Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LIV, вып. 3, 1973 г.

КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННОЙ ИОНООБМЕННОЙ РЕАКЦИИ МЕЖДУ СУЛЬФАТОМ МЕДИ И НАФТЕНАТОМ КОБАЛЬТА ИЛИ НИКЕЛЯ

Е. И. Павлова, Г. В. Иллювиева

Гетерогенные равновесия с участием карбоксилатов металлов исследованы достаточно детально. По результатам этих исследований составлен экстракционный ряд элементов, позволяющий предсказать направление возможных ионообменных реакций [1]. В то же время кинетика гетерогенных процессов такого рода не изучена, что препятствует выяснению механизма происходящих реакций и правильному выбору оборудования для осуществления процесса.

Сложность исследования кинетики гетерогенных процессов обусловлена в первую очередь определением лимитирующей стадии процесса и места ее протекания. Наиболее распространенным методом определения лимитирующей стадии является выяснение зависимости скорости процесса от интенсивности перемешивания и температуры, а также определение характера кинетического уравнения [2]. Считают, что независимость скорости реакции от интенсивности перемешивания, значительная зависимость от температуры и порядок кинетического уравнения выше первого свидетельствуют о протекании процесса в кинетической области. В гетерогенных системах, включающих две жидкие фазы, исследования осложняются отсутствием линейной зависимости между величиной поверхности раздела фаз и числом оборотов мешалки, особенно при высоких интенсивностях перемешивания. Этот факт делает необходимым определение величины поверхности раздела фаз.

Настоящая работа является продолжением исследований, выполненных ранее [3], в результате которых предложена

методика эксперимента, установлена интенсивность перемешивания фаз, не влияющая на скорость процесса обмена между ними, и показано, что процесс удовлетворительно описывается уравнением второго порядка, выведенным с учетом обратимости реакции [7]. Приводим результаты исследования влияния температуры и величины поверхности раздела фаз на скорость процесса, что необходимо для полной уверенности в правильности сделанных выводов.

Для приготовления растворов использовали сульфаты кобальта, никеля и меди марки ХЧ. Нафтеновая кислота выделена из технического асидола отгонкой в интервале 184—197°С при остаточном давлении 6—7 *мм рт. ст.*, молекулярный вес ее 218.

При синтезе нафтенатов использовали раствор нафтеновой кислоты в ундекане марки ХЧ. Органическая фаза практически не содержала избытка экстрагента и посторонних катионов. Концентрации растворов определяли стандартными методами. Температурную зависимость исследовали по принятой ранее методике [3]. Для определения влияния поверхности раздела фаз использовали установку Ю. Б. Клетеника [5, 6], любезно предоставленную ИФХИМС СО АН СССР.

Кинетические кривые, полученные в одинаковых условиях на обеих установках, удовлетворительно совпадают, что дает право сопоставлять результаты исследований, полученные различными методами.

Влияние температуры на скорость ионообменных процессов изучали в интервале 0—25°С при объемном соотношении фаз 1 : 1, примерно эквивалентном соотношении обменивающихся металлов, концентрацию которых задавали равной $2 \cdot 10^{-2}$—$3 \cdot 10^{-2}$ М. Интенсивность перемешивания 1500 *об/мин.*

С повышением температуры скорость и полнота обмена возрастают (рис. 1). Константы скорости реакции рассчитывали по уравнению [7]

$$\tau = \frac{x_p}{k_1[(a-b)x_p - 2ab]} \cdot \ln\left\{\frac{x - x_0}{x - x_p\left[\dfrac{ab}{(a+b)x_p - ab}\right]}\right\},$$

где a, b — начальные концентрации обменивающихся металлов, *моль/л*; x — количество металла, перенесенного из одной фазы в другую за время τ, *моль/л*; x_p — равновесное значение x; k_1 — константа скорости прямой реакции, *л/моль·мин.*

