

Рецензент: кафедра «Металлургия тяжелых цветных металлов» Красноярского института цветных металлов и золота

УДК 669.2

Теория гидрометаллургических процессов. Зеликман А. Н., Вольдман Г. М., [Беляевская Л. В. М.: Metallurgia, 1983. 424 с.

На базе современных представлений физической химии рассматриваются теоретические основы (термодинамика, кинетика, механизм) гидрометаллургических процессов, широко используемых в производстве цветных и редких металлов. Во 2-м изд. (1-е изд. вышло в 1975 г.) с учетом новых данных пересмотрены трактовки механизма некоторых процессов выщелачивания, существенно переработаны главы «Основы ионообменных процессов» и «Основы экстракционных процессов».

Книга предназначена в качестве учебника для студентов вузов металлургических и химико-технологических специальностей. Может быть полезна инженерно-техническим работникам заводов и сотрудникам научно-исследовательских институтов. Ил. 172. Табл. 16. Библиогр. список: 169 назв.

3 2603000000—102
040(01)—83 3—83

© Издательство «Металлургия», 1983

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	6
Введение	7
РАЗДЕЛ I. ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ	16
Глава 1. Необходимые сведения из термодинамики растворов электролитов	16
1.1. Определение понятия «раствор». Концентрация	17
1.2. Химический потенциал	19
1.3. Термодинамические свойства идеальных растворов	22
1.4. Реальные растворы. Активность	25
1.5. Коэффициенты активности электролитов и их определение	27
1.6. Расчет коэффициентов активности электролитов в разбавленных растворах	30
1.7. Коэффициенты активности электролитов в растворах с высокой концентрацией	35
Глава 2. Термодинамика простого раствора	36
2.1. Характеристика воды как растворителя	40
2.2. Энергия гидратации ионов	48
2.3. Растворимость солей	52
Глава 3. Термодинамика процессов выщелачивания, сопровождающихся химическими реакциями	52
3.1. Связь между расходом реагентов и константой равновесия	52
3.2. Экспериментальное определение константы равновесия	53
3.3. Методы расчета константы равновесия	54
3.4. Диаграммы потенциал — pH (диаграммы Пурбэ)	60
3.5. Некоторые конкретные примеры по термодинамике процессов выщелачивания	67
Глава 4. Теоретические основы кинетики выщелачивания	71
4.1. Общее уравнение потока выщелачивания	72
4.2. Особенности процесса выщелачивания с участием газообразного реагента	78
4.3. Закономерности внешней диффузии	82
4.4. Закономерности внутренней диффузии	91
4.5. Диффузионная кинетика с участием двух или более растворенных реагентов	93
4.6. Закономерности протекания процесса в кинетической области	96
4.7. Методика исследования кинетики выщелачивания	105
4.8. Кинетика выщелачивания дисперсных твердых веществ. Роль геометрии зерна	119
4.9. Влияние дефектов в кристаллической решетке на кинетику реакций твердое — жидкость	122
4.10. Способы активирования твердых тел	123
4.11. Пути интенсификации процессов выщелачивания	130
4.12. Использование кинетических закономерностей для расчетов аппаратов для выщелачивания	134
Глава 5. Кинетика и механизм выщелачивания металлов, окислов и сульфидов	147

§ 8.6. Старение осадков	320
Глава 9. Основы процессов кристаллизации из расплава	321
§ 9.1. Термодинамика кристаллизации из расплава	322
компонентные и трехкомпонентные системы	337
§ 9.2. Пересыщенные растворы	341
§ 9.3. Механизм и кинетика образования зародков	346
§ 9.4. Рост кристаллов	349
§ 9.5. Кинетика массовой кристаллизации	352
§ 9.6. Использование кристаллизации для очистки	358
примесей и разделения близких по свойствам	358
Глава 10. Осаждение металлов и окислов из растворов	363
станованием водородом и другими газами	369
§ 10.1. Термодинамика восстановления водородом	370
§ 10.2. Механизм и кинетика восстановления в растворе	373
§ 10.3. Выделение малорастворимых окислов из растворов	375
§ 10.4. Восстановление другими газами	388
Глава 11. Выделение металлов цементацией	389
§ 11.1. Термодинамика процесса цементации	391
§ 11.2. Механизм и кинетика цементации	393
§ 11.3. Побочные процессы при цементации	396
§ 11.4. Способы и аппаратура для проведения цементации на амальгамах	398
§ 11.5. Цементация на амальгамах	399
РАЗДЕЛ IV. ПРОЦЕССЫ ОТСТАИВАНИЯ, ФИЛЬТРОВАНИЕ И ПРОМЫВКИ В ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ	399
Глава 12. Отстаивание	399
§ 12.1. Общие закономерности отстаивания	399
§ 12.2. Применение коагулянтов и флокулянтов	396
§ 12.3. Аппараты для отстаивания и принципы их	398
Глава 13. Фильтрование	399
§ 13.1. Классификация процессов фильтрования	399
§ 13.2. Количественные закономерности фильтрования	404
Глава 14. Промывка осадков и пульпы	404
Библиографический список	413
Предметный указатель	420

§ 5.1. Выщелачивание металлов	147
§ 5.2. Выщелачивание окислов	154
§ 5.3. Кинетика и механизм выщелачивания сульфидов в присутствии кислорода	168
§ 5.4. Выщелачивание сульфидов растворами гипохлорита натрия	175
§ 5.5. Бактериальное выщелачивание	177
РАЗДЕЛ II. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ И ИОНООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ	181
Глава 6. Основы экстракционных процессов	181
§ 6.1. Общие понятия и терминология процессов экстракции	181
§ 6.2. Классификация экстрагентов	186
§ 6.3. Экстракция нейтральными экстрагентами	187
§ 6.4. Анионообменная экстракция	195
§ 6.5. Катионообменная экстракция	197
§ 6.6. Равновесие при экстракции нейтральными экстрагентами	203
§ 6.7. Равновесие анионообменной экстракции	207
§ 6.8. Равновесие катионообменной экстракции	211
§ 6.9. Синергетный эффект при использовании двух экстрагентов	215
§ 6.10. Методы исследования состава экстрагируемых соединений	218
§ 6.11. Диаграммы распределения и разделения	219
§ 6.12. Кинетика процессов экстракции	221
§ 6.13. Осуществление процессов экстракции	225
Глава 7. Основы ионообменных процессов	235
§ 7.1. Общие сведения	235
§ 7.2. Понятие о составе и синтезе ионообменных смол	236
§ 7.3. Основные характеристики ионообменных смол	244
§ 7.4. Равновесие ионного обмена	246
§ 7.5. Ионный обмен как мембранное равновесие	251
§ 7.6. Селективность ионного обмена	257
§ 7.7. Кинетика ионного обмена	261
§ 7.8. Ионный обмен в колоннах	267
§ 7.9. Ионный обмен из пульпы	271
§ 7.10. Ионообменная хроматография	273
§ 7.11. Ионитовые мембраны, их использование в электролизе	284
РАЗДЕЛ III. ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЛИ ИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	288
Глава 8. Выделение труднорастворимых соединений	288
§ 8.1. Произведение растворимости	288
§ 8.2. Факторы, влияющие на растворимость солей	289
§ 8.3. Условия осаждения гидроксидов и основных солей	303
§ 8.4. Осаждение сульфидов металлов	307
§ 8.5. Разделение металлов осаждением труднорастворимых соединений. Закономерности соосаждения примесей	312

ПРЕДИСЛОВИЕ

Многообразие процессов в цветной металлургии, и необходимость быстрого научно-технического прогресса в этой отрасли, отмеченная на XXVI съезде КПСС, обусловили важность усилению теоретической подготовки инженеров-металлургов по цветным металлам.

До недавнего времени содержание курса «Теория металлургических процессов» ограничивалось рассмотрением теории пирропроцессов. Между тем в последние два десятилетия резко возросла роль гидрометаллургии в производстве цветных металлов, получили широкое использование новые эффективные ионообменные и экстракционные методы извлечения и разделения металлов, автоклавные процессы выщелачивания металлов из рудного сырья и выделения их из растворов. Все это вызвало необходимость введения в учебные планы курса «Теория гидрометаллургических процессов».

Настоящий учебник, первое издание которого вышло в 1975 г., написан на основе опыта преподавания данного курса в Московском институте стали и сплавов. Курс базируется на уже изученных студентами дисциплинах, прежде всего химии и физической химии. Вместе с тем мы считаем полезным предпослать основным разделам главу «Необходимые сведения из термодинамики растворов электролитов», в которой сжато изложены основные положения о химическом потенциале, активности и др. Содержащийся в этой главе материал в лекционном курсе не читается.

В книге уточнены некоторые положения и существенно переработаны главы, в которых излагаются основы экстракционных и ионообменных процессов.

Одной из важных задач курса авторы считают облегчение перехода к практическому приложению термодинамики и кинетики для анализа конкретных процессов. В книге рассматриваются пути использования физико-химических закономерностей в различных случаях, методика подхода к исследованию и обработке результатов. С этой же целью, как правило, даются выводы формул, чтобы читатель имел ясное представление об исходных предпосылках и возможность использования выведенных уравнений в ряде случаев.

Авторы глубоко признательны проф., докт. техн. наук Г. Н. Шиврину за ценные замечания и рекомендации.

ВВЕДЕНИЕ

Металлургические процессы подразделяются на *металлургические* и *гидрометаллургические*. Металлургические процессы заключаются (выщелачивании) металлов из руд, концентратов (водных растворов) металлов и отходов производства водными растворами химических реагентов с выделением из раствора металла и его соединений. Эти процессы широко используются в производстве цинка, золота и платиновых металлов, никеля и кобальта, алюминия (получения урана, вольфрама, молибдена, тантала, бериллия, редкоземельных и многих металлов).

В последние десятилетия сильно распространено использование гидрометаллургических процессов рядом их преимуществ:

1. Применение гидрометаллургических процессов избирательное извлечение металлов и труднообогащаемых руд с минимальными затратами энергии при низком уровне загрязнения окружающей среды (например, извлечение золота в цианидах из урановых руд в сернокислых растворах, меди из руд в сернокислых растворах в случае возможно непосредственно выщелачивания меди и урана из руд). Такие руды постепенно вырабатываются и вводятся все более бедные и сложные гидрометаллургии возрастает. Для бедных руд высокое извлечение металлов центрат во многих случаях может быть достигнуто сочетанием физических методов обессоливания, гравитация и др.) с гидрометаллургией, в результате которых получают центраты.

2. При использовании гидрометаллургии обеспечивается комплексная переработка извлечением всех ценных компонентов может служить полупутиное извлечение галлия в производстве цинка, галлия в производстве молибдена при переработке концентратов и др.

а пирометаллургии, в частности, при производстве металлов, в том числе, меди, цинка, ванадия, редких металлов.

Эта сфера деятельности гидрометаллургии имеет ряд преимуществ перед пирометаллургией, в частности, в отношении экономии энергии, уменьшения выбросов вредных веществ в атмосферу, возможности извлечения металлов из бедных руд, а также в отношении безопасности для окружающей среды.

В настоящее время гидрометаллургия широко применяется в металлургии цветных металлов, в частности, в производстве цинка, галлия, молибдена, тантала, бериллия, редкоземельных металлов.

х помещени-
глургические
ли их соеди-
).
е дробления
и 225 °С ра-
ьной флота-
е гидролиза
прокаливают
озвращают в

и концентрат
й окись цин-
окислого ра-
кадмия, ко-
изом выделя-

рцевая руда
поступает на
цианида на-
створа осаж-
го и серебро,

-Cu концен-
вание в авто-
я от осадка
створа в рет-
Из раствора,
аждают вос-
затем из рас-
нпель, серо-
концентрат.
кобальт от-
з с одновре-
ичного ком-
дом порошок

рат¹, измель-
лавиковой и
поступает на

ержит 82—86 %
Σ(Ta, Nb)₂O₅

11

ние, ниже температура в производ-
ях).

Рассмотрим кратко типичные ги-
схемы производства некоторых мет-
иений из рудного сырья (руд, конце-
Схема 1 (рис. 1). Бокситовую р.

и измельчения обрабатывают в авто-
створом щелочи. После сгущения и
циции из алюминатного раствора в р
выделяют гидроокись алюминия, кс
для получения Al₂O₃. Маточные ра-
цикл выщелачивания.

Схема 2 (рис. 2). Сульфидный
обжигают. Полученный огарок, сод-
ка, выщелачивают серной кислотой.
створа после его очистки от примес-
бальта, хлора и других элементов э-
ют цинк.

Схема 3 (рис. 3). Золотосодерж-
после дробления и тонкого измель-
«цианирование» (выщелачивание ра-
трия). После сгущения и фильтра-
ции цементацией на цинковой пы-
которые затем направляют на афф-

Схема 4 (рис. 4). Сульфидный
траг поступает на окислительное вы-
клав. После кипячения раствор от-
сульфида меди. Железо выделяется
зультате окисления воздухом и гид-
очищенного от примесей меди и же-
становлением водородом порошок
створа, содержащего кобальт и оста-
водородом выделяют сульфидный

Последний растворяют в серной к-
деляют от никеля путем окислени-
менным образованием высокопроч-
плекса. Затем из раствора осаждаю
кобальта.

Схема 5 (рис. 5). Танталитовый
ченный до 0,07 мм, растворяют в
серной кислот. После фильтрации

¹ Минерал танталит (Fe, Mn)(Ta, Nb)
Σ(Ta, Nb)₂O₅, преобладает тантал. В ко-
равна 55—60 %.

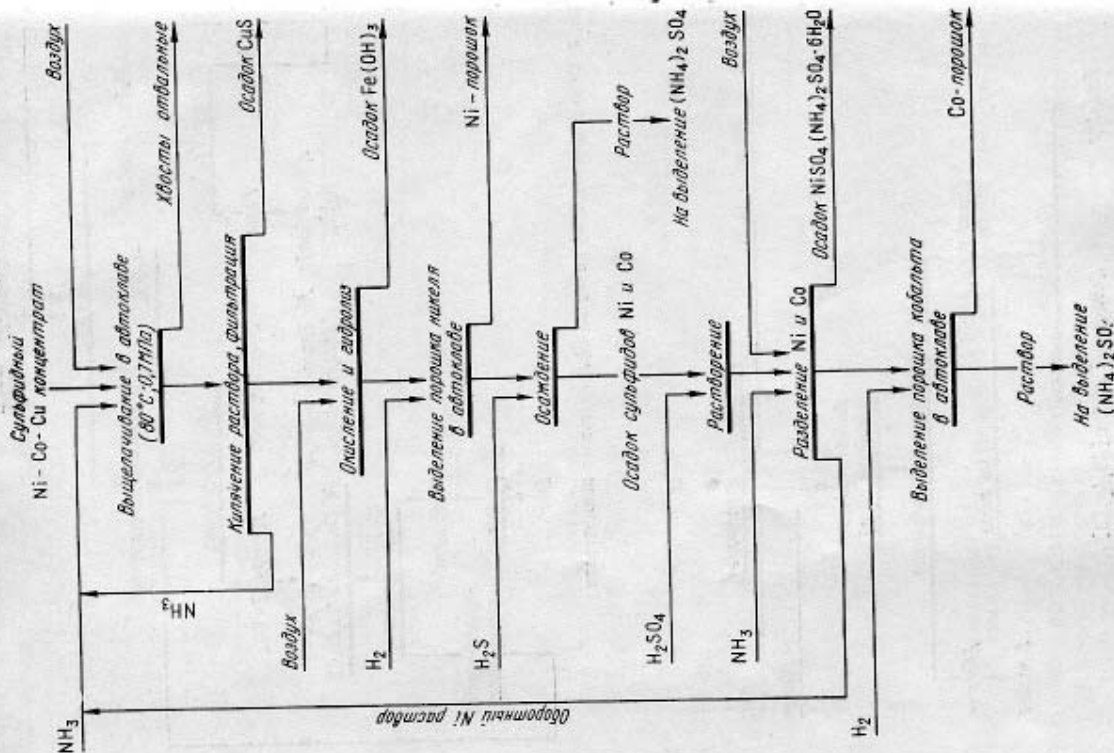


Рис. 4. Схема производства никеля и кобальта из сульфидного Ni-Co-Cu концентрата (фирма «Шеррат-Гордон»)

экстракционное извлечение тантала и ниобия органической жидкостью — трибутилфосфатом. В водном растворе остаются сопутствующие элементы и примеси. Из экстракта обработкой водой реэкстрагируют ниобий, а затем раствором фторида аммония — тантал.

Схема б (рис. 6). Урановую руду, содержащую U_3O_8 и UO_2 , после дробления и измельчения выщелачивают

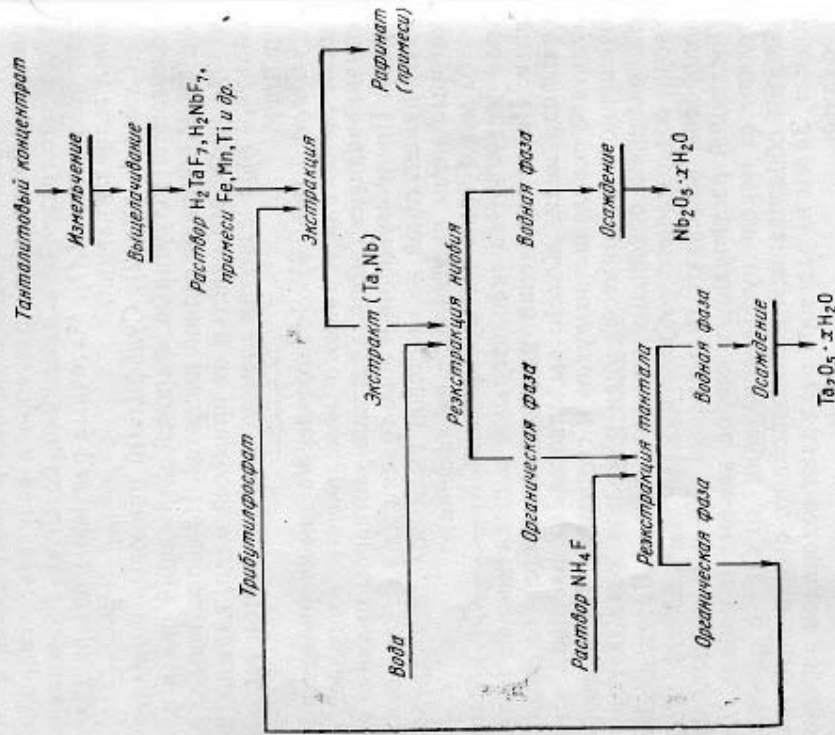


Рис. 5. Схема получения пентаоксида тантала и ниобия из танталитового концентрата

разбавленными растворами серной кислоты с добавкой окислителя — пиролюзита. Из пульпы уран извлекают

сорбцией на ионообменных смолах. Смолы раствором $HNO_3 + NH_4NO_3$ извлекают диуранат аммония. Прок: осаждают U_3O_8 .

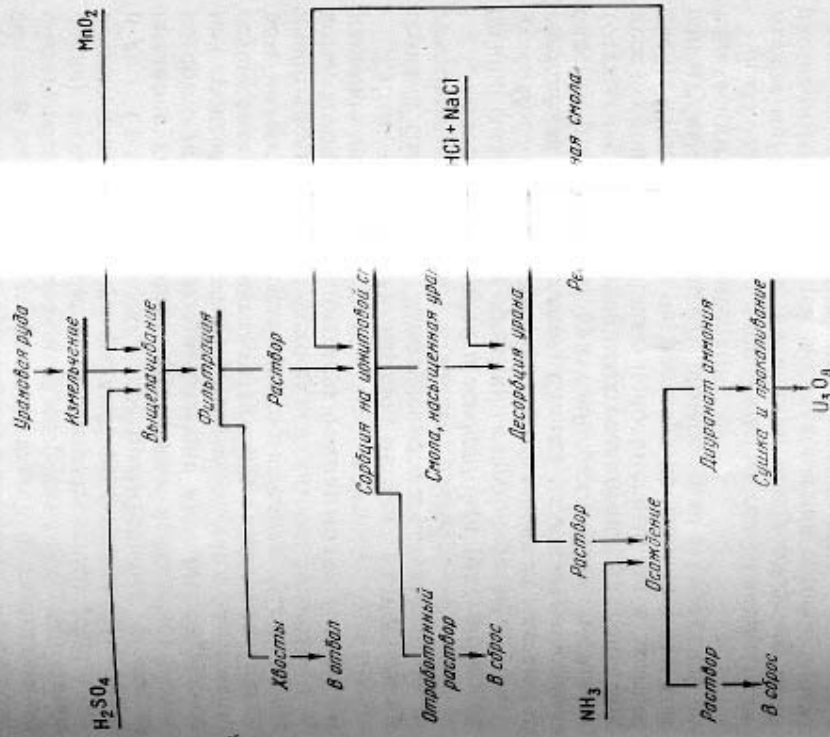


Рис. 6. Схема извлечения урана из урановой руды

В приведенных выше схемах моющие стадии (или операции):

1. Подготовка рудного материала. К этим операциям относятся: а) вскрытие рудного материала (дробление, раскрытие ценных минералов и создание поверхности выщелачиваемой

сорбции со аммиаком его полу-

внем U_3O_8

елить следу- (елачиванию. (кая обрабо- (ние) с целью льшей удель- (фазы; б) из-

менение химического состава исходного материала для перевода малорастворимых соединений (минералов) в растворимые. Такие операции называются разложением или вскрытием рудного материала. К ним относятся: окислительный обжиг сульфидного сырья (перевод сульфидов в окислы); сульфатизирующий и хлорирующий обжиг; восстановительный обжиг; спекание (или сплавление) с солями или щелочными реагентами (содой, известью, хлоридами, сульфатами, фторсиликатом калия и др.). Среди химических подготовительных операций превалируют пирометаллургические процессы, основные которых рассматриваются в теории пирометаллургических процессов. Однако в некоторых случаях разложение осуществляют гидрометаллургическим способом. Примером может служить разложение шелита (CaWO_4) соляной кислотой с получением осадка вольфрамовой кислоты, которую затем растворяют в аммиачной воде или растворе щелочи.

