

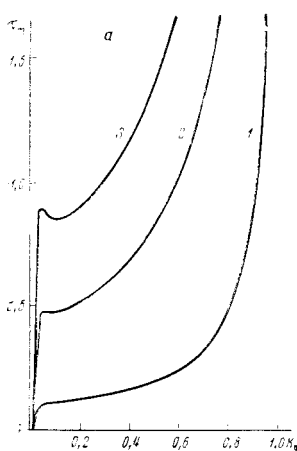


Рис. 3а

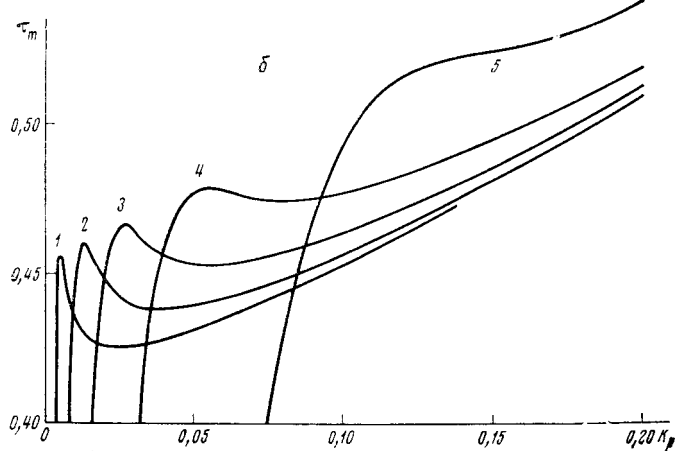


Рис. 3б

Рис. 1. Зависимость K_{pm} от C_m при различных значениях C_k/C_m : 1 — 0,1; 2 — 1,0

Рис. 2. Кинетика растворения сферических ядер реагирующего вещества при $C_m = 0,02$; $C_k/C_m = 0,5$ и фиксированной константе скорости реакции k для различных значений K_p : 1 — 0,032; 2 — 0,0643; 3 — 0,15; 4 — 1,0; 5 — 0,02 (t_{pm} — физическое время растворения ядра с $K_p = K_{pm} = 0,0643$)

Рис. 3. Зависимость безразмерного времени τ_m от величины K_p : а — при $C_m = 0,02$ и значениях C_k/C_m : 1 — 0,1; 2 — 0,5; 3 — 1,0; б — при $C_k/C_m = 0,5$ и значениях C_m : 1 — 0,002; 2 — 0,005; 3 — 0,01; 4 — 0,02; 5 — 0,05

Рис. 3 иллюстрирует зависимость безразмерного времени τ_m от величины K_p при различных значениях C_m и C_k/C_m , рассчитанную по этим формулам. Физическое время t_m при фиксированных значениях k или $\pi k_p d_0^2/V$ удобно определять по формулам $t_m = K\tau_m/k$ или $t_m = K_p\tau_m/(\pi k_p d_0^2/V)$.

Как видно из формул (4), при фиксированных значениях константы скорости реакции k и коэффициента массоотдачи k_p требуемые значения безразмерной константы K_p можно обеспечить, подобрав величину начального диаметра ядра реагирующего вещества d_0 .

На рис. 2 показана кинетика растворения сферических ядер реагирующего вещества при фиксированной константе скорости реакции k для

различных значений K_p . Кривая 4 относится к случаю, когда процесс растворения идет значительно быстрее срабатывания растворившегося вещества. Это случай «мгновенного» растворения, рассмотренный ранее в работе (¹⁰). Сравнение кривых 2 и 4 показывает, что учет конечной скорости растворения увеличивает время срабатывания t_m примерно на 10%.¹⁰

Рассмотренные здесь закономерности изменения концентрации реагирующего вещества описывают процесс растворения и срабатывания материала ядер одной фракции, которые при наличии разных фракций повторяются с периодом $T=t_m$.

Всесоюзный научно-исследовательский
проектно-конструкторский институт
нефтеперерабатывающей и нефтехимической
промышленности
Киев
Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
4 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Кулиев, Ф. Г. Сулейманова и др., Присадки к маслам, М., Химия, 1966.
² J. R. Robinson, S. P. Eriksen, J. Pharm. Sci., v. 55, 1254 (1966). ³ М. А. Альтшулер, В. Д. Сисин и др., Нефтепереработка и нефтехимия, в. 11, Киев, «Наукова думка», 1974, стр. 52. ⁴ М. А. Альтшулер, С. И. Горбенко, Б. В. Дерягин, ДАН, т. 218, 1404 (1974). ⁵ P. D. Kneeland, U. S. Pat., № 3 336 223, 1967. ⁶ А. Н. Тенцова, И. С. Ажгихин, Лекарственная форма и терапевтическая эффективность лекарств, М., «Медицина», 1974. ⁷ L. A. Luzzi, J. Pharm. Sci., v. 59, 1367 (1970). ⁸ И. В. Березин, Изв. АН СССР, сер. химич., 1974, 1073. ⁹ Э. Камке, Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям, М., «Наука», 1965. ¹⁰ М. А. Альтшулер, С. И. Горбатенко, Нефтепереработка и нефтехимия, в. 5, М., 1973, стр. 164.