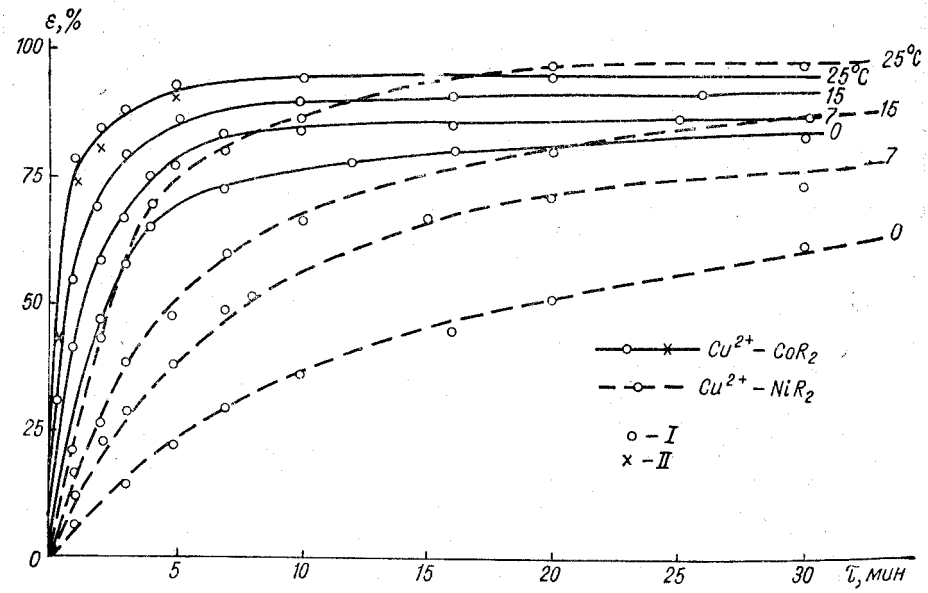


Рис. 1. Влияние температуры на кинетику реакций между сульфатом меди и нафтенатами кобальта и никеля.
Опыты проводились на установке: *I* — с вращающейся мешалкой [3]; *II* — на установке ИФХИМСа

Влияние температуры на скорость гетерогенных ионообменных реакций между сульфатом меди и нафтенатом кобальта или никеля характеризуют следующие данные:

t, °C	25	15	7	0
k_1, *л/моль·мин*				
Cu^{2+}—CoR_2	164,0	116,0	33,9	22,8
Cu^{2+}—NiR_2	21,0	10,4	5,9	2,1

Скорость реакции между сульфатом меди и нафтенатом кобальта выше на порядок, чем скорость реакции сульфат меди — нафтенат никеля. Сопоставление полученных данных с уже известными для обмена между ионом никеля и нафтенатом кобальта (растворитель керосин) показывает, что скорость обмена последнего с ионом меди значительно выше. Так, при 25°C по А. Адрену [7] для реакции ион никеля — нафтенат кобальта $k_1 = 35{,}1$ *л/моль·мин,* тогда как по нашим данным для реакции ион меди — нафтенат кобальта $k_1 = 164$ *л/моль·мин.* Таким образом, отдаленность элементов в экстракционном ряду одновременно увеличивает и скорость процесса.

Рассчитанная по уравнению Аррениуса энергия активации составляет для реакции ион меди — нафтенат кобальта 14,8 *ккал/моль*, а для реакции ион меди — нафтенат никеля 15,2 *ккал/моль*, что подтверждает сделанный ранее вывод о лимитирующем влиянии химической реакции на скорость процесса обмена [3].

Ю. Б. Клетеник предложил оригинальный метод определения механизма лимитирующей стадии процесса по характеру зависимости скорости экстракции от удельной поверхности раздела фаз и установил, что для многих реакций с участием алкилфосфорных кислот наиболее медленной стадией процесса является химическая реакция на поверхности раздела фаз [5]. По данным Ю. А. Золотова [6], реакции с участием карбоксилатов, тормозящие процесс экстракции, происходят в водной фазе. Опыты, проведенные на установке ИФХИМСа, позволяющей определять величину поверхности контакта фаз методом фотографирования эмульсий, дали возможность решить этот вопрос для исследуемых реакций.