2. *Выщелачивание* — перевод металла из рудного материала (или продукта, полученного в результате подготовительных операций) в водный раствор.

3. *Разделение твердой и жидкой фаз* (операции сгущения, фильтрации и промывки твердой фазы).

4. *Подготовка растворов к выделению из них чистых соединений или металлов*. Стадия включает: операции очистки растворов от примесей различными методами (осаждение малорастворимых соединений, удаление примесей сорбцией с помощью ионообменных смол, экстракцией); концентрирование раствора по извлекаемому компоненту выпаркой, ионным обменом или экстракцией органическими растворителями.

5. *Выделение из растворов чистых соединений или металлов* методами кристаллизации или осаждения малорастворимых соединений, восстановления газообразными реагентами, цементацией или электролизом.

В настоящее время цветная металлургия производит около 70 металлов. Различие в свойствах металлов, типах сырья обуславливает разнообразие методов, используемых для их получения. Это усиливает важность изучения общих теоретических основ производства металлов — теории металлургических процессов. Опираясь на общие закономерности и принципы, можно легко разработать в частной технологической схеме производства любого металла.

Теория любого процесса, в основе химические взаимодействия, должна иметь две стороны:

1) термодинамических характеристик, позволяющих определить условия (температуру, концентрацию реагентов в растворе и возможность его осуществления, расходуемые реагенты и максимальные извлечения продукта по значениям констант равновесия);

2) кинетики и механизма процесса, позволяющих определить возможность протекания в заданных условиях, необходимые условия (температуру, концентрацию реагентов, катализаторы и т.д.).

По совокупности термодинамических и кинетических данных можно определить условия проведения технологических операций, выбрать типы аппаратов и провести их проектирование.

Знание термодинамических и кинетических характеристик процессов, условий их протекания, особенно для гидропроцессов, имеет большое значение при проектировании аппаратов и выборе режимов работы.

Важно также для создания математической модели процесса, используемой при автоматическом управлении процессом, знать его кинетику и механизм.

По совокупности термодинамических и кинетических данных можно определить условия проведения технологических операций, выбрать типы аппаратов и провести их проектирование.

Знание термодинамических и кинетических характеристик процессов, условий их протекания, особенно для гидропроцессов, имеет большое значение при проектировании аппаратов и выборе режимов работы.

Важно также для создания математической модели процесса, используемой при автоматическом управлении процессом, знать его кинетику и механизм.

По совокупности термодинамических и кинетических данных можно определить условия проведения технологических операций, выбрать типы аппаратов и провести их проектирование.

Знание термодинамических и кинетических характеристик процессов, условий их протекания, особенно для гидропроцессов, имеет большое значение при проектировании аппаратов и выборе режимов работы.

Важно также для создания математической модели процесса, используемой при автоматическом управлении процессом, знать его кинетику и механизм.

По совокупности термодинамических и кинетических данных можно определить условия проведения технологических операций, выбрать типы аппаратов и провести их проектирование.

Знание термодинамических и кинетических характеристик процессов, условий их протекания, особенно для гидропроцессов, имеет большое значение при проектировании аппаратов и выборе режимов работы.

го лежат в основе химического взаимодействия, должна иметь две стороны:

1) термодинамических характеристик, позволяющих определить условия (температуру, концентрацию реагентов в растворе и возможность его осуществления, расходуемые реагенты и максимальные извлечения продукта по значениям констант равновесия);

2) кинетики и механизма процесса, позволяющих определить возможность протекания в заданных условиях, необходимые условия (температуру, концентрацию реагентов, катализаторы и т.д.).

По совокупности термодинамических и кинетических данных можно определить условия проведения технологических операций, выбрать типы аппаратов и провести их проектирование.

Знание термодинамических и кинетических характеристик процессов, условий их протекания, особенно для гидропроцессов, имеет большое значение при проектировании аппаратов и выборе режимов работы.

Важно также для создания математической модели процесса, используемой при автоматическом управлении процессом, знать его кинетику и механизм.

По совокупности термодинамических и кинетических данных можно определить условия проведения технологических операций, выбрать типы аппаратов и провести их проектирование.

Знание термодинамических и кинетических характеристик процессов, условий их протекания, особенно для гидропроцессов, имеет большое значение при проектировании аппаратов и выборе режимов работы.

Важно также для создания математической модели процесса, используемой при автоматическом управлении процессом, знать его кинетику и механизм.

По совокупности термодинамических и кинетических данных можно определить условия проведения технологических операций, выбрать типы аппаратов и провести их проектирование.

Знание термодинамических и кинетических характеристик процессов, условий их протекания, особенно для гидропроцессов, имеет большое значение при проектировании аппаратов и выборе режимов работы.

Важно также для создания математической модели процесса, используемой при автоматическом управлении процессом, знать его кинетику и механизм.

По совокупности термодинамических и кинетических данных можно определить условия проведения технологических операций, выбрать типы аппаратов и провести их проектирование.

Раздел I
ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Глава I
НЕОБХОДИМЫЕ СВЕДЕНИЯ
ИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ
РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ [1—3]

§ 1.1. Определение понятия «раствор».
Концентрация

Наиболее кратко раствор может быть определен как фаза переменного состава. Раствор представляет собой гомогенную смесь молекул, атомов, ионов нескольких веществ; гомогенность этой смеси сохраняется при произвольном изменении состава в пределах, определяемых взаимной растворимостью компонентов смеси.

Компоненты, образующие раствор, растворены друг в друге. Однако обычно один из компонентов называют растворителем, остальные — растворенными веществами. Как правило, растворителем называют компонент, сохраняющий агрегатное состояние при образовании раствора, или (при одинаковом агрегатном состоянии вещества) тот компонент, концентрация которого больше, чем концентрации других.

Свойства раствора в значительной степени определяются количественным соотношением, или концентрацией компонентов.

При теоретическом изучении наиболее удобно выражать концентрацию раствора в мольных долях:

$$N_i = n_i / \sum n_i \quad (1.1)$$

где N_i — мольная доля компонента i ; n_i — число молей компонента i ; $\sum n_i$ — сумма чисел молей всех компонентов раствора.

Очевидно, сумма мольных долей всех компонентов раствора равна единице.

Довольно часто концентрацию растворов выражают числом молей компонента C_i в единице объема раствора (мольно-объемная концентрация):

$$C_i = n_i / V, \quad (1.2)$$

где V — объем раствора.

Если единицей объема раствора является литр, мольно-объемную концентрацию называют молярностью.

Из-за термического расширения мольно-объемная концентрация зависит от температуры. От этого недостатка свободна мольно-массовая концентрация, например, молярность m_i — число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя.

Между мольной долей, молярностью и молярностью бинарных (двухкомпонентных) растворов существуют простые соотношения (табл. 1.1).

Таблица 1.1. Связь между концентрациями, выраженными различными способами

	N_2	m_2	C_2
N_2	N_2	$\frac{M_1 m_2}{1000 + M_1 m_2}$	$\frac{M_1 C_2}{1000 \rho - C_2 (M_2 - M_1)}$
m_2	$\frac{100 N_2}{M_1 (1 - N_2)}$	m_2	$\frac{1000 C_2}{1000 \rho - C_2 M_2}$
C_2	$\frac{1000 N_2 \rho}{M_1 + N_2 (M_2 - M_1)}$	$\frac{1000 m_2 \rho}{100 + m_2 M_2}$	C_2

Примечание. M_1, m_2, C_2, M_2 — соответственно молярная доля, молярность, молярность и молярная масса растворенного вещества; M_1 — молярная масса растворителя; ρ — плотность раствора, г/см³.

В сильно разбавленных растворах концентрации, выраженные любым способом, пропорциональны между собой: при N_2, m_2 и C_2 близких к нулю:

$$N_2 \approx M_1 m_2 / 1000 \approx M_1 C_2 / (1000 \rho) \quad (1.3)$$

Другие способы выражения концентрации — в массовых или объемных процентах, граммах на литр раствора, граммах на 100 г растворителя и т.д., довольно часто используемые при описании технологии, при теоретическом изучении растворов не употребляются.

§ 1.2 Химический потенциал

Условие протекания любого самопроизвольного процесса в системе — уменьшение энергии Гиббса системы.

Например, если происходит растворение вещества A в жидкости B , то до тех пор, пока раствор остается ненасыщенным, растворение сопровождается уменьшением энергии Гиббса системы и протекает самопроизвольно; растворение заканчивается (раствор становится насыщенным), когда изменение энергии Гиббса при переходе вещества A в раствор становится равным нулю.

Этот процесс перехода вещества в раствор, сопровождающийся уменьшением энергии Гиббса, можно сравнить с перетеканием жидкости из сосуда A в со-

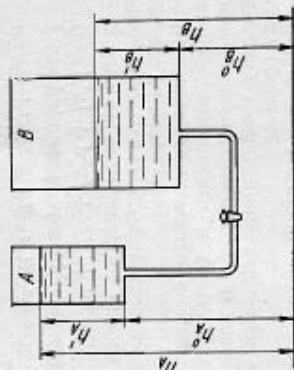


Рис. 1.1. Модель, иллюстрирующая тенденцию вещества к переходу из одной системы в другую

суд B (рис. 1.1), сопровождающимся уменьшением запаса потенциальной энергии системы.

Тенденция жидкости к переходу из сосуда A в сосуд B характеризуется величиной работы, совершаемой при таком переходе количеством жидкости, равным одной массовой единице, т. е. разницей удельных потенциальных энергий жидкости в сосудах A и B . Удельная потенциальная энергия жидкости в сосуде равна изменению потенциальной энергии при изменении количества жидкости на одну массовую единицу при постоянном уровне жидкости в сосуде:

$$e_p = (\partial E_p / \partial m) h, \quad (1.4)$$

где e_p — удельная потенциальная энергия; E_p — потенциальная энергия жидкости; m — масса жидкости; h — высота уровня жидкости. При этом, поскольку $E_p = mgh$, очевидно, удельная потенциальная энергия жидкости однозначно определяется высотой ее уровня: $e_{p(A)} \sim h_A$; $e_{p(B)} \sim h_B$.

Высота уровня жидкости (а следовательно, и удельная потенциальная энергия) равна сумме двух слагаемых:

1) зависящего не от количества жидкости в сосуде, а от положения дна сосуда (h'_A , h'_B);

2) зависящего от количества жидкости в сосуде (m), сечения сосуда (s), его формы и т. д. (h'_A , h'_B):

$$h = h' + h' (m, s, \dots); \quad (1.5)$$

$$e_p = e'_p + e'_p (m, s, \dots). \quad (1.6)$$

В химической термодинамике роль, аналогичную удельной потенциальной энергии в приведенном примере, играет *химический потенциал*.

Химический потенциал μ_i вещества i в какой-либо фазе равен приросту энергии Гиббса этой фазы при увеличении количества вещества i в фазе на 1 моль при сохранении неизменными температуры, давления и концентрации всех других компонентов фазы, т. е.

$$\mu_i = (\partial G / \partial n)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (1.7)$$

Для системы из k компонентов изменение энергии Гиббса

$$dG = \sum \mu_i dn_i = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_k dn_k. \quad (1.8)$$

Интегрирование этого уравнения дает:

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_k n_k. \quad (1.9)$$

Таким образом, энергия Гиббса раствора равна сумме произведенных химических потенциалов компонентов на количество молей каждого из них.

Величина химического потенциала компонента i определяется природой компонента и фазы, а также температурой, давлением, концентрацией компонента i и концентрациями других компонентов, поскольку компоненты, входящие в состав фазы, взаимодействуют между собой.

Как будет показано ниже, химический потенциал, подобно удельной потенциальной энергии, можно представить как сумму двух слагаемых:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + \mu_i^1(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k). \quad (1.10)$$

причем первое слагаемое μ_i^0 определяется свойствами фазы и само компонента и не зависит от состава фазы.

Сопоставление значений химического потенциала одного и того же компонента в различных фазах позволяет сделать вывод о тенденции к переходу этого компонента из одной фазы в другую.

Например, если химический потенциал вещества в кристаллическом состоянии больше, чем в растворе, то вещество будет переходить в раствор; растворение закончится, когда химический потенциал растворенного вещества сравняется с химическим потенциалом кристаллов.

§ 1.3. Термодинамические свойства идеальных растворов

Свойства идеальных при любых соотношениях компонентов образуют растворы, которые называют совершенными. Такие растворы образуют компоненты, очень близкие по химическим свойствам, например одинаковые соединения изотопов, оптические изомеры, близкие расположенные в гомологическом ряду углеводороды и их производные (гептан—октан, дибромпропан—дибромэтан, бензол—толуол) и некоторые другие вещества. Энергия взаимодействия молекул каждого из таких компонентов между собой и молекулами других компонентов одинаковы, поэтому энтальпия и объем совершенного раствора равны сумме энтальпий и объемов чистых компонентов, образующих раствор:

$$H = n_1 H_1^0 + n_2 H_2^0 + \dots, \quad (1.11)$$

$$V = n_1 V_1^0 + n_2 V_2^0 + \dots,$$

где n_1, n_2, \dots — число молей компонентов; H_1^0 и $H_2^0, \dots; V_1^0, V_2^0, \dots$ — соответственно молярные энтальпии и объемы компонентов в виде чистых жидкостей, т. е. при образовании совершенного раствора $\Delta H = 0$ и $\Delta V = 0$.

Однако энтропия совершенного раствора не аддитивна: $S = n_1 S_1^0 + n_2 S_2^0 + \dots + \Delta S$, где ΔS — энтропия смешения.

Энтропию смешения можно определить с помощью уравнения Больцмана: $S = k \ln w$, где k — постоянная Больцмана; w — число равновероятных микроскопических состояний системы, откуда $\Delta S = k \ln (w/w_0)$, где w и w_0 — соответственно число равновероятных микроскопических состояний раствора и чистых компонентов до смешения. При смешении число таких состояний возрастает, так как молекулы компонентов обмениваются местами (в чистых компонентах такой обмен не приводит к возникновению нового состояния, поскольку молекулы неразличимы): $w = w_0 P$, где P — число различных перестановок.

Из комбинаторики известно, что число различных перестановок из общего числа элементов M , состоящего из групп одинаковых элементов M_1, M_2, \dots , определяется формулой $P = M! / (M_1! M_2! \dots)$; следовательно, энтропия смешения

$$\Delta S = k \ln \frac{w_0 P}{w_0} = k \ln \frac{M!}{M_1! M_2! \dots}.$$

Преобразуем это выражение с помощью приближенной формулы Стирлинга: $\ln M! = M \ln M - M$, обеспечивающей при очень больших M высокую точность:

$$\Delta S = k [(M_1 \ln M - M) - (M_1 \ln M_1 - M_1) - (M_2 \ln M_2 - M_2) - \dots] \text{ или, поскольку } M = M_1 + M_2 + \dots$$

$$\Delta S = k [M \ln M - M_1 \ln M_1 - M_2 \ln M_2 - \dots] =$$

$$= -k [(M_1 \ln M_1 - M_1 \ln M) + (M_2 \ln M_2 - M_2 \ln M) + \dots] =$$

$$= -k [M_1 \ln (M_1/M) + M_2 \ln (M_2/M) + \dots].$$

В этом выражении число молекул i -го компонента M_i равно произведению числа молей компонента на число Авогадро: $M_i = n_i N_A$, а отношение M_i/M — его мольной доле N_i ; учитывая, что $kN_A = R$, получаем:

$$\Delta S = -R (n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2 + \dots).$$

Таким образом, энтропия раствора

$$S = n_1 S_1^0 + n_2 S_2^0 + \dots - R (n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2 + \dots)$$

или

$$S = n_1 (S_1^0 - R \ln N_1) + n_2 (S_2^0 - R \ln N_2) + \dots \quad (1.12)$$

и соответственно энергии Гиббса

$$G = H - TS = n_1 (H_1^0 - TS_1^0 + RT \ln N_1) +$$

$$+ n_2 (H_2^0 - TS_2^0 + RT \ln N_2) + \dots \quad (1.13)$$

Используя выражения (1.7) и (1.13), можно найти потенциал i -того компонента в растворе данного состава:

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, N_j, n_{j \neq i}} = H_i^0 - TS_i^0 + RT \ln N_i$$

или, поскольку $(H_i^0 - TS_i^0)$ — это химический потенциал чистой жидкости μ_i^0 :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i. \quad (1.14)$$

Для сильно разбавленных растворов, когда $N_i \rightarrow 0$, концентрации, выраженные различными способами, пропорциональны между собой, поэтому

$$\mu_i = \psi_i^0 + RT \ln C_i; \quad (1.15)$$

$$\mu_i = \psi_i^0 + RT \ln m_i. \quad (1.16)$$

В этих выражениях ψ_i^0 и ψ_i^0 — стандартный химический потенциал компонента i в растворе при данной температуре, численно равный значению химического потенциала при $C_i = 1$ и $m_i = 1$. Рассмотрим некоторые примеры использования выражений для химических потенциалов.

Растворимость твердых тел

Химический потенциал твердого тела при умеренных давлениях зависит только от температуры; обозначим его $\mu_{\text{тв}}$. Вещество переходит в раствор в том случае, если его потенциал в твердом состоянии больше, чем потенциал в растворе $\mu_{\text{раств}}$; равновесие (насыщение раствора) достигается при равенстве потенциалов:

$$\mu_{\text{тв}} = \mu_{\text{раств}} + RT \ln N_{\text{нас}};$$

$$\ln N_{\text{нас}} = (\mu_{\text{тв}} - \mu_{\text{раств}}^0) / (RT), \quad (1.17)$$

откуда $N_{\text{нас}} = \exp [(\mu_{\text{тв}} - \mu_{\text{раств}}^0) / (RT)]$.

Распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями

Условие равновесия распределения вещества между жидкостями 1—2:

$$\mu_1^0 + RT \ln N_1 = \mu_2^0 + RT \ln N_2;$$

$$\ln (N_1/N_2) = (\mu_2^0 - \mu_1^0) / (RT), \quad (1.18)$$

и отношение равновесных концентраций

$$N_1/N_2 = \exp [(\mu_2^0 - \mu_1^0) / (RT)].$$

Давление газа над его раствором

Поскольку химический потенциал газа определяется выражением $\mu_{\text{газ}} = \mu_{\text{газ}}^0 + RT \ln p$, условие равновесия

$$\mu_{\text{газ}}^0 + RT \ln p = \mu_{\text{раств}}^0 + RT \ln N,$$

Поэтому $\ln (p/N) = (\mu_{\text{раств}}^0 - \mu_{\text{газ}}^0) / (RT)$;

$$p/N = \exp [(\mu_{\text{раств}}^0 - \mu_{\text{газ}}^0) / (RT)], \quad (1.19)$$

или $p = K_{\text{Г}} N$, где

$$K_{\text{Г}} = \exp [(\mu_{\text{раств}}^0 - \mu_{\text{газ}}^0) / (RT)].$$

Это уравнение выражает закон Генри: парциальное давление растворенного газа пропорционально его мольной доле. Величина $K_{\text{Г}}$ называется коэффициентом Генри.

Давление пара компонентов идеального раствора

Давление насыщенного пара над чистым компонентом (т. е. над раствором с $N = 1$) определяется выражением $\mu_{\text{раств}}^0 = \mu_{\text{газ}}^0 + RT \ln p_{\text{нас}}$.

а над раствором с мольной долей этого компонента N

$$\mu_{\text{раств}}^0 + RT \ln N = \mu_{\text{газ}}^0 + RT \ln p.$$

откуда

$$\begin{aligned} \mu_{\text{газ}}^{\circ} + RT \ln p_{\text{нас}} + RT \ln N &= \mu_{\text{газ}}^{\circ} + RT \ln p; \\ \ln p_{\text{нас}} + \ln N &= \ln p; \\ p &= p_{\text{нас}} N. \end{aligned} \quad (1.20)$$

Поскольку $p_{\text{нас}} = \exp[(\mu_{\text{раств}}^{\circ} - \mu_{\text{газ}}^{\circ})/(RT)]$, это уравнение выражает закон Генри для давления пара растворенного вещества. В примененном к давлению пара растворителя это же уравнение соответствует закону Рауля:

$$(p_{\text{нас}} - p)/p_{\text{нас}} = 1 - N_1 = N_2, \quad (1.21)$$

где N_1 — мольная доля растворителя; N_2 — мольная доля растворенного вещества, т. е. относительное понижение парциального давления пара растворителя равно мольной доле растворенного вещества (второго компонента).

Поскольку уравнение $p_i = p_{i(\text{нас})} N_i$ описывает давление пара как растворителя, так и растворенных веществ, оно носит название объединенного закона Рауля—Генри.

Равновесие химической реакции

Пусть в растворе протекает реакция $A+B=2C+D$. Очевидно, превращение исходных веществ A и B в продукты реакции C и D будет продолжаться до тех пор, пока суммы химических потенциалов исходных веществ и продуктов реакции не станут одинаковыми. Таким образом, условие равновесия

$$\begin{aligned} \mu_A + \mu_B &= 2\mu_C + \mu_D \quad \text{или} \\ \mu_A^{\circ} + RT \ln N_A + \mu_B^{\circ} + RT \ln N_B &= 2(\mu_C^{\circ} + RT \ln N_C) + \\ &+ \mu_D^{\circ} + RT \ln N_D; \\ \mu_A^{\circ} + \mu_B^{\circ} - 2\mu_C^{\circ} - \mu_D^{\circ} &= RT \ln [N_C^2 N_D / (N_A N_B)]; \\ \ln [N_C^2 N_D / (N_A N_B)] &= f(T); \quad N_C^2 N_D / (N_A N_B) = K. \end{aligned}$$

Так как $\mu_i^{\circ} = G_i^{\circ}$ (G_i° — энергия Гиббса образования 1 моля вещества i), то для рассмотренной реакции

$$\begin{aligned} \mu_A^{\circ} + \mu_B^{\circ} - 2\mu_C^{\circ} - \mu_D^{\circ} &= -\Delta G^{\circ}; \\ \Delta G^{\circ} &= -RT \ln K. \end{aligned} \quad (1.22)$$

§ 1.4. Реальные растворы. Активность

Большинство реальных растворов имеет свойства идеальных (т. е. химический потенциал любого компонента раствора пропорционален логарифму мольной доли, выполняется закон Рауля—Генри) только при очень малых концентрациях растворенных веществ; такие растворы называют идеальными разбавленными.

В разбавленном растворе (мольная доля растворителя близка к единице, мольные доли растворенных веществ — к нулю) молекулы растворенных веществ отделены друг от друга большим числом

молекул растворителя. Поэтому в таком растворе имеет место только взаимодействие между растворенным веществом и растворителем, но не между молекулами растворенных веществ.

Изменение энергии Гиббса 1 моля растворенного вещества, обусловленное взаимодействием его с растворителем, не зависит вследствие этого от концентрации раствора и входит в величину стандартного химического потенциала.

У идеальных разбавленных растворов до определенной концентрации соблюдается линейная зависимость химического потенциала растворенного вещества от логарифма концентрации:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln N_i; \quad (1.23)$$

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln m_i; \quad (1.24)$$

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln C_i. \quad (1.25)$$

Однако стандартные потенциалы μ_i° , μ_i° и μ_i° в данном случае являются экстраполированными гипотетическими величинами, имеющими смысл химического потенциала растворенного вещества при $N_i = 1$, $m_i = 1$ или $C_i = 1$ при условии, что растворы сохраняют свойства идеальных разбавленных.

Значение химического потенциала при $N_i = 1$ совсем не равно химическому потенциалу чистого растворенного вещества (так как включает взаимодействие с растворителем) и зависит от свойств растворителя.

При ограниченной растворимости экстраполированное значение стандартного потенциала растворенного вещества является дважды гипотетическим, так как растворы с $N_i \approx 1$, $m_i = 1$ или $C_i = 1$ могут вообще не существовать.

Что касается растворителя, то лишь очень малая доля его молекул вступает во взаимодействие с растворенным веществом, и поэтому стандартный химический потенциал растворителя в идеальном разбавленном растворе равен стандартному химическому потенциалу чистого растворителя.

Характер изменения химического потенциала вещества A , обладающего полной взаимной растворимостью с каким-либо веществом B , показан на рис. 1.2.

При очень малых концентрациях вещества A в растворе ($\ln N_A \ll 0$) раствор A в B имеет свойства идеального разбавленного и химический потенциал μ_A линейно зависит от $\ln N_A$, причём экстраполированное (при $\ln N_A = 0$) значение стандартного химического потенциала μ_A° выше стандартного химического потенциала

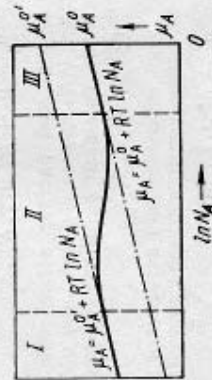


Рис. 1.2. Зависимость химического потенциала вещества A от концентрации его в растворе:
I — растворенное вещество A в идеальном разбавленном растворе; II — промежуточная область с неидеальными свойствами; III — растворитель A , с которым B образует идеальный разбавленный раствор

При замене концентрации на активность все уравнения, справедливые для идеальных растворов, пригодны и для реальных растворов.

Величина коэффициента активности так же, как величина стандартного химического потенциала, зависит от способа выражения концентрации:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_{N_i} N_i; \quad (1.31)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_{C_i} C_i; \quad (1.32)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_{m_i} m_i. \quad (1.33)$$

Поэтому в таблицах коэффициентов активности указывают способ выражения концентрации.

§ 1.5. Коэффициенты активности электролитов и их определение

Активность электролитов

Электролитами называют химические соединения, растворы которых способны проводить электрический ток.

В растворах электролитов, независимо от того, наложено на раствор внешнее электрическое поле или нет, присутствуют ионы, образующиеся при диссоциации молекул электролитов.

Силы электростатического взаимодействия между ионами медленно убывают с расстоянием, поэтому растворы электролитов не являются идеальными даже при большом разбавлении.

Если вещество $Me_{v_+} A_{v_-}$ при растворении диссоциирует на v_+ катионов Me^+ и v_- анионов A^- (здесь «+» и «-» указывают только знак заряда, но не его величину), то химический потенциал этого вещества в растворе равен сумме химических потенциалов ионов: $\mu_{Me_{v_+} A_{v_-}} = v_+ \mu_{Me^+} + v_- \mu_{A^-}$, или, выражая химические потенциалы ионов через активности:

$$\mu_{Me_{v_+} A_{v_-}} = v_+ (\mu_{Me^+} + RT \ln a_{Me^+}) + v_- (\mu_{A^-} + RT \ln a_{A^-}); \quad (1.34)$$

$$\mu_{Me_{v_+} A_{v_-}} = (v_+ \mu_{Me^+}^\circ + v_- \mu_{A^-}^\circ) + RT \ln a_{Me_{v_+} A_{v_-}}.$$

Таким образом, химический потенциал электролита в растворе можно определить из уравнения

$$\mu_{Me_{v_+} A_{v_-}} = \mu_{Me_{v_+} A_{v_-}}^\circ + RT \ln a_{Me_{v_+} A_{v_-}},$$

в котором

$$\mu_{Me_{v_+} A_{v_-}}^\circ = v_+ \mu_{Me^+}^\circ + v_- \mu_{A^-}^\circ; \quad (1.35)$$

$$a_{Me_{v_+} A_{v_-}} = a_{Me^+}^{v_+} a_{A^-}^{v_-}. \quad (1.37)$$

чистого вещества A (μ_A°) вследствие взаимодействия между растворенным веществом и растворителем.

При высоких концентрациях вещества A ($\ln N_A \approx 0$; $\ln N_B \ll 0$) образуются идеальные разбавленные растворы вещества B в веществе A . В этом случае химический потенциал μ_A также линейно зависит от $\ln N_A$. Однако поскольку вещество A играет роль растворителя, взаимодействие его с веществом B , концентрация которого очень мала, практически не оказывает влияния на химический потенциал μ_A , и стандартный химический потенциал равен стандартному потенциалу чистого вещества A .

В промежуточной области, когда N_A и N_B сопоставимы, химический потенциал растворенного вещества ниже, а растворителя — выше, чем вычисленный по формулам (1.14) и (1.23).

Уменьшение химического потенциала растворенного вещества по сравнению с расчетным вызвано тем, что по мере увеличения концентрации растворенного вещества все меньшее число молекул растворителя приходится на 1 молекулу растворенного вещества и взаимодействие между растворенным веществом и растворителем ослабевает.

Увеличение химического потенциала растворителя по мере уменьшения его концентрации (т.е. увеличения концентрации растворенного вещества) обусловлено возрастающим взаимодействием между растворителем и растворенным веществом по мере увеличения концентрации последнего.

Чтобы выразить химический потенциал вещества A в промежуточной области, в уравнения (1.23) — (1.25) необходимо внести поправку, учитывающую отклонение растворов от идеальности. Эту поправку вводят в виде члена $RT \ln \gamma_A$, содержащего величину γ_A , называемую коэффициентом активности; в этом случае потенциал растворенного вещества описывается выражением

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln N_i + RT \ln \gamma_i. \quad (1.26)$$

Величину коэффициента активности γ_i , входящего в это выражение, можно определить по отклонению химического потенциала вещества в реальном растворе от рассчитанного в предположении, что раствор идеален:

$$\ln \gamma_i = \Delta \mu_i / (RT).$$

Поскольку поправка на неидеальность раствора $\Delta \mu_i$ может быть и отрицательной, и положительной, коэффициент активности может иметь значения, большие или меньшие единицы. Для идеального раствора $\Delta \mu_i = 0$ и $\gamma_i = 1$.

Таким образом:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i N_i, \quad (1.28)$$

т.е. реальный раствор ведет себя подобно идеальному с мольной долей $\gamma_i N_i$ вместо N_i . Величину $\gamma_i N_i$, определяющую химический потенциал, называют активностью вещества в растворе:

$$a_i = \gamma_i N_i. \quad (1.29)$$

При использовании активности вместо концентрации выражение для химического потенциала принимает вид:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i. \quad (1.30)$$

Выражая активность ионов через коэффициент активности и концентрацию (например, при моляльном выражении последней), получаем:

$$a_{M_{v_+}A_{v_-}} = \gamma_{M_{v_+}A_{v_-}}^{v_+} \gamma_{M_{v_+}A_{v_-}}^{v_-} m_{M_{v_+}A_{v_-}}^{v_+} m_{M_{v_+}A_{v_-}}^{v_-} \quad (1.38)$$

При диссоциации 1 молекулы $M_{v_+}A_{v_-}$ образуется v_+ катионов и v_- анионов, поэтому

$$m_{M_{v_+}A_{v_-}} = v_+ m_{M_{v_+}} + v_- m_{A_{v_-}} \quad (1.39)$$

$$m_{M_{v_+}A_{v_-}} = v_+ m_{M_{v_+}} + v_- m_{A_{v_-}} \quad (1.40)$$

Экспериментально удается определить активность и рассчитать коэффициенты активности лишь небольшого числа ионов — только тех, для которых известны соответствующие ионоселективные электроды (стеклянный электрод для измерения активности ионов водорода, электрод с мембраной из LaF_3 для измерения активности иона фтора и др.) [3]. Поэтому в большинстве случаев пользуются средним ионным коэффициентом активности γ_{\pm} :

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^{v_+} \gamma_{-}^{v_-})^{1/(v_++v_-)} \quad (1.41)$$

Таким образом:

$$a_{M_{v_+}A_{v_-}} = \gamma_{\pm}^{v_++v_-} (v_+ m_{M_{v_+}} + v_- m_{A_{v_-}})^{v_++v_-} \quad (1.42)$$

или

$$a_{M_{v_+}A_{v_-}} = v_+^{v_+} v_-^{v_-} \gamma_{\pm}^{v_++v_-} m_{M_{v_+}}^{v_+} m_{A_{v_-}}^{v_-} \quad (1.42)$$

Это выражение можно использовать для определения средней ионной активности электролита в растворе или (после экспериментального определения активности) для расчета среднего коэффициента активности.

Так, например, средняя ионная активность для различных солей выражается уравнениями:

$$a_{NaCl} = m^2 \gamma_{\pm}^2; a_{CaCl_2} = 4m^3 \gamma_{\pm}^3;$$

$$a_{CuSO_4} = m^2 \gamma_{\pm}^2; a_{LaCl_3} = 27m^4 \gamma_{\pm}^4;$$

$$a_{Fe_2(SO_4)_3} = 108m^5 \gamma_{\pm}^5.$$

где m — моляльная концентрация соли.

Следует отметить, что в случае неполной диссоциации электролита в растворе, когда $m_{M_{v_+}A_{v_-}} < v_+ m_{M_{v_+}} + v_- m_{A_{v_-}}$ и в растворе, кроме ионов, присутствуют недиссоциированные молекулы $M_{v_+}A_{v_-}$, величина среднего ионного коэффициента активности, рассчитанного с помощью выражения (1.42) после экспериментального определения активности, зависит и от степени диссоциации.

Методы определения коэффициентов активности

Экспериментальные методы определения коэффициентов активности основаны на сопоставлении термодинамических свойств идеальных и реальных растворов.

Различают прямые и косвенные методы определения коэффициентов активности. В прямых методах непосредственно определяют активность или коэффициент активности вещества по измерению свойств данного растворенного вещества: по давлению его паров, по распределению между двумя жидкими фазами, на основании поверхностных свойств, по изменению электродвижущих сил раствора, по равновесию химических реакций.

В косвенных методах определяемый коэффициент активности находят расчетом после экспериментального определения коэффициентов активности другого компонента (обычно растворителя).

Косвенные методы — наиболее универсальные, так как при их использовании экспериментально определяется активность одного вещества независимо от того, какие компоненты входят вместе с ним в состав раствора. Например, коэффициенты активности всех веществ, растворенных в воде, могут быть найдены после экспериментального определения активности воды. Поэтому косвенные методы имеют большее значение, чем прямые, по крайней мере, для двухкомпонентных растворов.

Для определения коэффициента активности растворителя большей частью применяют метод определения давления его пара, понижения температуры замерзания (криоскопический метод) или повышения температуры кипения (эбулиоскопический метод).

Различные методы определения коэффициентов активности описаны в руководствах по электрохимии растворов [4—6].

§ 1.6. Расчет коэффициентов активности электролитов в разбавленных растворах

Как уже отмечалось, растворы электролитов, содержащие ионы, дамки по своим свойствам от идеальных даже при таких разбавлениях, когда молекулярные растворы ведут себя как идеальные.

Различие в поведении молекулярных и ионных растворов обусловлено тем, что силы электростатического взаимодействия проявляются на значительно больших расстояниях, т. е. при значительно меньших концентрациях ионов в растворе, чем силы молекулярного взаимодействия.

Исходя из этого, можно предположить, что величина коэффициента активности, вводимого как поправка на неидеальность раствора, определяется главным образом электростатическим взаимодействием ионов в растворе.

Энергия Гиббса раствора электролита отличается от энергии Гиббса идеального раствора на величину, соответствующую энергии электростатического взаимодействия ионов: $G_i = G_{0i} + G_{si}$, где G_i и G_{0i} — соответственно полное значение энергии Гиббса одного вида ионов в реальном и идеальном растворах; G_{si} — поправка, обусловленная электростатическим взаимодействием.

Поскольку $\mu_i = (\partial G_i / \partial n_i)_{p, T, n_j}$ или для единиц объема раствора $\mu_i = (\partial G_i / \partial C_i)_{p, T, C_j}$;

$$(\partial G_i / \partial C_i)_{p, T, C_j} = (\partial G_{0i} / \partial C_i)_{p, T, C_j} + (\partial G_{si} / \partial C_i)_{p, T, C_j}$$

$$\text{или } \mu_i = \mu_{0i} + RT \ln C_i + (\partial G_{si} / \partial C_i)_{p, T, C_j},$$

$$\text{т. е. } RT \ln \gamma_i = (\partial G_{si} / \partial C_i)_{p, T, C_j}.$$

Таким образом, $\partial G_{si} / \partial C_i$ — это энергия, затрачиваемая на перенесение 1 моля растворенного вещества из идеального в неидеальный раствор (работа против сил электростатического взаимодействия ионов), равная $RT \ln \gamma_i$.

Электростатическая теория позволяет определить потенциалную энергию взаимодействия ионов и рассчитать коэффициент активности. Точность результатов, полученных при таких расчетах, определяется упрощениями, принятыми при выводе уравнений.

Для растворов с очень низкой концентрацией электролита удовлетворительную точность расчета коэффициента активности обеспечивает уравнение Дебая—Гюккеля:

$$\ln \gamma_i = - \frac{z_i^2 e^3}{(ekT)^{3/2}} \sqrt{\frac{2\pi N_A}{1000}} \sqrt{I}, \quad (1.43)$$

$$\text{или } \lg \gamma_i = - A z_i^2 \sqrt{I}, \quad (1.44)$$

где γ_i — коэффициент активности иона i ; z_i — величина заряда иона; e — заряд электрона; k — диэлектрическая проницаемость растворителя; k — константа Больцмана; I — ионная сила раствора, определяемая по формуле

$$I = 1/2 \sum z_i^2 C_i = 1/2 (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2). \quad (1.45)$$

Понятие об ионной силе раствора введено Льюисом. Эта величина характеризует интенсивность электрического поля, действующего на ионы в растворе.

Для водных растворов при 25 °C подстановка численных значений даст:

$$\lg \gamma_i = - 0,509 z_i^2 \sqrt{I}; \quad (1.46)$$

$$\lg \gamma_{\pm} = - 0,509 z_{\pm} \sqrt{I}. \quad (1.47)$$

При выводе уравнения Дебая—Гюккеля использованы следующие предположения и допущения:

1. Каждый ион в растворе окружен ионной атмосферой из ионов противоположного знака. Хотя ионная атмосфера состоит из дискретных зарядов, ее можно считать непрерывным полем, плотность заряда которого пропорциональна избыточной концентрации ионов, составляющих атмосферу, в элементе объема. Плотность ионной атмосферы максимальна вблизи иона и уменьшается по мере удаления от него. Плотность ионной атмосферы тем больше, а проницаемость (радиус) ее тем меньше, чем выше концентрация раствора.

2. Диэлектрическая проницаемость жидкой среды вблизи иона, от которой зависит электростатическое взаимодействие между ионами, принята постоянной, равной диэлектрической проницаемости растворителя, хотя вблизи иона под влиянием его поля дипольный момент молекул растворителя изменяется, в связи с чем изменяется и диэлектрическая проницаемость.

3. Индивидуальные свойства ионов, их строение, поляризуемость, способность к сольватации и даже размеры ионов не учитываются.

Принятые допущения делают уравнение справедливым лишь для сильно разбавленных растворов: линейная зависимость коэффициента активности от корня квадратного из ионной силы сохраняется при ионной силе, не превышающей 0,01—0,03. Поэтому уравнение (1.44) называется *предельным уравнением Дебая—Гюккеля*, или уравнением первого приближения.

Наиболее существенная погрешность уравнения первого приближения связана с тем, что ионы считаются точечными зарядами. Уже в растворах с молярностью 0,1 радиус ионной атмосферы соизмерим с размерами ионов. Учитывая, что бесконечное уменьшение радиуса ионной атмосферы (т. е. бесконечное сближение ионов) невозможно, Дебай и Гюккель ввели поправку на размер ионов:

$$\lg \gamma_{\pm} = - A z_{\pm} z_{\pm} \sqrt{I} / (1 + aB \sqrt{I}), \quad (1.48)$$

где a — расстояние наибольшего сближения ионов, условно называемое средним эффективным диаметром ионов; B — постоянная.

Коэффициент B для водных растворов равен $(0,325 - 0,345) \times 10^8 \text{ см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{д}^{1/2}$; средний эффективный диаметр ионов, подбираемый эмпирически, изменяется в пределах $3 \cdot 10^{-8}$ — $11 \cdot 10^{-8}$ см. Уравнение (1.48) называют уравнением Дебая—Гюккеля второго приближения; оно пригодно для определения коэффициентов активности в растворах с ионной силой до 0,05. Если значение среднего эффективного диаметра неизвестно и нет данных о величине a для ионов того же заряда и сходных по химической природе, которую можно было бы использовать, применяют приближенное уравнение Гюнтельберга, в котором принято $a = 3 \cdot 10^{-8}$ см:

$$\lg \gamma_{\pm} = - 0,509 z_{\pm} z_{\pm} \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}). \quad (1.49)$$

Для большинства электролитов уравнение (1.49) дает заниженные значения γ_{\pm} .

Дальнейшее повышение точности уравнения требует учета изменения диэлектрической проницаемости раствора вблизи иона, которое связано с поляризацией молекул растворителя под действием центрального иона ионной атмосферы. Точное уравнение из-за ряда математических трудностей получить не удалось. Для учета поляризации молекул растворителя в уравнение (1.48) введена поправка — линейный по ионной силе член cl :

$$\lg \gamma_{\pm} = - A z_{\pm} z_{\pm} \sqrt{I} / (1 + aB \sqrt{I}) + cl, \quad (1.50)$$

где c — константа, подбираемая эмпирически; в ряде случаев $c \approx 0,1 z_{\pm} z_{\pm}$. Довольно точную оценку коэффициентов активности можно получить с помощью уравнения Дэвиса:

$$\lg \gamma_{\pm} = - 0,509 z_{\pm} z_{\pm} [\sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) - 0,2 I]. \quad (1.51)$$

На рис. 1.3 представлен график зависимости $\lg \gamma_{\pm}$ от \sqrt{I} для уравнений (1.47), (1.48) и (1.50). В двух последних случаях зависимость не линейная.

В соответствии с полуэмпирическим уравнением (1.50) в концентрированных растворах возможно увеличение γ_{\pm} при росте концентрации, причем γ_{\pm} может стать больше единицы. Подобный ход зависимости наблюдается в действительности (рис. 1.4).

Уравнение (1.50) пригодено для определения коэффициентов активности в растворах с $I \leq 0,1$ – $0,3$. При дальнейшем повышении концентрации изменяются коэффициенты активности обусловлено в основном влиянием ассоциации и гидратации ионов и не может быть объяснено с помощью электростатической теории.