Установка ИФХИМСа основана на принципе перемешивания фаз возвратно-поступательной мешалкой, позволяющей более интенсивно перемешивать небольшие объемы фаз, широко изменяя удельную поверхность их раздела за счет изменения интенсивности перемешивания [5]. Опыты проводили при 25°С, объемном соотношении фаз 1 : 1 и концентрации обменивающихся металлов $2{,}2 \cdot 10^{-2}$ М.

В первом приближении характеристикой скорости процесса может служить переход металла из одной фазы в другую за время, когда система еще далека от равновесия. Зависимость извлечения кобальта или никеля (ε) из органической фазы от величины удельной поверхности фазового контакта (рис. 2) показывает, что в обоих случаях по достиже-

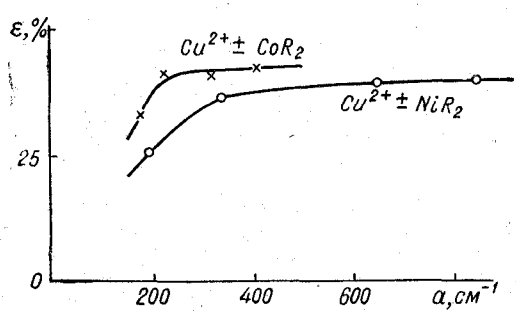


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от удельной поверхности раздела фаз. Время перемешивания 30 *сек*

нии определенной интенсивности перемешивания, обеспечивающей достаточную скорость массопереноса и соответствующую величину поверхности фазового контакта, скорость реакции остается постоянной и не зависит от дальнейшего увеличения поверхности.

Характерно, что для реакции обмена ион меди — нафтенат никеля требуется более развитая поверхность, чем для аналогичной реакции с участием нафтената кобальта. Это обстоятельство затрудняет исследования системы в обычных приборах смешения. Незначительное увеличение скорости процесса при более высоких интенсивностях смешения может быть связано как с небольшим местным повышением температуры в результате перемешивания [4], так и с ухудшением процесса расслаивания фаз, что несколько искажает результаты, но не влияет на правильность сделанных выводов. Полученные данные не только подтверждают тормозящее влияние химической реакции, но и однозначно указывают на ее гомогенный характер. Исследуемые реакции, несомненно, протекают в одной из фаз, однако, чтобы установить в какой именно, необходимо дальнейшее детальное исследование этих реакций.

Выводы

1. Лимитирующей стадией процесса ионообменной экстракции является химическая реакция между ионами меди и нафтенатом кобальта или никеля.

2. Энергия активации для реакции ион меди — нафтенат кобальта равна 14,8 *ккал/моль,* а для реакции ион меди — нафтенат никеля 15,2 *ккал/моль.*

3. Наиболее медленная химическая реакция протекает в одной из фаз системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иллювиева Г. В. Экстракционные свойства нафтеновых кислот. Зап. ЛГИ, 1966, т. XLVI, вып. 3.

2. Абрамзон А. А. Исследование кинетики гетеролитических реакций в системах жидкость — жидкость. Автореф. док. дисс., ЛТИ, 1968.

3. Павлова Е. И. Методика исследования кинетики экстракции. В сб.: Новые исследования в металлургии, химии и обогащении. Вып. 2. Изд. ЛГИ, 1971.

4. Клетеник Ю. Б., Навроцкая В. А. Кинетика экстракции железа диизоамилфосфорной кислотой. ЖНХ, № 7, 1969, т. 7, стр. 1900.

5. Клетеник Ю. Б., Навроцкая В. А., Потапова А. И. К методике исследования зависимости скорости экстракции металлов от удельной поверхности раздела фаз. Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1970, № 4, вып. 2.

6. Спиваков Б. Я., Золотов Ю. А. Обменная экстракция внутрикомплексных соединений (обзор). ЖАХ, 1970, т. 25.

7. Adrain A., Morrow A. Warren spring Lab., May, 1965.