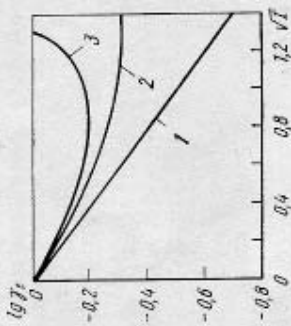


Рис. 1.3. Характер зависимости $\lg \gamma_{\pm}$ от \sqrt{I} , соответствующий уравнениям (1.47) (1), (1.48) (2), (1.50) (3) для одно-двухвалентного электролита

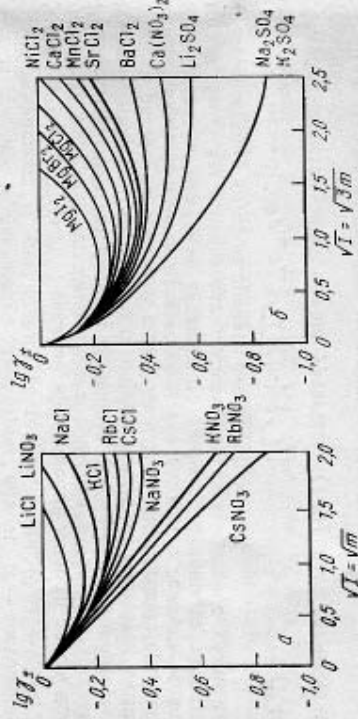


Рис. 1.4. Наблюдаемая зависимость $\lg \gamma_{\pm}$ от \sqrt{I} для одно-двухвалентных электролитов (а) и одно-двух- и двух-одновалентных электролитов (б) при 25 °С

§ 1.7. Коэффициенты активности электролитов в растворах с высокой концентрацией

Ассоциация ионов [4, 5]

В концентрированных растворах электролитов расстояния между противоположно заряженными ионами становятся настолько малыми, что их электростатическое притяжение преобладает над теп-

ловым движением, в результате чего образуется нейтральная частица, называемая ионной парой. От недиссоциированного соединения ионная пара отличается тем, что действующие в ней силы чисто электростатические, ионы находятся на больших расстояниях (могут быть разделены молекулами растворителя) и продолжительность жизни пар мала (они непрерывно возникают и распадаются).

Сравнительно простая и в то же время довольно точная теория ионной ассоциации разработана Бьеррумом. В основе теории лежит расчет вероятности нахождения ионов i на различных расстояниях от противоположно заряженного центрального иона j .

С учетом распределения Больцмана в сферическом слое выбранного иона j находится число ионов i , равное

$$dn_i = n_i e^{A/(kT)} 4\pi r^2 dr, \quad (1.52)$$

где n_i — число ионов типа i в единице объема раствора; A — работа, необходимая для удаления одного иона i , находящегося на расстоянии r от иона j , на бесконечно большое расстояние от последнего; $4\pi r^2 dr$ — объем сферического слоя с ионом j в центре.

Величина A определяется электростатическим взаимодействием кулоновского типа: $A = -z_i z_j e^2 / (er)$. Поэтому

$$dn_i = n_i \left[\exp \left(-\frac{z_i z_j e^2}{ekT} \right) \right] 4\pi r^2 dr. \quad (1.53)$$

Зависимость плотности распределения ионов i (т. е. dn_i/dr) от радиуса $\rho(r)$, характеризующая вероятность нахождения этих ионов на различных расстояниях от центрального иона j , проходит через минимум (рис. 1.5). Расстояние h , соответствующее точке минимума, равно

$$h = |z_i z_j| e^2 / (2ekT). \quad (1.54)$$

Уменьшение r при значениях, меньших h , приводит к быстрому увеличению плотности распределения ионов i вследствие возрастания энергии электростатического взаимодействия. Медленное увеличение $\rho(r)$ при $r > h$ объясняется тем, что сфера вокруг иона j , к которой может подойти противоположно заряженный ион, увеличивается. Согласно теории Бьеррума, все ионы противоположного знака, находящиеся один от другого на расстоянии, меньшем h , ассоциируют в ионные пары. Очевидно, число ионных пар тем больше, чем меньше среднее расстояние между ионами в растворе, т. е. чем выше концентрация раствора.

В соответствии с уравнением (1.54) образование ионной пары в среде с высокой диэлектрической постоянной возможно лишь при малых расстояниях между ионами. Однако, несмотря на высокую диэлектрическую постоянную воды, доказано образование ионных пар в концентрированных водных растворах солей.

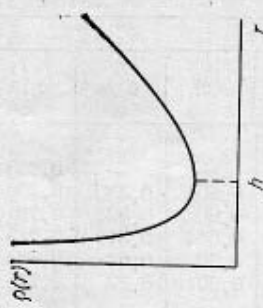


Рис. 1.5. Характер плотности распределения ионов $\rho(r)$ вокруг противоположно заряженного центрального иона

Таблица 1.2. Коэффициенты активности γ_{\pm} сильных электролитов при 25 °С

Электролит	Концентрация, моль/1000 г H ₂ O										
	0,001	0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	20
HClO ₄	—	—	—	0,803	0,778	0,769	0,823	1,055	3,11	30,9	—
HCl	0,966	0,904	0,830	0,796	0,767	0,757	0,809	1,009	2,38	10,44	—
HNO ₃	0,965	0,902	0,823	0,791	0,754	0,720	0,724	0,781	1,054	1,679	2,571
H ₂ SO ₄	0,830	0,544	0,340	0,265	0,209	0,156	0,132	0,128	0,208	0,559	1,940
NaOH	—	0,90	0,82	0,764	0,725	0,688	0,677	0,707	1,074	3,22	19,28
KOH	—	0,90	0,82	0,776	0,739	0,712	0,735	0,863	1,67	6,05	—
NaClO ₄	—	—	—	0,775	0,729	0,668	0,629	0,609	0,649	0,810	—
NaCl	0,966	0,904	0,823	0,778	0,735	0,681	0,657	0,668	0,874	—	—
KCl	0,965	0,901	0,815	0,770	0,718	0,649	0,604	0,573	0,590	—	—
NH ₄ Cl	—	—	—	0,770	0,718	0,649	0,603	0,570	0,562	—	—
NaNO ₃	0,966	0,90	0,82	0,762	0,703	0,617	0,548	0,478	0,386	—	—
KNO ₃	—	—	—	0,739	0,663	0,545	0,443	0,333	—	—	—
NH ₄ NO ₃	—	—	—	0,740	0,677	0,582	0,504	0,419	0,302	0,221	0,153
Na ₂ CO ₃	—	—	—	0,466	0,394	0,313	0,264	—	—	—	—
Na ₂ SO ₄	—	—	—	0,452	0,371	0,270	0,204	0,1544	—	—	—
K ₂ SO ₄	—	—	—	0,436	0,356	0,261	—	—	—	—	—
CuCl ₂	—	—	—	0,510	0,457	0,413	0,419	0,468	0,623	—	—
NiCl ₂	—	—	—	0,523	0,479	0,464	0,536	0,906	4,69	—	—
ZnCl ₂	—	—	—	0,518	0,465	0,396	0,341	0,291	0,356	—	—
CdCl ₂	—	—	—	0,228	0,164	0,101	0,067	0,044	0,028	—	—
CdI ₂	—	—	—	0,106	0,069	0,038	0,025	0,018	—	—	—
9-373	CuSO ₄	0,74	0,41	0,21	0,15	0,104	0,062	0,042	—	—	—
	NiSO ₄	—	—	—	0,150	0,105	0,063	0,043	0,034	—	—
	ZnSO ₄	—	—	—	0,150	0,104	0,063	0,044	0,036	—	—
	CdSO ₄	—	—	—	0,150	0,103	0,062	0,042	0,032	—	—
	Na ₃ PO ₄	—	—	—	0,293	0,216	0,134	—	—	—	—
	LaCl ₃	—	—	—	0,314	0,274	0,266	0,342	0,825	—	—
	La(NO ₃) ₃	—	—	—	0,317	0,256	0,211	0,202	0,228	—	—
	Al ₂ (SO ₄) ₃	—	—	—	0,035	0,023	0,014	0,018	—	—	—
	K ₃ Fe(CN) ₆	—	—	—	0,268	0,212	0,155	0,128	—	—	—
	K ₄ Fe(CN) ₆	—	—	—	0,139	0,099	0,061	—	—	—	—
	UO ₂ SO ₄	—	—	—	0,150	0,102	0,061	0,044	0,037	0,050	—
	UO ₂ (ClO ₄) ₂	—	—	—	0,604	0,612	0,862	1,341	5,70	724	—

Таблица 1.3. Концентрация растворов с одинаковой активностью воды (a_w) при 25 °С, моль/1000 г H₂O

a_w	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NaOH	KOH	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	Ca(NO ₃) ₂
0,95	0,313	1,409	1,263	1,465	1,361	1,490	1,722	1,525	0,927	1,092
0,90	2,36	2,68	2,224	2,726	2,48	2,828	3,65	2,96	1,584	2,04
0,85	3,24	3,87	3,025	3,840	3,45	4,035	5,76	—	2,118	2,89
0,80	4,06	5,04	3,730	4,798	4,33	5,148	8,00	—	2,579	3,68
0,70	5,58	7,31	5,042	6,565	5,97	—	—	—	3,400	5,16
0,60	7,04	9,76	6,341	8,183	7,51	—	—	—	4,188	6,65
0,50	8,56	12,67	7,722	9,792	9,10	—	—	—	4,990	—
0,40	10,27	16,62	9,304	11,54	10,89	—	—	—	5,912	—
0,30	12,38	22,0	11,25	13,63	12,97	—	—	—	7,183	—
0,20	15,11	31,8	13,94	16,67	15,74	—	—	—	—	—
0,10	—	50,4	18,48	23,05	20,40	—	—	—	—	—

Ассоциация ионов возможна не только в ионные пары, но и в более сложные образования — ионные тройники (Me^+A-Me^+ или $A-Me^+A-$) и т. д.
Как ясно из уравнения (1.54), с повышением температуры степень образования ионных пар должна уменьшаться.

Влияние гидратации ионов

Концентрация ионов в растворе определяется отношением числа данных ионов к общему числу частиц всех видов.

В электростатической теории при обсуждении коэффициентов активности ионов подразумевается, что общее число частиц равно сумме чисел молекул растворителя и ионов.

Гидратация ионов, сопровождающаяся связыванием молекул воды, приводит к уменьшению общего числа частиц: в гипотетическом предельном случае вся вода может быть связана с ионами, и тогда общее число частиц должно быть равно числу ионов. Влияние связывания растворителя может оказаться настолько значительным, что увеличение концентрации электролита в растворе будет сопровождаться не снижением коэффициента активности, обусловленным электростатическим взаимодействием ионов, а увеличением его, причем коэффициент активности может стать огромным. Например, γ в растворах, содержащих в 1000 г H_2O 20 молей $LiBr$, 9 молей $SaBr_2$, 16 молей $HClO_4$, соответственно равен 485, 696, 500. При одинаковой концентрации электролита в растворе коэффициент активности тем больше, чем сильнее гидратованы ионы, на которые диссоциирует электролит; так, при содержании в 1000 г H_2O 10 молей HCl , $HClO_4$, HNO_3 , NH_4NO_3 , $LiNO_3$ коэффициенты активности равны соответственно 10,44; 30,9; 1,68; 0,22; 2,44.

Сопоставление коэффициентов активности электролитов различных типов

В настоящее время известны коэффициенты активности большого числа электролитов в водных растворах различной концентрации.

Наиболее полные таблицы коэффициентов активности приведены в монографии Р. Робинсона и Р. Стокса [5] и в сборнике «Вопросы физической химии растворов электролитов» [6].

Данные, характеризующие зависимость коэффициентов активности некоторых электролитов и воды от концентрации или ионной силы раствора, представлены в табл. 1.2 и 1.3 и на рис. 1.4.

Приведенные данные позволяют выявить некоторые закономерности, характеризующие зависимость коэффициентов активности электролитов различных типов от концентрации раствора.

1. В разбавленных растворах коэффициент активности уменьшается с ростом концентрации. Для многих (хотя и не всех) электролитов кривая зависимости коэффициента активности от концентрации имеет минимум, и при дальнейшем повышении концентрации коэффициент активности может достигать очень высоких величин.

2. Коэффициенты активности электролитов, образованных одним и тем же катионом, снижаются по мере увеличения заряда аниона:
 $\gamma_{NaCl} > \gamma_{Na_2SO_4} > \gamma_{Na_3PO_4}$; $\gamma_{K_2Fe(CN)_6} > \gamma_{K_4Fe(CN)_6}$;
3. Коэффициенты активности электролитов, образованных одним и тем же анионом, как правило, снижаются по мере увеличения заряда катиона:
 $\gamma_{NaCl} > \gamma_{CaCl_2} > \gamma_{LaCl_3}$; $\gamma_{FeCl_3} > \gamma_{FeCl_2} > \gamma_{Na_2SO_4}$;

$> \gamma_{ZnSO_4} > \gamma_{Al_2(SO_4)_3}$. Однако перхлораты двухвалентных металлов имеют очень высокие коэффициенты активности.

4. Электролиты с многовалентными катионами обычно имеют более высокий коэффициент активности, чем электролиты аналогичного типа валентности, содержащие многовалентный анион (т. е. при $\nu_+ \cdot \nu_- = \nu_+ \cdot \nu_-$): $\gamma_{LaCl_3} > \gamma_{Na_2SO_4}$; $\gamma_{Na_3PO_4}$. Это можно объяснить сильной гидратацией катионов и слабой гидратацией больших поливалентных анионов.

5. Коэффициенты активности электролитов, образованных одновалентными катионами с анионами Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , зависят от свойств катиона и уменьшаются в соответствии со следующим рядом: $Li^+ > Na^+ > NH_4^+ \approx K^+ > Rb^+ > Cs^+$. Для гидроокисей порядок изменяется на обратный.

6. Значения коэффициентов активности электролитов, образованных одновалентными анионами с катионами Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , убывают в ряду $I^- > Br^- > Cl^- > ClO_4^- > NO_3^-$.

7. Из одно-одновалентных электролитов с одинаковыми анионами наибольшие коэффициенты активности имеют кислоты (катион H^+).

Самое высокое значение коэффициента активности имеет перхлорат уранила: $\gamma = 1457$ при концентрации раствора 5,5 моль/1000 г H_2O .

Самое низкое значение коэффициента активности — $\gamma = 0,0140$ — имеет сульфат алюминия в растворе с концентрацией 0,6 моль/1000 г H_2O .

Глава 2

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОСТОГО РАСТВОРЕНИЯ

Выщелачивание — процесс избирательного извлечения одного или нескольких компонентов из руды, рудного концентрата или полупродукта в водный раствор¹.

Избирательность достигается соответствующим подбором реагентов и созданием условий (концентрация реагентов, температура и т. п.), при которых скорости выщелачивания компонентов сильно отличаются.

Выщелачивание — гетерогенный процесс, в котором участвуют по меньшей мере две фазы: твердое вещество и раствор; при неомогенности выщелачиваемого вещества, образовании твердого продукта, участии в процессе газообразного или твердого реагента число фаз может быть значительно больше.

¹ В данной книге термин «выщелачивание» применяется к извлечению металлов в растворы как из бедных, так и из богатых материалов, когда растворяется большая часть твердой фазы.

В зависимости от характера физико-химических процессов, протекающих при выщелачивании, различают следующие его виды.

✓ **Простое растворение** (не сопровождающееся химической реакцией), при котором металл извлекается в раствор в составе соединения, присутствовавшего в исходном материале.

В природе встречается сравнительно мало минералов, хорошо растворимых в воде: это в основном хлориды щелочных металлов и магнезия — каменная соль NaCl , сульфат KCl , карналлит $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Поэтому простому растворению, как правило, предшествуют подготовительные операции перевода металла в растворимую форму — спекание, сплавление, сульфатизирующий обжиг и др.

Выщелачивание с химической реакцией, в результате которой металл, присутствующий в исходном сырье в составе малорастворимого соединения, переходит в хорошо растворимую форму.

Выщелачивание с химической реакцией — наиболее распространенный вид выщелачивания, осуществляемый после предварительной подготовки либо без нее; при выщелачивании могут протекать реакции между окислами и кислотами или щелочами, обменные или окислительно-восстановительные реакции.

Равновесие процесса растворения вещества $\text{Me}_n \cdot \text{A}_m$ определяется изменением энергии Гиббса при переходе его в раствор.

В процессах простого растворения участвуют, как правило, вещества, в твердом состоянии образующие ионную кристаллическую решетку, а в растворе присутствующие в виде гидратированных ионов. Поэтому изменение энергии Гиббса при растворении определяется энергией кристаллической решетки и энергией гидратации ионов.

§ 2.1. Характеристика воды как растворителя [1—3]

Спектроскопическими исследованиями молекул воды в газообразном состоянии установлено, что они нелинейны: атомы водорода расположены на расстоянии 0,097 нм от атома кислорода и на расстоянии 0,154 нм друг от друга; угол связи $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ равен $105^\circ 03'$ (рис. 2.1).

Изолированная молекула воды имеет дипольный момент, равный 1,86 Д [1 Дебай (Д) равен $3,333 \cdot 10^{-30}$ Кл \cdot м], направленный по биссектрисе угла (отрицательный полюс диполя со стороны кислорода).

Стереохимия молекулы воды определяется четырьмя тетраэдрически расположенными орбиталями в «валентной оболочке» атома кислорода. Две из этих орбиталей используются для связей $\text{O}-\text{H}$, а две другие заняты неподеленными парами электронов.

Избыток электронной плотности в местах расположения неподеленных пар электронов создает два отрицательных полюса

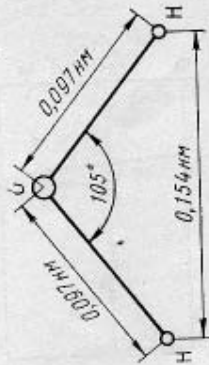


Рис. 2.1. Строение молекулы воды

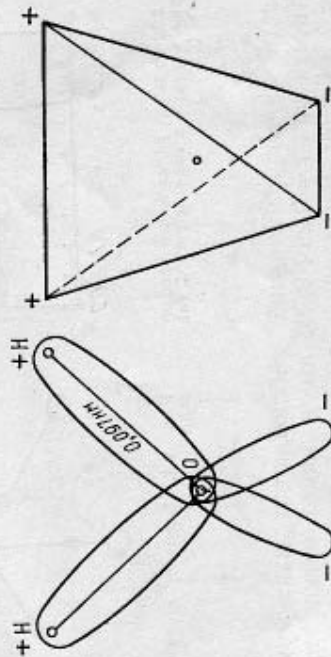


Рис. 2.2. Расположение электрических полюсов в молекуле воды

са, а недостаток ее в местах расположения протонов — два положительных полюса; электрические заряды размещаются в вершинах тетраэдра, центром которого является атом кислорода (рис. 2.2).

Структура воды, подобно структуре льда, в значительной степени определяется водородными связями, приводящими к высокой степени ассоциации молекул. Вода имеет отчетливо выраженный ближний порядок, обнаруживаемый при изучении рассеяния рентгеновских

лучей по функции радиального распределения $\rho(r)$ (рис. 2.3). Эта функция выражает среднее число молекул в единице объема на расстоянии r от центра выбранной молекулы, отнесенное к среднему числу молекул в единице объема жидкости. На больших расстояниях $\rho(r)$ стремится к среднему значению плотности $[\rho(r) \rightarrow 1]$, в

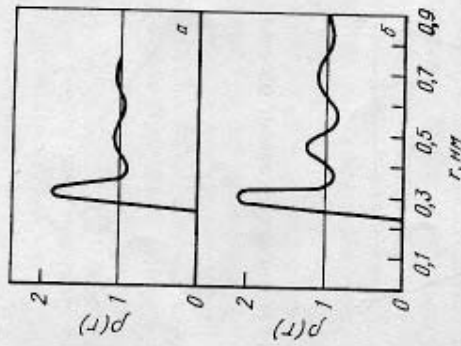


Рис. 2.3. Функции радиального распределения молекул в воде при 83°C (а) и 1,5°C (б).

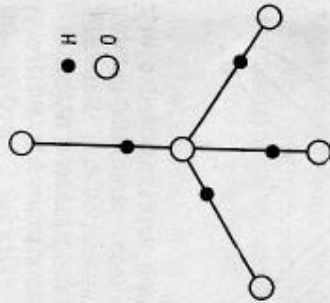


Рис. 2.4. Элемент структуры льда

области малых расстояний наблюдаются максимумы плотности при $r=0,29 \div 0,305$ нм и менее четкие при $r \approx 0,5$ и $0,7$ нм. Расстояния $\sim 0,3$ нм близки к расстояниям между атомами кислорода в структуре льда¹. Как и в структуре льда, каждая молекула воды окружена четырьмя другими, причем тетраэдры, образованные электрическими полюсами молекул, соприкасаются противоположно заряженными вершинами. Атом кислорода каждой молекулы воды расположен в центре тетраэдра, вершинами которого являются атомы кислорода соседних молекул. Между центральным и находящимися в вершинах атомами кислорода располагаются атомы водорода,

¹ Поскольку атомы водорода рассеивают рентгеновские лучи в значительно меньшей степени, чем атомы кислорода, кривые $\rho(r)$ выявляют только расположение атомов кислорода.

два из которых ковалентно связаны с центральным атомом, а два других образуют с ним водородную связь, оставаясь ковалентно связанными с другими атомами кислорода (рис. 2.4).

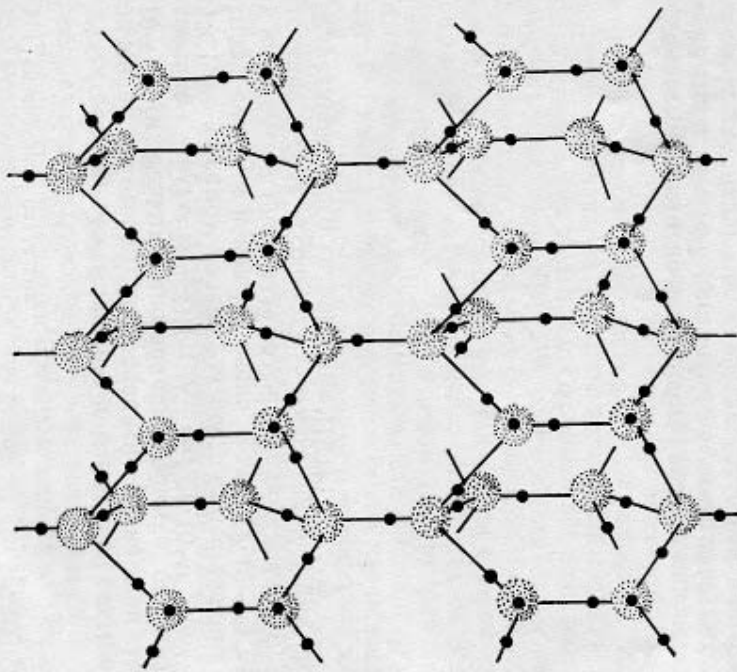


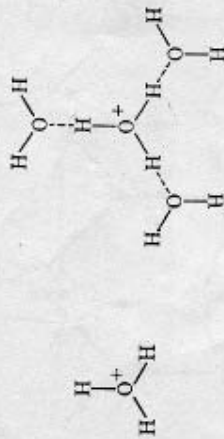
Рис. 2.5. Структура льда

Подобное взаимное расположение молекул воды приводит к образованию ажурной структуры льда (рис. 2.5), в которой размеры пустот равны или превышают размеры молекул воды. При плавлении льда пустоты тетраэдрической структуры заполняются молекулами воды, в результате чего плотность воды увеличивается на 8,3%, а при нагревании от 0 до 4°C — еще на 0,012%. Поэтому среднее число ближайших соседей в жидкой воде, равное 4,4—4,9, несколько выше, чем у льда (4).

Более выраженные, чем у других соединений водорода, межмолекулярные связи объясняют относительно высокую температуру плавления и кипения воды:

	NH ₃	H ₂ O	HF	H ₂ S
Температура кипения, °C	-33	100	20	-60
Температура плавления, °C	-78	0	-84	-86

Электропроводность тщательно очищенной воды, обусловленная некоторой диссоциацией, равна при 18°C 4·10⁻⁶ См/м. Реакцию диссоциации обычно описывают уравнением $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$; $K_w = 1,01 \cdot 10^{-14}$ г-ион²/л² (25°C), но на самом деле вероятность существования негидратированных ионов H⁺ очень мала (1·10⁻¹⁸⁰), так как межмолекулярное взаимодействие обуславливает образование в воде ассоциатов — ионов гидроксония H₃O⁺ и гидратированного гидроксония H₃O₄⁺:



Диэлектрическая проницаемость воды очень велика ($\epsilon = 87,8$ при 0 и 78,7 при 25°C), и этим объясняются высокие диссоциирующие свойства воды как растворителя [величина диссоциирующей силы растворителя прямо пропорциональна его диэлектрической постоянной (правило Каблукова — Томпсона)]. Дипольные молекулы воды, образуя вокруг ионов на поверхности растворимого кристалла гидратную оболочку, ослабляют связи между ионами (в 6 раз по сравнению с вакуумом), вследствие чего происходит растворение с диссоциацией.

§ 2.2. Энергия гидратации ионов

Катионы и анионы растворенных в воде ионных кристаллов находятся в ней в гидратированной форме. Под гидратацией понимают совокупность изменений, связанных

с образованием раствора определенных в газобразном состоянии и в воде этим энергия Гиббса, энтальпия и энтропия — это изменение энергии Гиббса, соли при переходе ионов, образующих образного состояния в раствор. Энергия в большой степени определяет и процессы извлечения металлов из водных рассматриваются расчетные и экспериментальные энергии гидратации ионов

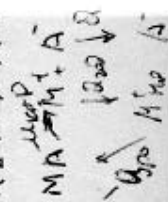
Эмпирические уравнения для расчета энергии гидратации [1,

Взаимодействие ионов с водой (гидратация) имеет сложный характер. Оно может быть описано с помощью уравнения, составленного с учетом ковалентной связи молекулами воды; возможность такой связи на наличие у атома кислорода неподеленных пар. Между ионами и дипольными электростатическими силами, происходящими из поля иона, происходит взаимодействие как с диэлектрической средой, так и с водой в структуре воды и т. д. Кроме того, в растворах с высокой концентрацией ионов между растворенными ионами с протом, приводящее к образованию пар, тройников и т. д.).

В настоящее время нет методик и численных параметров гидратации ионов. Все виды взаимодействия между ионами и молекулами воды (М. Борна, А. М. Сухотина и др.) включают тол «физического» типа. Между тем существуют образующие комплексы, то с «физической» природой, намного превосходящие по значению вклад в энергию и дают наибольший вклад в энергию гидратации ионов.

Довольно высокая точность и простота энергии гидратации ионов обеспечив вани эмпирических уравнений. По форме к уравнению Борна:

$$\Delta H_{гидр} = -69,25 z^2 / (r_{и} + \Delta) \text{ кДж/моль}$$



ва из ответственности гидратации и энтропии, из газовой фазы в водную фазу. Ниже методы оп-

нов) имеет с «химической» диссоциацией ионами и обусловленными электронными действиями молекул с растворенными ионами. Возможно взаимодействие с ионами зарядом ассоциатов

термодинамически вычисляемой гидратации. Мищенко и др. в работе «Химическая энергия гидратации ионов» вычисления и использования близкого

$$(2.1)$$

$$\Delta H_{гидр} = -69,25 z^2 / (r_{и} + \Delta) \text{ кДж/моль}$$

где $\Delta H_{\text{гидр}}$ — энтальпия гидратации иона; $r_{\text{и}}$ — радиус иона, нм; Δ — постоянная поправка, равная 0,04 для анионов и 0,08 для катионов.

Очень хорошее совпадение с экспериментом (для ионов щелочных металлов и галогенов — практически полное) дает уравнение, предложенное К. П. Мищенко. При расчете по этому уравнению предполагают, что доминирующая роль в изменении энтальпии ионов при гидратации принадлежит ион-дипольному взаимодействию:

$$\Delta H_{\text{гидр}} = -N_A n z e^2 \mu / (r_{\text{и}} + r_{\text{H}_2\text{O}} \pm \beta)^2, \quad (2.2)$$

где N_A — число Авогадро; n — число молекул воды в ближнем к иону слое; z — величина заряда иона (без учета его знака); μ — дипольный момент воды; $r_{\text{и}}$ — радиус иона, нм; $r_{\text{H}_2\text{O}}$ — эффективный радиус молекулы воды, принимаемый равным 0,193 нм; β — поправка, связанная с асимметрией положения дипольного момента в молекуле воды; расстояние между центрами диполя и катиона больше, а диполя и аниона меньше суммы $r_{\text{и}} + r_{\text{H}_2\text{O}}$ на величину $\beta = 0,025$ нм.

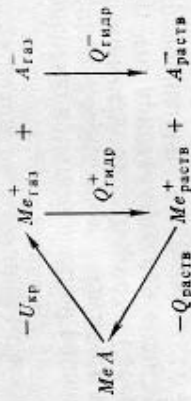
При подстановке $r_{\text{H}_2\text{O}} = 0,193$ нм, $\beta = 0,025$ нм, $n = 8$ (одинакового для всех ионов) и численных значений остальных величин получаем:

$$\Delta H_{\text{гидр}} = -42,57 z / (r_{\text{и}} + 0,193 \pm 0,025)^2 \text{ кДж/моль}. \quad (2.3)$$

Экспериментальное определение энергии гидратации

Экспериментально энергию гидратации определяют с помощью следующего цикла:

- 1) один моль кристаллической соли превращается в газообразные ионы; при этом поглощается энергия, равная энергии кристаллической решетки;
 - 2) газообразные ионы переносятся в раствор; при этом выделяется энергия, равная сумме энергий гидратации положительно и отрицательно заряженных ионов;
 - 3) из раствора выделяется исходная соль в кристаллическом состоянии; этот процесс сопровождается затратой энергии, равной энергии растворения соли.
- Этот цикл можно представить следующей схемой:



$$-U_{\text{кр}} + Q_{\text{гидр}}^{+} + Q_{\text{гидр}}^{-} - Q_{\text{раств}}^{-} = 0;$$

$$Q_{\text{гидр}}^{+} + Q_{\text{гидр}}^{-} = Q_{\text{гидр}}^{\pm} = U_{\text{кр}} + Q_{\text{раств}}^{-}.$$

Таким образом, для определения энергии необходимо знать величины энергии решетки и теплоты растворения.

Теплота растворения соли определяется классическим методом или (менее точно) из энтальпийности от температуры; $\ln m = Q_{\text{р}}$ где m — растворимость соли, выраженная в молях на килограмм; $Q_{\text{р}}$ — теплота растворения, вычисляемая по наклону прямой в координатах $\ln m - 1/T$.

Энергия кристаллической решетки в основном электростатическим взаимодействием может быть рассчитана теоретически [1].

Для кристаллических решеток, образующихся при взаимодействии ионов металлов, не поляризуемых друг друга (галогенидов и щелочноземельных металлов, комплексных ионов), достаточно точно дает расчет энергии решетки по уравнению А. Д. Капустинского:

$$U_{\text{кр}} = 120,2 \frac{z_{\text{к}} z_{\text{а}} v}{r_{\text{к}} + r_{\text{а}}} \left(1 - \frac{0,0345}{r_{\text{к}} + r_{\text{а}}} \right),$$

где $U_{\text{кр}}$ — энергия кристаллической решетки; $z_{\text{к}}$ и $z_{\text{а}}$ — заряды катиона и аниона; $r_{\text{к}}$ и $r_{\text{а}}$ — химические радиусы катиона и аниона (в шмидту); v — число ионов, образующих моль соли.

В случае солей типа Me_2A и Me_3A , входящих металлов это уравнение дает заниженную оценку.

Анализ уравнения Капустинского показывает, что прочность кристаллической решетки в зависимости от зарядов катиона и аниона, у

радации
ической

иметри-
сти рас-
) + const,
м спосо-
нсу угла

ляется в
ионов и

ых иона-
а щелоч-
рупными
зультаты
ическому

(2.4)

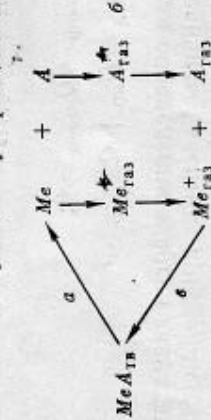
Дж/моль;
кристалло-
Гольд-
кулу дан-

солей пе-
прибли-

зывает, что
г при уве-
ни их ра-

диусов и увеличении числа ионов, образующих молекулу соли.

Экспериментально энергию кристаллической решетки большей частью определяют посредством косвенного метода, используя термодинамический цикл Борна — Габер. В этом цикле полагают, что кристаллическая соль превращается в следующие превращения:



а) один моль кристаллической соли превращается в элементы в их стандартном состоянии; при этом поглощается количество энергии, равное термодинамической теплоте образования соли;

б) элементы в их стандартных состояниях превращаются в газообразные ионы; при этом затрачивается энергия образования газообразного катиона и газообразного аниона (обычно обе эти величины сложные и складываются из энергии перевода элементов из стандартного состояния в одноатомные газы и энергии ионизации одноатомных газов);

в) газообразные ионы конденсируются в кристаллическую соль; при этом выделяется энергия, равная, в соответствии с определением, энергии кристаллической решетки.

Поскольку в результате всех превращений вновь получена исходная соль, сумма энергетических эффектов всех ступеней цикла должна быть равной нулю; следовательно, каждый из энергетических эффектов может быть определен, если известны остальные.

Величина $Q_{\text{гидр}}^+$, определяемая из цикла растворения, является суммарной теплотой гидратации ионов данной соли. Экспериментально определить теплоты гидратации катионов и анионов порознь невозможно; эти величины могут быть рассчитаны при разделении суммарной теплоты гидратации на ионные составляющие с использованием различных методов. В настоящее время общепринятым является метод разделения, предложен-

ный К. П. Мищенко. В основе методиче- жение о равенстве химических теплот Cs⁺ и I⁻. Это предположение обосновано практически одинаковым расстоянием и диполей воды при гидратации метричности положения диполя): $r_{\text{I}^-} = 0,216 \text{ нм}$; $r_{\text{Cs}^+} + 0,025 \text{ нм} \approx r_{\text{I}^-}$ — ионы Cs⁺ и I⁻ имеют одинаковое с оболочек (по 54 электрона).

$Q_{\text{гидр}}^{\text{I}^-} = \frac{1}{2} Q_{\text{гидр}}^{\text{CsI}}$, можно рассчитать других ионов:

$$Q_{\text{гидр}}^{\text{I}^-} = Q_{\text{гидр}}^{\text{CsI}} - Q_{\text{гидр}}^{\text{Cs}^+}; \quad Q_{\text{гидр}}^{\text{K}^+} = Q_{\text{гидр}}^{\text{KI}}$$

В пользу метода Мищенко гово- ных данных, например полученные тов близкие значения теплот гидратации и Cl⁻, имеющих в водных растворах ионы Cs⁺ и I⁻.

Рассчитанные по методу Мищенко гидратации некоторых ионов Из данных табл. 2.1 можно судить.

1. Энтальпия гидратации расте- ционально квадрату заряда ионов тионов:

Катион	Me ⁺	Me ²⁺
$-\Delta H_{\text{гидр}}$, кДж/моль	450	1800 (450 · 2 ²)

2. Энтальпия гидратации умень- ем радиуса ионов. Этим объясняет- лия некоторых свойств лития в вод- нию с другими щелочными мета-

Так, атомные радиусы в ряду растут от лития к цезию, и литий нин менее активен, чем другие щел- сте с тем в водной среде литий — тельный элемент (нормальный по- —3,02 В, натрия —2,71 В). Это сви- тацией иона лития, что обусловл- тические различия между литием ионов по сравнению с менее ги-

ит предполо- тации ионов я прежде все- кду центрами- четом несим- (69 нм; $r_{\text{I}^-} =$ Кроме того, электронных ив $Q_{\text{гидр}}^{\text{Cs}^+} =$ плоты гидра-

и т. д.

жество опыт- льгате расче- знов K⁺, NH₄⁺ аковые кажу- чения энталь- ы в табл. 2.1. едующие вы-

ерно пропор- ности для ка-

Me ⁴⁺	7200 (450 · 4 ²)
------------------	------------------------------

с возрастаю- шаяся анома- творе по срав- тых металлов- еском отноше- металлы. Вме- лектроотрица- лия равен- льной гидра- льные энерги- раствором его- анным ионом

Таблица 2.1. Энтальпия $\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ}$, энтропия $\Delta S_{\text{гидр}}^{\circ}$ и энергия Гиббса $\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ}$ гидратации ионов в бесконечно разбавленных растворах при 298 К

Ион	$\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ}$ кДж/моль	$\Delta S_{\text{гидр}}^{\circ}$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ}$ кДж/моль	Ион	$\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ}$ кДж/моль	$\Delta S_{\text{гидр}}^{\circ}$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ}$ кДж/моль
H ⁺	1109	—	—	Fe ²⁺	4418	440,6	4287
H ₃ O ⁺	460	92,0	—	Ce ⁴⁺	6552	—	—
Li ⁺	531	61,1	504	BH ₄ ⁻	—	49,4	—
Na ⁺	423	339	405	Br ⁻	318	56,15	301
K ⁺	339	25,9	331	BrO ₃ ⁻	—	92,9	—
Rb ⁺	314	13,4	310	CH ₃ COO ⁻	422,6	—	—
Cs ⁺	280	10,0	277	Cl ⁻	351	71,5	330
NH ₄ ⁺	326	46,4	312	ClO ₄ ⁻	226	55,6	209
Cu ⁺	611	96,6	582	CN ⁻	347	96,2	318
Ag ⁺	490	66,65	473	CNS ⁻	310	142	—
Tl ⁺	343	21,3	337	F ⁻	485	128,4	447
Be ²⁺	2515	338,9	2414	HCOO ⁻	414	—	—
Mg ²⁺	1954	240,2	1882	HCO ₃ ⁻	381	—	—
Ca ²⁺	1615	183,7	1561	HS ⁻	343	—	—
Sr ²⁺	1477	164,4	1428	I ⁻	280	33,68	270
Ba ²⁺	1339	129,7	1297	IO ₄ ⁻	—	46,0	—
Ra ²⁺	1297	96,2	1268	MnO ₄ ⁻	247	53,1	231
Zn ²⁺	2075	240,8	2003	NO ₂ ⁻	410	—	—
Cd ²⁺	1837	202,1	1778	NO ₃ ⁻	310	70,7	289
Hg ²⁺	1854	171,1	1803	OH ⁻	510	157,3	463
Cu ²⁺	2130	247,7	2056	ReO ₄ ⁻	—	38,9	—
Co ²⁺	2088	264,0	2008	CO ₃ ⁻	1389	266,1	1310
Ni ²⁺	2138	274,5	2056	CrO ₄ ²⁻	—	205,4	—
Fe ²⁺	1954	264,0	1875	MoO ₄ ²⁻	—	205	—
Cr ²⁺	1883	—	—	S ²⁻	1339	152,3	1294
Mn ²⁺	1879	227,2	1811	SO ₄ ²⁻	1017	219,7	951
Pb ²⁺	1515	126,4	1477	SO ₃ ⁻	—	267,8	—
Al ³⁺	4707	436,8	4577	SeO ₄ ²⁻	—	231,8	—
Ga ³⁺	4732	481,2	4589	AsO ₄ ³⁻	—	400,0	—
In ³⁺	4159	401,7	4039	PO ₄ ³⁻	—	456,1	—
Tl ³⁺	4234	326,4	4136	—	—	—	—
Sc ³⁺	4008	364	3900	—	—	—	—
Y ³⁺	3669	338,9	3568	—	—	—	—
La ³⁺	3330	305,4	3239	—	—	—	—
Ce ³⁺	3598	343,1	3498	—	—	—	—

натрия. В расплавленных средах, где с тапия, литий имеет потенциал, более чем потенциалы других щелочных мета

Энтропия и энергия Гиббса гидратации

Энтропия гидратации иона представля энтропий иона в растворе и в газобр $\Delta S_{\text{гидр}}^{\circ} = S_{\text{раств}}^{\circ} - S_{\text{газ}}^{\circ} + R \ln 22,4 = 25,9 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ введено для учета дартных состояниях иона в газе (1 мо растворе (1 моль на 1 л)).

Энтропия гидратации соли может из цикла растворения по данным об лической решетке и энтропии раство можно рассчитать из температурной творимости либо другими методами.

При разделении энтропии гидрата ствляющие обычно условно принима гидратации иона H⁺ равна нулю. Для ловных значений энтропии ионов к абс димо приписать протону в водном ра ое стандартное значение энтропии. этого значения окончательно не реше литературным источникам, оно сос —23 Дж/(моль·К). По-видимому, на следует считать значение $S_{\text{H}^{+}\text{aq}}^{\circ} = -1$ согласующееся с величиной $\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ}$ по делении теплот по методу Мищенко.

При переходе от относительных абсолютным необходимо в случае ка ски прибавить, а в случае аниона вы z — заряд иона.

Следует отметить, что вследствие $S_{\text{H}^{+}\text{aq}}^{\circ}$ для расчета энергии Гиббса и можно использовать и относительны значения энтропий гидратации ионов: чинах $\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ}$ лежат в пределах пот

Энтропии гидратации некоторых нов, отнесенные к $S_{\text{H}^{+}\text{aq}}^{\circ} = 0$, приведен

Сопоставление значений энтропии личных ионов позволяет сделать следу

разность остоянии: $R \ln 22,4 =$ в стан- ;4 л) и в пределена кристал- эследнюю эсти рас- онные со- энтропия да от ус- м необхо- пределен- о выборе азличным от 0 до надежным (моль·К), и при раз- $\Delta S_{\text{гидр}}^{\circ}$ к гебранге- $S_{\text{H}^{+}\text{aq}}^{\circ}$, где величины ин ионов солютные в вели- и. и анио- 1. 2.1. ации раз- лводны:

1. Независимо от знака и величины заряда ионов энтропия гидратации отрицательна, т. е. повышение температуры приводит к увеличению $\Delta S_{\text{гидр}}^{\circ}$ (уменьшение гидратации).

2. Абсолютная величина энтропии гидратации ионов с одинаковым зарядом тем больше, чем больше теплота гидратации.

Взаимосвязь между изменением энтропии и энтропии при гидратации одноатомных ионов приближенно описывается уравнением, предложенным С. И. Дракиным и обоснованным Г. А. Крестовым [3]:

$$\Delta S_{\text{гидр}}^{\circ} = A + B \Delta H_{\text{гидр}}^{\circ} / z, \quad (2.5)$$

в котором $A \approx -84$ Дж/(моль·К), $B \approx 0,35$ К⁻¹.

3. Многоатомные ионы имеют большую по абсолютной величине энтропию гидратации, чем одноатомные при одинаковых значениях заряда и теплоты гидратации.

В табл. 2.1 приведены значения энергии Гиббса гидратации ионов, вычисленные по уравнению $\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ} = \Delta H_{\text{гидр}}^{\circ} - T \Delta S_{\text{гидр}}^{\circ}$. Поскольку энергия Гиббса гидратации мало отличается от энтропии, характер зависимости этих величин от заряда и радиуса ионов одинаков.

§ 2.3. Растворимость солей

Расчет энергии Гиббса растворения

Из рассмотренного ранее цикла растворения видно, что изменения термодинамических функций при растворении соли, гидратации и образовании кристаллической решетки связаны между собой соотношениями:

$$\Delta H_{\text{раств}}^{\pm} = \Delta H_{\text{гидр}}^{\pm} - \Delta H_{\text{кр}}^{\circ};$$

$$\Delta S_{\text{раств}}^{\pm} = \Delta S_{\text{гидр}}^{\pm} - \Delta S_{\text{кр}}^{\circ};$$

$$\Delta G_{\text{раств}}^{\pm} = \Delta G_{\text{гидр}}^{\pm} - \Delta G_{\text{кр}}^{\circ};$$

$$\Delta G_{\text{раств}}^{\pm} = \Delta H_{\text{раств}}^{\pm} - T \Delta S_{\text{раств}}^{\pm}.$$

Аналогичные соотношения справедливы и для ионов составляющих этих функций.

Таким образом, если известны значения $\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ}$, $\Delta S_{\text{гидр}}^{\circ}$, $\Delta H_{\text{кр}}^{\circ}$ и $\Delta S_{\text{кр}}^{\circ}$, можно рассчитать энтропию, энтропию и энергию Гиббса растворения.

Если исходные данные для расчета можно воспользоваться приближенными значениями кристаллической решетки, то можно уравнения Капустинского (2.4) и (2.3), а также эмпирическими расчетами энтропии растворения [4]:

для однозарядных анионов: $\Delta S_{\text{раств}}^{\circ}$

$$-11,2/r; \quad (2.6)$$

$$-20,8/r; \quad (2.7)$$

$$-27,6/r; \quad (2.8)$$

для двухзарядных катионов: $\Delta S_{\text{раств}}^{\circ}$

$$\Delta S_{\text{раств}}^{\circ}$$

где r — термодинамический радиус иона,

Энтропию образования кристаллических газобразных ионов, Дж/(моль·К), можно эмпирической формуле [4]:

$$\Delta S_{\text{кр}}^{\circ} = 107,5 \nu + 0,63 \left(\frac{\nu_{\text{к}} z_{\text{к}}^2}{r_{\text{к}}} + \frac{\nu_{\text{а}} z_{\text{а}}^2}{r_{\text{а}}} \right)$$

где $\nu_{\text{к}}$, $\nu_{\text{а}}$ и ν — соответственно число и суммарное число ионов в молекуле иона; r — радиус иона, нм.

Связь между растворимостью солей и

Процесс растворения ионного кристалла описывается уравнением

$$Me_{\nu_{\text{к}}} A_{\nu_{\text{а}}} \rightleftharpoons \nu_{\text{к}} Me_{\text{раств}}^{z_{\text{к}}} + \nu_{\text{а}} A_{\text{раств}}^{z_{\text{а}}}$$

Поскольку величина константы равновесия $\Delta G_{\text{раств}}^{\pm}$, известна энергия Гиббса растворения соли $\Delta G_{\text{раств}}^{\pm}$, представляется возможным рассчитать растворимость с помощью данных.

Между растворимостью и энергией Гиббса (или энтропией и энтропией) существует зависимость [4]:

$$\nu RT \ln a = -\Delta G_{\text{раств}}^{\pm} = -\Delta H_{\text{раств}}^{\pm} + T \Delta S_{\text{раств}}^{\pm}$$

* В случае ионов, приближающихся по форме к сферическим, тетраэдрическим, кубическим, термодинамический радиус кристаллическому (по Гольдшмиду) равен кристаллическому радиусу ионов, приведенным в работе [4].

утствуют, можно воспользоваться приближенными значениями кристаллической решетки, то можно уравнения Капустинского (2.4) и (2.3), а также эмпирическими расчетами энтропии растворения [4]:

$$-11,2/r; \quad (2.6)$$

$$-20,8/r; \quad (2.7)$$

$$-27,6/r; \quad (2.8)$$

для однозарядных катионов: $\Delta S_{\text{раств}}^{\circ}$

$$\Delta S_{\text{раств}}^{\circ}$$

где r — термодинамический радиус иона,

Энтропию образования кристаллических газобразных ионов, Дж/(моль·К), можно эмпирической формуле [4]:

$$\Delta S_{\text{кр}}^{\circ} = 107,5 \nu + 0,63 \left(\frac{\nu_{\text{к}} z_{\text{к}}^2}{r_{\text{к}}} + \frac{\nu_{\text{а}} z_{\text{а}}^2}{r_{\text{а}}} \right)$$

где $\nu_{\text{к}}$, $\nu_{\text{а}}$ и ν — соответственно число и суммарное число ионов в молекуле иона; r — радиус иона, нм.

Связь между растворимостью солей и

Процесс растворения ионного кристалла описывается уравнением

$$Me_{\nu_{\text{к}}} A_{\nu_{\text{а}}} \rightleftharpoons \nu_{\text{к}} Me_{\text{раств}}^{z_{\text{к}}} + \nu_{\text{а}} A_{\text{раств}}^{z_{\text{а}}}$$

Поскольку величина константы равновесия $\Delta G_{\text{раств}}^{\pm}$, известна энергия Гиббса растворения соли $\Delta G_{\text{раств}}^{\pm}$, представляется возможным рассчитать растворимость с помощью данных.

Между растворимостью и энергией Гиббса (или энтропией и энтропией) существует зависимость [4]:

$$\nu RT \ln a = -\Delta G_{\text{раств}}^{\pm} = -\Delta H_{\text{раств}}^{\pm} + T \Delta S_{\text{раств}}^{\pm}$$

* В случае ионов, приближающихся по форме к сферическим, тетраэдрическим, кубическим, термодинамический радиус кристаллическому (по Гольдшмиду) равен кристаллическому радиусу ионов, приведенным в работе [4].

где ν — число ионов, образующих молекулу соли; a — активность соли в насыщенном растворе; $\Delta G_{\text{раств}}^{\pm}$, $\Delta H_{\text{раств}}^{\pm}$ и $\Delta S_{\text{раств}}^{\pm}$ — соответственно энергия Гиббса, энтальпия и энтропия растворения соли.

Очевидно, что расчет растворимости с помощью термодинамических данных по уравнению (2.10) возможен лишь для малорастворимых соединений, когда активность соли в насыщенном растворе практически равна концентрации (коэффициент активности близок к единице). Если же растворимость соли велика, коэффициент активности отклоняется от единицы, причем, как показано в гл. 1, при различных концентрациях соли может принимать значения, во много раз меньшие или большие единицы.

Поскольку нет уравнений, описывающих зависимость коэффициентов активности от концентрации веществ в растворе, рассчитать концентрацию насыщенного раствора не удается.

В то же время, если принять, что активность пропорциональна концентрации, т. е. большие значения активности соли в насыщенном растворе соответствуют высокой растворимости, а малые — низкой, с помощью уравнения (2.10) можно качественно оценить растворимость различных солей. С помощью такой оценки К. Б. Яцимирский [4] наметил общую картину растворимости солей в зависимости от радиусов ионов, из которых они образованы.

1. В ряду солей с данным ионом растворимость отделяется прежде всего отношением радиусов катиона и аниона. Для солей типа MeA минимальное значение растворимости достигается при $r_k : r_a = 0,7$, для солей типа MeA_2 — при $r_k : r_a = 1,1$, а для солей типа Me_2A — при $r_k : r_a = 0,4 \div 0,6$ (в зависимости от абсолютных значений радиусов). Наибольшую растворимость имеют соли с максимальным различием радиусов катионов и анионов.

2. Растворимость зависит также от абсолютных размеров ионов: из солей с малой растворимостью, имеющих указанные выше отношения радиусов ионов, наименьшую растворимость имеют соли типа MeA с минимальными, а соли типов MeA_2 и Me_2A — с максимальными и максимальными радиусами обоих ионов.

3. Растворимость соли зависит от зарядов катионов и анионов. Растворимость солей, образованных двухза-

рядным катионом и однозарядным анионом, при $r_a \gg r_k$ значительно выше, а при $r_a \ll r_k$ — ниже, чем растворимость солей типа Me_2A и MeA_2 соответственно. Таким образом, при изменении отношения радиусов ионов (чем выше заряды ионов, составляющих молекулу соли, тем больше это отношение), растворимость солей изменяется закономерно, причем, чем выше заряды ионов, составляющих молекулу соли, тем больше это отношение.

Перечисленные закономерности позволяют объяснить аномальные различия в растворимости солей, образованных близкими по химическому составу катионами. Например, в парах $LiCl$ и LiF первая соль растворима гораздо лучше, чем вторая, хотя радиусы катиона и аниона в обоих случаях различия в растворимости незначительны.

Отношение радиусов катионов и анионов $r_k : r_a \approx 0,6$; $r_{Ca^{2+}} : r_{Cl^{-}} \approx 0,6$; $r_{Ca^{2+}} : r_{F^{-}} \approx 0,4$.

Растворимость солей, образованных ионами, подчиняется в основном тем же закономерностям, что и растворимость солей того же типа, но с дополнительными факторами, влияющими на растворимость. Например, сульфиды металлов оказывают форму ионности от сферической формы приводит к тому, что растворимость солей гидратации и гидратации с солью того же типа, имеющей сферу же радиусом. Этим объясняется значительная растворимость галогенидов (хлоридов, бромидов, йодидов и цезия по сравнению с другими металлами). Теллур гидрата больше, чем у других металлов, содержащих ионы теллура, что объясняется взаимодействием с ионами воды (образуя, например, водородную связь). Растворимость солей, образованных катионами с высокой энергией гидратации, увеличивается по сравнению с другими катионами.

(MeA_2), а растворимость солей, образованных ионами с высокой энергией гидратации, увеличивается по сравнению с другими катионами.

Растворимость солей, образованных ионами с высокой энергией гидратации, увеличивается по сравнению с другими катионами.

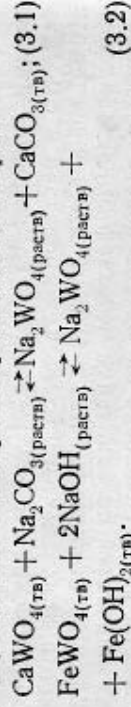
Растворимость солей, образованных ионами с высокой энергией гидратации, увеличивается по сравнению с другими катионами.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩИХСЯ ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ

§ 3.1. Связь между расходом реагентов и константой равновесия

Если переходящие в раствор соединения металлов образуются в результате химической реакции, протекающей при выщелачивании, возможность осуществления процесса и минимальный расход реагентов, необходимый для полного извлечения металла в раствор, определяется величиной концентрационной константы равновесия реакции K_C .

Покажем это на примере выщелачивания вольфрама из минерала шеелита CaWO_4 раствором соды и минерала ферберита FeWO_4 раствором едкого натра:



Концентрационные константы равновесия этих реакций:

$$K_{C(3.1)} = \frac{[\text{Na}_2\text{WO}_4]_{\text{равн}}}{[\text{Na}_2\text{CO}_3]_{\text{равн}}}; \quad K_{C(3.2)} = \frac{[\text{Na}_2\text{WO}_4]_{\text{равн}}}{[\text{NaOH}]_{\text{равн}}^2}.$$

После достижения равновесия в растворе должны оставаться неизрасходованные реагенты:

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3]_{\text{равн}} = [\text{Na}_2\text{WO}_4]_{\text{равн}} / K_{C(3.1)},$$

для реакции (3.2)

$$[\text{NaOH}]_{\text{равн}} = \sqrt{[\text{Na}_2\text{WO}_4]_{\text{равн}} / K_{C(3.2)}}.$$

Отсюда избыток соды на 1 моль шеелита $[\text{Na}_2\text{CO}_3]_{\text{изб}} = 1/K_{C(3.1)}$, а общий расход соды, с учетом стехиометрии и необходимого избытка, составит $(1 + 1/K_{C(3.1)})$ моль на 1 моль шеелита. Аналогично, для реакции (3.2) избыток едкого натра $[\text{NaOH}]_{\text{изб}} =$

$$= 1/\sqrt{K_{C(3.2)}} [\text{Na}_2\text{WO}_4]_{\text{равн}}, \quad \text{а общ}$$

$$(2 + 1/\sqrt{K_{C(3.2)}}) [\text{Na}_2\text{WO}_4]_{\text{равн}}.$$

Таким образом, для расчета общего расхода реагента необходимо знать концентрационную константу равновесия реакции.

§ 3.2. Экспериментальное определение константы равновесия

Константы равновесия реакций выше любых других реакций, могут быть определены экспериментально.

Константа равновесия реакции равна

$$K_p = \frac{\sigma_D^d \sigma_B^b}{\sigma_A^a \sigma_C^c} = \frac{[D]^d [G]^g}{[A]^a [B]^b} = K_C \frac{\gamma_D^d \gamma_G^g}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \quad (3.3)$$

где $\alpha, \gamma, [i]$ — активности, коэффициенты и концентрации после установления равновесия.

Для экспериментального определения константы равновесия необходимо взять некоторое количество веществ и затем, поддерживая систему при определенной температуре, фиксировать изменение концентраций исходных и конечных веществ равновесия. Часто к равновесию с обратной стороны, взяв в начале опыта вещества, а конечные продукты реакции в равновесии достигается при определенных концентрациях $[D]^d [G]^g / ([A]^a [B]^b)$, равных константе равновесия.

До температуры 100°C эксперимент проводится лишь термостатом и сосуд с раствором. Определение константы равновесия выше 100°C, при давлении в атмосферах, в некоторых случаях (гетерогенная реакция) удается в ванне новой твердой фазы (удается использовать «закаливатель») сосуд, сохраняя при температуре состав раствора, соответствующий опыту. Это, однако, не всегда возможно, применяют сосуды с приспособлениями при температуре и давлении, в условиях опыта.

расход

мального
концент-ия, как и
экспери-
 $\approx dD + gG$

ктивности

я. анты рав-
исходных
остоянной
тени кон-
уть до ус-
подходят
исходные
и в дру-
тении кон-
(рис. 3.1).жен, тре-
ей. Более
темпера-
сферного.
с образо-
хлаждать
ой темпе-
мпературе
их случа-
я отбора
ствующих

Поскольку постоянной является истинная термодинамическая константа равновесия K_p , а коэффициенты активности зависят от концентрации веществ в растворе, величина концентрационной константы равновесия K_c , определяемая экспериментально, зависит от начальных концентраций реагирующих веществ. Для перехода от

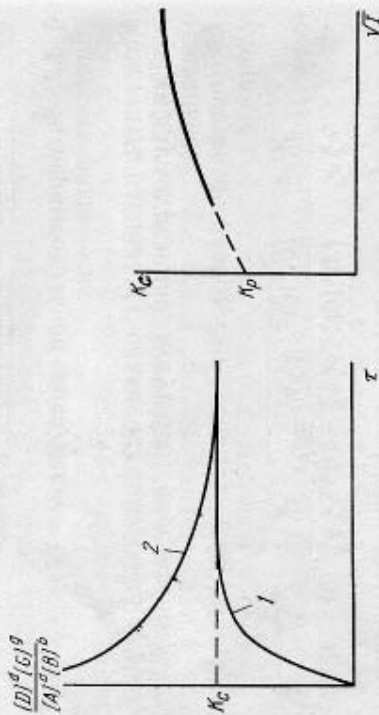


Рис. 3.1. Определение концентрационной константы равновесия K_c : 1 — прямая реакция; 2 — обратная реакция

K_c к истинной константе равновесия K_p необходимо либо знать величины коэффициентов активности, либо определить концентрационную константу равновесия в условиях, когда $\gamma_i = 1$ и $K_p = K_c$, т. е. при очень малых концентрациях веществ в растворе. С этой целью экспериментально изучают зависимость K_c от ионной силы раствора и экстраполируют к $I = 0$ находят K_p (рис. 3.2).

Нужно отметить, что для расчета расхода реагентов необходимо знать не истинную, а концентрационную константу равновесия; экспериментальное определение истинной константы равновесия при различных температурах необходимо для последующего расчета энтальпии и энтропии реакции с помощью известного соотношения $\ln K_p = -\Delta H^\circ / (RT) + \Delta S^\circ / R$.

§ 3.3. Методы расчета константы равновесия

Поскольку концентрационная и термодинамическая константы равновесия обычно имеют близкие значения, для

предварительной оценки расхода ре можно использовать K_p . Значение найти расчетным путем — известным динамических функций веществ, участвующих в реакции энергии Гиббса ΔG° и энтропии ΔS° . Как известно из химии, связь между константой равновесия K_p и ΔG° выражается соотношением

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (3.4)$$

Изменение энергии Гиббса связано с энтальпией и энтропией уравнением Гиббса $\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ$. Значение ΔG_T° можно рассчитать, если известны стандартные энтальпии ΔH_{298}° и энтропии ΔS_{298}° и зависимость теплотемкостей C_p от температуры. Так как

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\text{и } \Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT,$$

$$\text{то } \Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

или после преобразований

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T^2}$$

Последний член в правой части уравнения представляет собой поправку на отклонение стандартных значений. Величину поправки можно вычислить с помощью специальных таблиц, предложенных М. И. Темкиным; эти таблицы приводятся в большинстве изданий по физической химии [1, 2].

При расчетах гидрометаллургических процессов при температурах, отличающихся от стандартной, в большинстве

место K_c можно использовать K_p . Значение найти расчетным путем — известным динамических функций веществ, участвующих в реакции энергии Гиббса ΔG° и энтропии ΔS° . Как известно из химии, связь между константой равновесия K_p и ΔG° выражается соотношением

$$(3.4)$$

Изменение энергии Гиббса связано с энтальпией и энтропией уравнением Гиббса $\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ$. Значение ΔG_T° можно рассчитать, если известны стандартные энтальпии ΔH_{298}° и энтропии ΔS_{298}° и зависимость теплотемкостей C_p от температуры. Так как

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\text{и } \Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT,$$

$$\text{то } \Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

или после преобразований

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T^2}$$

представляет собой поправку на отклонение стандартных значений. Величину поправки можно вычислить с помощью специальных таблиц, предложенных М. И. Темкиным; эти таблицы приводятся в большинстве изданий по физической химии [1, 2].

При расчетах гидрометаллургических процессов при температурах, отличающихся от стандартной, в большинстве

ку на отклонение ΔH_T° и ΔS_T° от стандартных значений можно не учитывать и проводить расчеты по приближенному уравнению $\Delta G_T^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ$, где $\Delta H_{298}^\circ = \sum \Delta H_{298}^\circ(\text{прод}) - \sum \Delta H_{298}^\circ(\text{рек})$; $\Delta S_{298}^\circ = \sum S_{298}^\circ(\text{прод}) - \sum S_{298}^\circ(\text{рек})$.

Необходимые для расчетов значения энтальпии и энтропии исходных веществ и продуктов реакции можно найти в справочниках [2—4].

При отсутствии стандартных значений термодинамических функций для отдельных веществ, участвующих в реакции, в ряде случаев возможна их приближенная оценка методами, рассмотренными в руководствах [2, 5, 6].

При больших отрицательных значениях ΔG° (40 кДж и более) константа равновесия реакции очень велика, и реакция практически необратима. Большие положительные значения ΔG° (более 40 кДж/моль) свидетельствуют о том, что реакция практически не идет, так как величина K_p очень мала. Например, при 298 К и $\Delta G^\circ = 41,8$ кДж/моль $\lg K_p = -41800/(2,3 \cdot 8,31 \cdot 298) = -7,6$, $K_p = 10^{-7,6}$, а при $\Delta G^\circ = 83,6$ кДж/моль $K_p = 10^{-15,2}$.

Однако при относительно небольших положительных значениях ΔG° реакции (от 0 до 8—16 кДж/моль) следует делать вывод о возможности протекания реакции. В связи с этим напомним, что о возможности и направлении протекания реакции при определенных начальных концентрациях необходимо судить по изменению энергии Гиббса, рассчитываемому по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G_T = -RT \ln K_p + RT \ln q \quad (3.5)$$

$$\text{или } \Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln q. \quad (3.6)$$

Здесь q по форме совпадает с выражением константы равновесия с тем отличием, что в него входят не равновесные, а начальные или текущие активности исходных веществ и продуктов реакции. В стандартных условиях активности исходных веществ и продуктов реакции равны единице; следовательно, $q = 1$. В этом случае $\Delta G_T = \Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p$.

Из анализа уравнения (3.5) следует, что при $K_p > q$ $\Delta G_T < 0$. Реакция будет протекать в прямом направле-

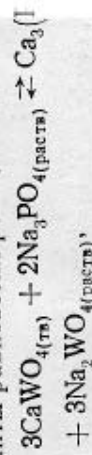
нии до установления равновесия ($q = K_p < q$ $\Delta G_T > 0$, взаимодействие исходных веществ обратного значения q), q направлением. Изменяя начальные условия можно обеспечить протекание реакции в одну сторону ($\Delta G_T < 0$) с достаточной степенью относительной избыточности положительных

Расчет констант равновесия реакций, сопровождающихся образованием малорастворимого твердого продукта

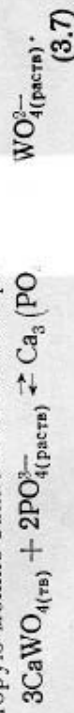
При вычислении константы равновесия по формулам ΔG_{298}° , ΔH_{298}° и S_{298}° необходимо учитывать погрешности в определении ΔG_{298}° и ΔH_{298}° . Это ведет к большой относительной погрешности при малых значениях ΔG° реакций. Поэтому для ΔH° исходных веществ и продуктов реакции необходимо использовать абсолютные значения, а не относительные. В результате расчетов нельзя считать, что погрешности в определении K_p исходят из сущности процесса.

Например, в случае реакции, сопровождающейся образованием малорастворимого продукта, реакцию можно считать отсутствующей из раствора твердых веществ. Это условие выпадения осадка в растворе диссоциирует малорастворимые соединения в раствор. Для подбора K_p можно определить растворимость исходного и образующихся соединений.

В качестве примера рассмотрим стандартные равновесия реакции



которую можно записать в ионной форме



$= 0$); при изменении исходных веществ (значения q), q направлением. Изменяя начальные условия можно обеспечить протекание реакции в одну сторону ($\Delta G_T < 0$) с достаточной степенью относительной избыточности положительных

и по сравнению с K_p (обычно для ΔG и ΔH погрешности в 10^{-15} кДж/моль, если ΔG° или ΔH° не превышают нескольких десятков кДж/моль).

ошибки об-равно-орения или одного или , если про-а которые равны про-Для подбора оизведения малорастворимых соединений.

ление кон-

+



Произведения растворимости

$$L_{CaWO_4} = a_{Ca^{2+}} a_{WO_4^{2-}}, L_{Ca_3(PO_4)_2} = a_{Ca^{2+}}^3 a_{PO_4^{3-}}^2;$$

отсюда

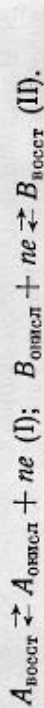
$$K_p = a_{WO_4^{2-}}^3 / a_{PO_4^{3-}}^2 = L_{CaWO_4} / L_{Ca_3(PO_4)_2}; \quad (3.8)$$

Значения произведений растворимости можно найти в справочнике [7] или вычислить по данным о растворимости соединений [8].

Расчет констант равновесия по данным о значениях электрохимических потенциалов

Если в процессе выщелачивания протекает окислительно-восстановительная реакция, ее константу равновесия можно определить по данным о значениях электрохимических потенциалов.

Реакцию между восстановленной формой A и окисленной формой B $A_{\text{восст}} + B_{\text{окисл}} \rightleftharpoons A_{\text{окисл}} + B_{\text{восст}}$ можно осуществить таким образом, чтобы процессы окисления и восстановления протекали раздельно, на электродах, образующих гальванический элемент:



Потенциал каждого из электродов относительно стандартного водородного определяется выражением [9]:

$$\varphi = \varphi^\circ + [RT/(nF)] \ln (a_{\text{окисл}}/a_{\text{восст}}), \quad (3.9)$$

где φ° — стандартный потенциал электрода; n — число электронов, принимающих участие в процессе; F — число Фарадея, $F = 96493$ Дж/(В·г·эquiv).

Электродвижущая сила элемента вычисляется как разность потенциалов электрода, в котором протекает восстановительная реакция (II), и электрода, в котором протекает окисление (I) [9]:

$$E = \varphi_{II} - \varphi_I = (\varphi_{II}^\circ - \varphi_I^\circ) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A(\text{окисл})} a_{B(\text{восст})}}{a_{A(\text{восст})} a_{B(\text{окисл})}}. \quad (3.10)$$

После того как установится равновесие, переход электронов должен прекратиться. Очевидно, условием

этого является равенство потенциала равная разность φ_{II} и φ_I нулю и выпония уравнения (3.10), получаем

$$\varphi_{II}^\circ - \varphi_I^\circ = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{A(\text{окисл})} a_{B(\text{восст})}}{a_{A(\text{восст})} a_{B(\text{окисл})}} \right)$$

Поскольку входящее в уравнение равновесных активностей равно K_p , а нных потенциалов — стандартной элементента E° , получаем уравнение

$$RT \ln K_p = nFE^\circ. \quad (3.12)$$

Сравнивая уравнения (3.12) и (3.4)

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ. \quad (3.13)$$

При пользовании таблицами элементов, приведенными в различных справочниках, необходимо учитывать систему знаков, принятой в последних. В соответствии с этим в настоящее время правилом электрода является знак и величина потенциала, которое относится к стандартному водородному соединению данного электрода не с каким-либо другим электродом направлением, а с потенциалом стандартного водородного электрода. Однако знак потенциала сохраняется стандартный потенциал электрода $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ или $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$. Таблица принята в большинстве советских и зарубежных изданий. Вместе с тем в ряде наиболее полном справочном руководстве по потенциалам [10] таблицы даны по так называемой «американской», т. е. если уравнение электродной реакции направлено ее самопроизвольно по потенциалу электрода приписывается противоположном случае — «минус». Например, в американской системе электродной реакции $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ потенциал $+0,76$ В, так как реакция перехода присутствия кислоты может протекать потенциал электрода $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$ $-0,76$ В.

§ 3.4. Диаграммы потенциал — рН (диаграммы Пурбэ)

Диаграммы потенциал — рН удобны для графического изображения равновесий в системах, содержащих твердые фазы и водные растворы. Они позволяют в наглядной форме представить термодинамически стабильные состояния в зависимости от величины потенциала и рН. Ниже на примере некоторых систем показано, как эти диаграммы строятся и используются.

Диаграмма Φ —рН для воды

Вода может разлагаться сильными восстановителями с выделением водорода или сильными окислителями с выделением кислорода.

Построим диаграмму устойчивости воды. Равновесие восстановления воды можно выразить полуреакцией



В этой полуреакции не участвует вода, но ее присутствие подразумевается, на что указывает индекс «раств».

Для реакции (3.14) при температуре 298 К

$$\Phi = \Phi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + (0,059/2) \lg (a_{\text{H}^+}^2 / P_{\text{H}_2});$$

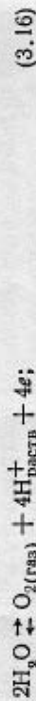
$$\Phi = \Phi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} - 0,0295 \lg P_{\text{H}_2}.$$

Поскольку $\Phi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0$, то при $P_{\text{H}_2} = 1$ ат

$$\Phi = -0,059 \text{ рН}. \quad (3.15)$$

Таким образом, для реакции (3.14) зависимость Φ —рН можно графически представить на диаграмме прямой линией cd с тангенсом угла наклона $-0,059$ (рис. 3.3). При изменении рН от 0 до 14 потенциал изменяется от 0 до $-0,826$ В.

Для реакции окисления воды



$$\Phi = \Phi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + (0,059/4) \lg a_{\text{H}^+}^4 (\text{при } P_{\text{O}_2} = 1 \text{ ат}).$$

Поскольку стандартная величина э. д. с. элемента, состоящего из стандартного водородного электрода, в котором происходит реакция восстановления, и электрода, в котором протекает реакция окисления (3.16), равна $E^{\circ} = \Phi_{\text{H}^+/\text{H}_2} - \Phi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 0$, то, очевидно, $E^{\circ} = -\Phi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$, и в соответствии с уравнением (3.13) $\Phi^{\circ} = \Delta G^{\circ} / (nF)$; $\Delta G^{\circ} = \Delta G_{\text{O}_2}^{\circ} + 4\Delta G_{\text{H}^+}^{\circ} - 2\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 0 + 4 \cdot 0 - 2(-237,2)$; $\Delta G^{\circ} = 474,4$ кДж/моль и $\Phi^{\circ} = 474,4 / (4 \cdot 96,49) = 1,227$ В.

Отсюда $\Phi = 1,227 + (0,059/4) \lg a_{\text{H}^+}$

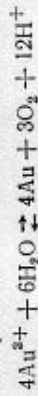
$$\text{или } \Phi = 1,227 - 0,059 \text{ рН}. \quad (3.17)$$

Эта зависимость представлена на диаграмме прямой ab . В пределах рН $0 + 14$ потенциал изменяется от 1,227 до 0,401 В.

Таким образом, область устойчивости воды ограничивается линиями ab и cd . Все восстановители с потенциалом ниже линии

H_2/H^+ (cd) и окислители с потенциалом выше будут разлагать воду.

Например, цинк в широком интервале ($\Phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76$ В). Ионы Au^{3+} вытесняют как для реакции



стандартный потенциал равен $+1,5$ В.

Следует, однако, учитывать, что ширина реальной области устойчивости воды больше, чем области, ограниченной линиями ab и cd , вследствие явления переноса напряжения водорода и кислорода. Реальные пределы показаны на диаграмме пунктирными линиями $a'b'$ и $c'd'$.

На диаграмме Φ —рН для воды равновесные линии ab и cd отмечены давлением водорода 1 ат. Можно нанести на диаграмму линии зависимости Φ —рН, соответствующие другим давлениям водорода. На диаграммах Φ —рН для других систем всегда пунктирными линиями, ограничивающими область устойчивости воды.

Рис. 3.3. Диаграмма Φ —рН для воды (25°C)

Диаграмма Φ —рН для системы алюминий—

Методiku построения диаграммы более подробно рассмотрим на примере этой системы.

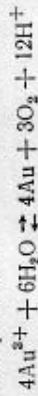
В системе алюминий — вода твердыми металлическими алюминий и гидроокись (или оксид) алюминия. В жидкой фазе могут присутствовать ионы Al^{3+} и OH^- . Кроме того, должны быть рассмотрены условия существования твердых фаз: 1) ионы в растворе; 2) твердые фазы; 3) ионы и твердые фазы. При расчетах значения стандартных величин энергии Гиббса

Соединения или ионы	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (гидратгаллит)	Al^{3+} (ионы)
ΔG° , кДж/моль	$-1160,2$	$-481,4$

* Более точно — в растворе присутствуют гидратированный AlO_2^- .

H_2/H^+ (ab) и окислители с потенциалом выше будут разлагать воду.

Например, цинк в широком интервале ($\Phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76$ В). Ионы Au^{3+} вытесняют как для реакции



стандартный потенциал равен $+1,5$ В.

Следует, однако, учитывать, что ширина реальной области устойчивости воды больше, чем области, ограниченной линиями ab и cd , вследствие явления переноса напряжения водорода и кислорода. Реальные пределы показаны на диаграмме пунктирными линиями $a'b'$ и $c'd'$.

На диаграмме Φ —рН для воды равновесные линии ab и cd отмечены давлением водорода 1 ат. Можно нанести на диаграмму линии зависимости Φ —рН, соответствующие другим давлениям водорода. На диаграммах Φ —рН для других систем всегда пунктирными линиями, ограничивающими область устойчивости воды.

Рис. 3.3. Диаграмма Φ —рН для воды (25°C)

3.4)

рассмотрим на

являются элементарными. В жидкой фазе могут присутствовать ионы Al^{3+} и OH^- . Кроме того, должны быть рассмотрены условия существования твердых фаз: 1) ионы в растворе; 2) твердые фазы; 3) ионы и твердые фазы. При расчетах значения стандартных величин энергии Гиббса

Соединения или ионы	H_2O	Al^{3+} (ионы)
ΔG° , кДж/моль	$-237,2$	$-481,4$

* Более точно — в растворе присутствуют гидратированный AlO_2^- .

1. *Равновесие между ионами Al^{3+} и AlO_2^- в растворе.* Соотношение между активностями ионов Al^{3+} и AlO_2^- определяется равновесием реакции $Al^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons AlO_2^- + 4H^+$; $\Delta G^\circ = -839,7 - (-481,4) - 2(-237,2) = 116,1$ кДж/моль;

$$\lg K_p = \lg \frac{a_{AlO_2^-} a_{H^+}^4}{a_{Al^{3+}}} = -\frac{116100}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298} = -20,3.$$

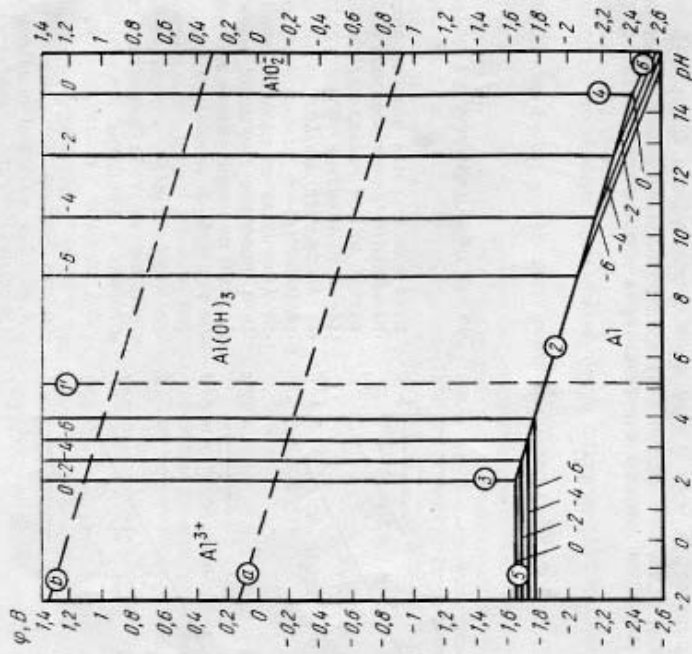


Рис. 3.4. Диаграмма Φ -рН для системы алюминий-вода

Отсюда $\lg \left(\frac{a_{AlO_2^-}}{a_{Al^{3+}}} \right) = -20,3 + 4 \text{ рН}.$ (3.18)

Поскольку в рассматриваемой реакции не происходит окислительно-восстановительных процессов, равновесные соотношения между ионами не зависят от потенциала и являются лишь функцией рН. При построении диаграмм для систем, содержащих различные ионы в водной фазе, уравнение решают для частного случая, когда активности ионов, находящихся в равновесии, равны между собой

$\cdot 20,3/4 = 5,07.$

линей, параллельная, обозначаемые поля в растворе и рН $> 5,07$ —

ду Al и H_2O с $Al + 3H_2O \rightleftharpoons$ $8,6$ кДж/моль;

$$(3.19)$$

жду алюминия и его гидроксида на диаграмме Φ -рН линей, наклон которой совпадает с наклоном область стабильности воды (линия 2 на рис. Поскольку линия равновесия $Al-OH$ (ОН) границей устойчивости воды, алюминий устойчив в присутствии воды во всем интервале протекает при обычной температуре мазования защитной оболочки окиси алюминия.

3. *Равновесие между Al^{3+} и $Al(OH)_3$.* реакция: $Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3H^+$; $\Delta G^\circ = -481,4$ кДж/моль;

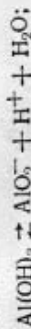
$$\lg K_p = \lg \frac{a_{H^+}^3}{a_{Al^{3+}}} = -\frac{32800}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298}$$

$\lg a_{Al^{3+}} = 5,75 - 3 \text{ рН}.$ (3.20)

Из уравнения (3.20) следует, что лог Al^{3+} , находящихся в равновесии с гидратной функцией рН. Каждому значению \lg деленное значение рН образования гидроксида (потенциала). Так, если $\lg a_{Al^{3+}} = 0$, $\lg a_{Al^{3+}} = -4$ соответствует рН = 3,25 и т.д.

(3.20) не входит потенциал Φ , линии на диаграмме $Al^{3+}-Al(OH)_3$ будут параллельными нарисовано семейство прямых линий определенной активности иона (данные значения логарифма активности). Как мы видим, с повышением активности Al^{3+} рН уменьшается.

4. *Равновесие между $Al(OH)_3$ и анио*



$$\Delta G^\circ = -237,2 - 839,7 - (-1160,2) = 83,3 \text{ кДж/моль};$$

$$\lg K_p = \lg \left(a_{\text{AlO}_2^-} a_{\text{H}^+} \right) = -\frac{83,300}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298} = -14,6;$$

$$\lg a_{\text{AlO}_2^-} = -14,6 + \text{pH}. \quad (3.21)$$

Как и в случае равновесия $\text{Al}^{3+} - \text{Al}(\text{OH})_3$, каждому значению $\lg a_{\text{AlO}_2^-}$ будет соответствовать определенная величина pH образования гидроксида. Соответственно этому на диаграмму нанесены линии, параллельные оси ординат, для значений $\lg a_{\text{AlO}_2^-}$, равных 0, -2, -4, -6 (линии 4).

5. *Равновесие $\text{Al} - \text{Al}^{3+}$.* Ионы Al^{3+} являются продуктом окисления Al: $\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3e$; $\varphi^\circ = \varphi^\circ + (0,059/3) \lg a_{\text{Al}^{3+}}$; $\varphi^\circ = -1,663 \text{ В}$.

$$\text{Отсюда } \varphi = -1,663 + 0,0197 \lg a_{\text{Al}^{3+}} \text{ В}. \quad (3.22)$$

Для рассматриваемой реакции потенциал является линейной функцией логарифма активности ионов Al^{3+} и не зависит от pH раствора. Поэтому каждому значению $\lg a_{\text{Al}^{3+}}$ соответствует определенное значение потенциала. Равновесию между алюминием и ионами Al^{3+} на диаграмме соответствуют линии, параллельные оси абсцисс (линии 5 на рис. 3.4).

6. *Равновесие между Al и ионами AlO_2^- .* Образование ионов AlO_2^- можно представить как результат реакции $\text{Al} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AlO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3e$; $\Delta G^\circ = -839,7 - 2(-237,2) = -365,3 \text{ кДж/моль}$; $\varphi^\circ = -1,262 \text{ В}$; $\varphi = -1,262 + (0,059/3) \lg \left(a_{\text{AlO}_2^-} a_{\text{H}^+}^4 \right)$.

$$\text{Отсюда } \varphi = -1,262 + 0,0197 \lg a_{\text{AlO}_2^-} - 0,0788 \text{ pH (В)}. \quad (3.23)$$

Равновесный потенциал для рассматриваемой реакции является функцией активности ионов AlO_2^- и pH. Для каждого значения активности ионов равновесие изображается прямой линией с угловым коэффициентом -0,0788 (линия 6).

На сводной диаграмме системы границами полей устойчивости являются соответствующие изолинии (т. е. линии, отвечающие одинаковым значениям активности ионов). В левой части диаграммы при $\text{pH} < 4$ (в зависимости от активности ионов), находится область устойчивого состояния ионов Al^{3+} в растворе; в правой части при $\text{pH} > 9$ — область стабильности анионов AlO_2^- . Между этими областями расположена область стабильного существования гидратированного алюминия в контакте с водными растворами. Алюминий термодинамически метастабилен в контакте с водными растворами, поэтому он будет в зависимости от pH растворяться с образованием ионов Al^{3+} , AlO_2^- или преимущественно окисляться с образованием гидроксида.

Из построенной диаграммы можно видеть, что линии, идущие параллельно оси абсцисс, соответствуют равновесию реакций, в ко-

торых ионы H^+ или OH^- не участвуют; линии, ординат, изображают равновесие реакций, в кото изменение степени окисления металла [например, $-\text{AlO}_2^-$ или $\text{Al}^{3+} - \text{Al}(\text{OH})_3$]. Во всех случаях, когда линия на диаграмме имеет угол наклона к координатной оси от 0 или 90° .

Система медь — вода

В этой системе стабильными твердыми фазами являются медь, окислы Cu_2O или гидроокись $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и также ионы Cu^{2+} , HCuO_2^- и Cu^+ .

Диаграмма $\varphi - \text{pH}$, построенная по методу выше для системы алюминий — вода, приведена на рис. 3.5. Можно видеть, что во всем интервале pH (с термодинамически устойчива в контакте с водными растворами) отсутствует кислород или других окислителей, так как потенциал окисления меди находится знач-

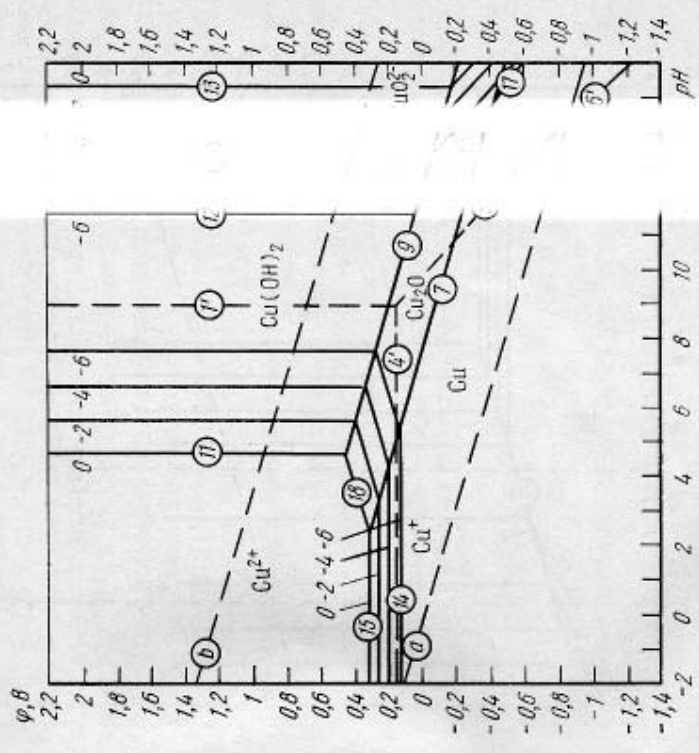


Рис. 3.5. Диаграмма $\varphi - \text{pH}$ для системы медь—вода. Цифры соответствуют равновесиям (см. работу [7])

ные оси окислитель Al^{3+} — окис-лет окис- [—-ионов, от-

ль медь, жидкой а также

отренной 14) медь орами в тов, так ыше по-

жках—но-

тенциалов выделения водорода из воды. Медь может окисляться газообразным кислородом при нормальном давлении, так как значения потенциалов восстановления кислорода во всем интервале рН значительно выше потенциала, необходимого для окисления меди.

В интервале $pH \approx 6-13$ термодинамически предпочтительно образование Cu_2O и $Cu(OH)_2$ (или CuO); при более низких значениях рН медь может растворяться с образованием Cu^{2+} , а при более высоких значениях рН — с образованием CuO_2^{2-} . Термодинамически возможно восстановление газообразным водородом при обычных условиях любой окисленной формы меди (Cu^{2+} , $Cu(OH)_2$ и др.), поскольку потенциал окисления водорода во всем интервале рН значительно ниже потенциала окисления меди.

Система цинк — вода (рис. 3.6)

В этой системе в жидкой фазе цинк может быть в виде ионов Zn^{2+} , $Zn(OH)^+$, $HZnO_2^-$ и ZnO_2^{2-} . Ниже $pH=9$ преобладает Zn^{2+} , при

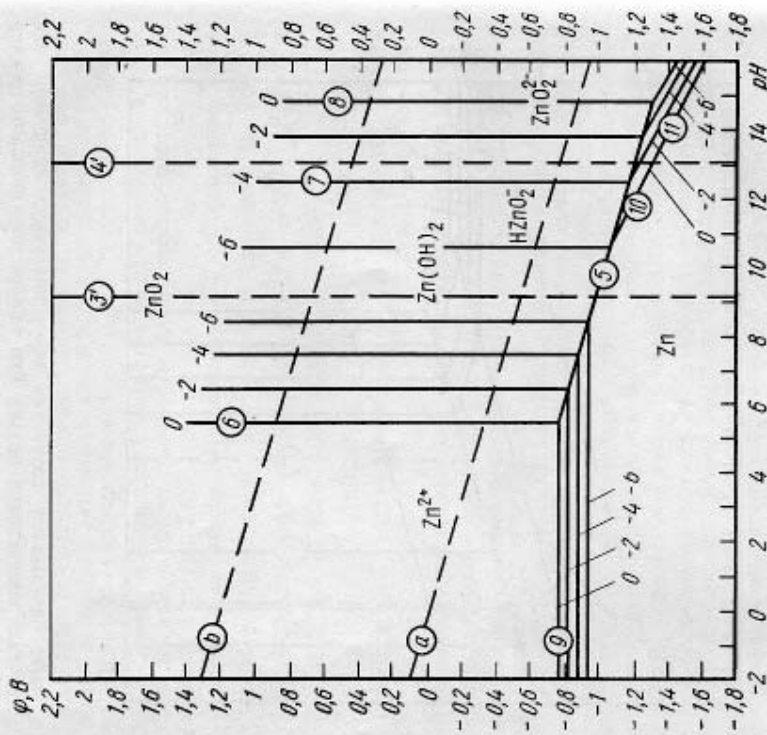


Рис. 3.6. Диаграмма ϕ -рН для системы цинк-вода. Цифры в кружках — номера соответствующих равновесий (см. работу [7]).

$pH > 13$ — преобладают анионы ZnO_2^{2-} . Цинк разлагает воду с выделением водорода ниже линии a — нижней границы. Гидроокись цинка растворяется в кислой среде Zn^{2+} [а также $Zn(OH)^+$]. С образованием $HZnO_2^-$ и ZnO_2^{2-} . Мысль дается при $pH=10,4$ (1,3 мг цинка в 1 л).

§ 3.5. Некоторые конкретные примеры по термодинамике процессов выщелачивания

Пример 1. Растворение гидратов окислов алюминия в растворе. Реакция растворения минерала гидратированного алюминия:



$$K_p = a_{Al(OH)_4^-} / a_{OH^-} = a_{H^+} \cdot a_{Al(OH)_4^-}$$

Экспериментально в равновесном растворе $NaOH$, $Al(OH)_4^-$, а также Na_2CO_3 образуются вследствие поглощения CO_2 из воздуха. Опытные данные использовались для вычисления констант активности: $K_c = m_{Al(OH)_4^-} / m_{OH^-}$, $\gamma_{Al(OH)_4^-}$.

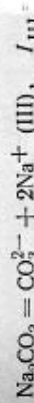
Величина K_c увеличивается с повышением концентрации, т.е. $\gamma_{Al(OH)_4^-} < 1$. Чтобы перейти к истинной константе активности: $K_p = K_c \cdot \gamma_{Al(OH)_4^-}$.

Однако данных о значениях $\gamma_{Al(OH)_4^-}$ мало. Вали зависимость K_c от ионной силы раствора к значениям K_c при ионной силе $I=0$ при $m_1 = m_2 = \dots = m_n = 0$.

Соотношения между концентрациями и их вклад в ионную силу определены реакцией:



$$I_I = 1/2 m_{Al(OH)_4^-} + 1/2 m_{Na^+} = m_A$$



$$+ 1/2 m_{Na^+} = 2m_{CO_3^{2-}} + 1/2 \cdot 2m_{CO_3^{2-}}$$

видно, что как линия 9 расщепляется на две линии с образованием ионов Zn^{2+} и $Zn(OH)^+$ в кислой среде — характерной особенностью системы.

ИТАЛИЯ

о из распространения $Al(OH)_3$.

ределяли концентры количества воздуха). Опытные данные использовались для вычисления констант активности: $K_c = m_{Al(OH)_4^-} / m_{OH^-}$, $\gamma_{Al(OH)_4^-}$.

центрации $NaOH$ K_p , нужно ввести $\gamma_{Al(OH)_4^-}$.

этому использовались значения K_c при ионной силе $I=0$ при $m_1 = m_2 = \dots = m_n = 0$.

Соотношения между концентрациями и их вклад в ионную силу определены реакцией:



$$I_I = 1/2 m_{Al(OH)_4^-} + 1/2 m_{Na^+} = m_A$$



Ионная сила раствора $I = I_1 + I_2 + I_3$, поэтому

$$I = m \frac{Al(OH)_4^- + m OH^- + 3m CO_3^{2-}}{2}$$

По температурной зависимости $K_p = f(1/T)$ можно определить ΔG° , ΔH° и ΔS° изучаемой реакции, поскольку между ними существуют соотношения

$$\lg K_p = - \frac{\Delta G^\circ}{2,303 RT}; \lg K_p = - \frac{\Delta H^\circ}{2,303 RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2,303 R}$$

При обработке экспериментальных данных получено:

$$\lg K_p = - 30700 / (2,303 \cdot 8,314 T) + 4,11;$$

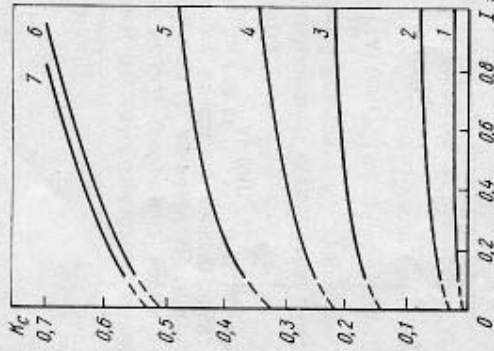
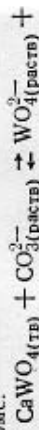


Рис. 3.7. Зависимость K_c выщелачивания гидраргиллита раствором едкого натра от ионной силы раствора I при температуре, °С: 1 — 25; 2 — 30; 3 — 45; 4 — 60; 5 — 80; 6 — 100; 7 — 120

таким образом, реакция растворения гидраргиллита эндотермическая, $\Delta H^\circ = 30700$ Дж/моль, $\Delta S^\circ = 78,7$ Дж/(моль·К) и $\Delta G^\circ = 30700 - 78,7 T$ Дж/моль. Из рис. 3.8 видно, что благоприятные условия растворения гидраргиллита ($\Delta G^\circ < 0$, $K_p > 1$) достигаются при 380—500 К. Минимальное количество щелочи для растворения можно рассчитать из значения K_c . Практическое значение всегда выше, так как необходимо обеспечить дополнительный избыток щелочи для увеличения скорости реакции. При 120 °С и концентрации NaAl(OH)₄ в растворе ~ 2 моль/л $K_c \approx 1,2$ (экспериментальные данные); необходимый минимальный избыток NaOH равен $1/K_c$, т. е. 0,83 моля на 1 моль гидраргиллита, или 83 % от количества, необходимого для разложения по стехиометрии реакции.

Пример 2. Разложение шеелита раствором — типичный случай обменной с образованием новой твердой фазы. Уравнение константы равновесия можно привести к виду



$$K_p = \frac{a_{Na_2WO_4}}{a_{Na_2CO_3}} = \frac{a_{WO_4^{2-}} - \gamma_w}{a_{CO_3^{2-}} - \gamma_{CO_3}} = \frac{C_{WO_4^{2-}} - \gamma_w}{C_{CO_3^{2-}} - \gamma_{CO_3}}$$

Определим константу равновесия реакциями об энгалиты и энтропии реакцию в реакции [4]:

$$-\Delta H_{298}^\circ, \text{ кДж/моль} \cdot \text{CaWO}_4 \cdot \text{CO}_3^{2-}(\text{р-в}) \quad 1683,6 \quad 677,1$$

$$S_{298}^\circ, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} \cdot 151,04 \quad -56,9$$

Получаем: $\Delta H_{298}^\circ = -1206,9 - 1115,4 + 677,1 = -1641,4$ кДж/моль; $\Delta S_{298}^\circ = 92,46 + 62,76 + 56,9 - 151,04 = -20198 / (2,303 \cdot 8,314 \cdot 298) = -3,54$; $K_{p,298} = 20$

Величина K_p слишком мала по сравнению с экспериментальными значениями. Если же использовать энгалиты CaWO₄, найденную в литературе величину $\Delta H_{298}^\circ = -1641,4$ кДж/моль, то получим следующие значения: $\Delta H_{298}^\circ = -1206,9 - 1115,4 + 677,1 + 1641,4 = -3,8$ кДж/моль; $\Delta G_{298}^\circ = -20198 - 3800 - 61,08 T$ Дж/моль; $\Delta G_{298}^\circ = -7,4 \cdot 10^3$. Эта величина на несколько порядков меньше.

Таким образом, оценка константы равновесия шеелита с раствором соды по известным значениям ΔH_{298}° и S_{298}° не позволяет получить достоверный результат. Более надежно можно в этом случае использовать произведенный растворимости CaWO₄ и CaCO₃.

Расчетные данные были сопоставлены с экспериментальными $K_c \approx K_p$ для разбавленных растворов. Температуры, °С 175 [2] 225 [6] 7,5 [3]

В разбавленных растворах соды гидролиз по реакции $HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O$ приводит к увеличению концентрации CO_3^{2-} . Поэтому нужно вносить поправку на коэффициент активности CO_3^{2-} .

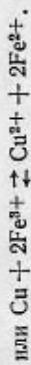
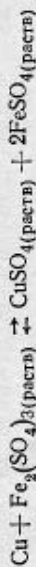
Экспериментальные определения K_c для концентрированных растворов дают значения, более низкие, чем значения K_p , причем K_c сильно уменьшается с увеличением концентрации соды (содового эквивалента). Например, при 200 °C получены следующие значения K_c :

Содовый эквивалент (моль Na_2CO_3 /моль CaWO_4)	1,0	1,5	2,0	2,5
$K_c = \frac{[\text{WO}_4^{2-}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$	1,45	1,12	0,96	0,67

Зависимость K_c от концентрации соды обусловлена тем, что не учтены $\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$ и $\gamma_{\text{WO}_4^{2-}}$.

Следует учитывать, что при изучении гетерогенных реакций рассматриваемого типа может не достигаться истинное равновесие вследствие торможения реакции пленками образующейся твердой фазы — это зависит от структуры пленки.

Пример 3. Растворение меди с использованием в качестве окислителя сульфата трехвалентного железа:



Эту реакцию можно представить как сумму двух электродных процессов:



Стандартные потенциалы электродов, В: $\phi_I^\circ = +0,345$; $\phi_{II}^\circ = +0,771$.

В соответствии с суммарным уравнением реакции в электроде II протекает восстановительная, а в электроде I — окислительная реакция, поэтому стандартная электродвижущая сила гальванического элемента, образованного этими электродами, равна: $E^\circ = \phi_{II}^\circ - \phi_I^\circ = 0,771 - 0,345 = 0,426$ В.

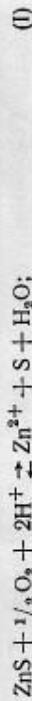
Для расчета константы равновесия воспользуемся уравнением (3.12): $\lg K_p = nFE^\circ / (2,303 RT)$.

Подставив значения $n = 2$; $F = 96493$ Дж/(В·г·эquiv); $R = 8,314$ Дж/(моль·К); $T = 298$ К, получаем $\lg K_{p,298} = 14,43$; $K_{p,298} = 2,7 \cdot 10^{14}$.

Пример 4. Автокаталитическое выщелачивание сульфидов тяжелых металлов с использованием кислорода в качестве окислителя.

Сульфиды Cu, Zn, Ni, Mo окисляются в кислых и щелочных средах кислородом при повышенных температурах и давлениях.

В качестве примера рассмотрим реакцию окисления ZnS. Можно предположить протекание двух реакций:



Использованные для расчета термодинамические величины приведены ниже:

Соединения или ионы	ZnS	H_2SO_4	O_2	Zr	SO_4^{2-}
$-\Delta H_{298}^\circ$, кДж/моль	192,0	0,0	0,0	0,0	9285,76
S_{298}° , Дж/(моль·К)	57,7	0,0	205,0	-1	17,15

Получаем: $\Delta G_1^\circ = -246450 + 165 T$; $\Delta G_{298}^\circ (I) = -197,28$ кДж; $\Delta G_{298}^\circ (II) = -34,58$; $\lg K_p (II) = 123,0$.

На основании результатов термодинамического расчета можно предположить, что будет протекать реакция (II). Однако оказывается, что скорость реакции (II) выше, чем реакция (I), поэтому реакция (II) преобладает над реакцией (I).

Таким образом, рассмотренный пример показывает, что $\Delta G^\circ < 0$ — необходимое, но не достаточное условие протекания реакции. Если вычисленное ΔG° положительное, константа равновесия K_p мала, то реакция не идет в нужном направлении. Но в тех случаях, когда $\Delta G^\circ < 0$, окончательный вывод о возможности протекания реакции можно сделать только на основании кинетических данных.

Глава 4

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Выщелачивание — это сложный процесс взаимодействия растворенных реагентов с твердым веществом. Скорость выщелачивания зависит от многих факторов: от концентрации реагентов, от температуры, от толщины диффузионного слоя, от площади поверхности твердой фазы и пр. и большей частью зависит от скорости перемешивания. В общем виде скорость выщелачивания можно представить в виде произведения:

$$dG/dt = -jS, \quad (4.1)$$

где G — количество выщелачиваемого вещества в твердой фазе; j — поток выщелачивания, т. е. количество выщелачиваемого вещества, переходящее в раствор в единицу времени с единицы поверхности твердой фазы (удельная скорость выщелачивания); S — поверхность, на которой происходит взаимодействие компонентов жидкой и твердой фаз.

§ 4.1. Общее уравнение потока выщелачивания

Процесс выщелачивания включает три основные стадии: 1) транспорт реагирующих веществ из раствора к поверхности реакции; 2) химическую реакцию; 3) транспорт растворимых продуктов реакции от поверхности в объем раствора.

Каждая из этих стадий может состоять из нескольких ступеней. Например, стадии транспорта могут включать диффузию через прилегающий к поверхности твердой фазы слой раствора и диффузию через оболочку твердых продуктов реакции или через пористый остаточный слой невыщелачиваемого материала.

Наиболее полная модель гетерогенного процесса твердое — жидкое соответствует растворению с обменной реакцией, в которой образуется новая твердая фаза:



Типичный пример такой реакции — разложение шестивалентного перманганата калия в кислой среде:

Процесс включает следующие стадии: 1) диффузионный перенос реагента к поверхности твердой фазы через слой жидкости, примыкающий к поверхности; 2) диффузионный перенос реагента через слой твердого продукта реакции или остаточный слой невыщелачиваемого материала («золы»); 3) химическую реакцию на поверхности выщелачиваемого вещества; 4) диффузионный перенос растворенного вещества от поверхности реакции через слой твердого продукта реакции; 5) диффузионный перенос растворенного продукта реакции через слой жидкости, примыкающий к поверхности твердой фазы.

Схема модели процесса и все обозначения приведены на рис. 4.1. Предполагается, что реакция между жидкостью и твердым веществом развивается от поверхности частиц к их центру, причем до полного завершения

выщелачивания в центре остается ядро, а на периферии — твердый продукт. Если растворение протекает в твердой фазе, стадии 2 и 4 (диффузионный перенос продукта реакции через продукт) исключаются. Однако при

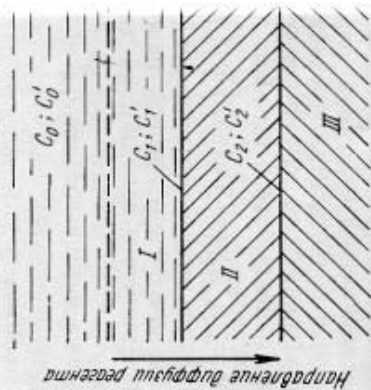


Рис. 4.1. Схематическое изображение модели выщелачивания: I — слой раствора толщиной δ , примыкающий к поверхности; II — слой твердого продукта реакции, толщина которого увеличивается со временем; III — выщелачиваемый материал; C_0 и C_1 — концентрации реагента и продукта реакции в растворе; C_2 и C_2' — концентрации реагента и продукта реакции на границе между слоями; C_1 и C_1' — концентрации реагента и продукта реакции в твердой фазе.

раствора, находящегося в трещине, инертном материале, процесс выщелачивания не образуется новая твердая фаза и растворимые продукты реакции диффузируют к поверхности материала.

Поток диффузии реагента через слой жидкости к твердой фазе (внешний диффузионный закон) определяется первым законом Фика:

$$j = -D_1 \frac{dC_1}{dx} \quad (4.3)$$

где D_1 — коэффициент диффузии в жидкости; dC_1/dx — градиент концентрации реагента в жидкости.

раствора, находящегося в трещине, инертном материале, процесс выщелачивания не образуется новая твердая фаза и растворимые продукты реакции диффузируют к поверхности материала.



Рис. 4.2. Схематическое изображение модели выщелачивания в трещине: I — слой жидкости, примыкающий к поверхности; II — слой твердого продукта реакции, толщина которого увеличивается со временем; III — выщелачиваемый материал; C_0 и C_1 — концентрации реагента и продукта реакции в растворе; C_2 и C_2' — концентрации реагента и продукта реакции на границе между слоями; C_1 и C_1' — концентрации реагента и продукта реакции в твердой фазе.

раствора, находящегося в трещине, инертном материале, процесс выщелачивания не образуется новая твердая фаза и растворимые продукты реакции диффузируют к поверхности материала.

Поток диффузии реагента через слой жидкости к твердой фазе (внешний диффузионный закон) определяется первым законом Фика:

$$j = -D_1 \frac{dC_1}{dx} \quad (4.3)$$

где D_1 — коэффициент диффузии в жидкости; dC_1/dx — градиент концентрации реагента в жидкости.

Считая, что в пределах внешнего диффузионного слоя концентрация реагента изменяется от C_0 до C_1 линейно, получаем:

$$j_1 = D_1(C_0 - C_1)/\delta_1 \quad (4.4)$$

Поток реагента через слой продукта реакции (внутренний диффузионный слой) определяется аналогичным выражением

$$j_2 = D_2(C_1 - C_2)/\delta_2 \quad (4.5)$$

где D_2 — коэффициент диффузии реагента в слое твердого продукта реакции.

Количество реагента, расходуемое в единицу времени на поверхности, равной единице (поток выщелачивания по реагенту), в случае обратимой химической реакции (4.2) определяется выражением $j = \bar{K}C_B^n - \bar{K}'C_D^n$, где \bar{K} и \bar{K}' — константы скорости соответственно прямой и обратной реакций; C_B и C_D — концентрации реагента B и растворимого продукта D на поверхности реакции; n_B и n_D — соответственно порядок прямой реакции по реагенту B и порядок обратной реакции по веществу D .

Для упрощения преобразований примем, что $n_B = n_D = 1$. В этом случае

$$j_3 = \bar{K}C_2 - \bar{K}'C_2' = \bar{K}[\bar{K}C_2 - (\bar{K}'/\bar{K})C_2'] \quad (4.6)$$

Поскольку отношение констант скорости прямой и обратной реакций равно константе равновесия, получаем:

$$j_3 = K(C_2 - C_2'/K_p) \quad (4.7)$$

где $K \equiv \bar{K}$ — константа скорости прямой реакции.

Для диффузии продукта реакции через внутренних и внешний диффузионный слой получаем соответственно:

$$j_4 = D_2'(C_2' - C_1')/\delta_2' \quad (4.8)$$

$$j_5 = D_1'(C_1' - C_0')/\delta_1' \quad (4.9)$$

где D_2' и D_1' — коэффициенты диффузии растворимого продукта реакции соответственно в слое твердого продукта реакции и в растворе.

Поскольку количества образовавшегося продукта реакции и израсходованного реагента связаны стехиометрией реакции (4.2), диффузионные потоки j_4' и j_5'

продукта реакции пропорциональны j_4 и j_5 :

$$j_4 = (v_B/v_D)j_4' = (v_B/v_D)D_2'(C_2' - C_1') \quad (4.10)$$

$$j_5 = (v_B/v_D)j_5' = (v_B/v_D)D_1'(C_1' - C_0') \quad (4.11)$$

Если в какой-то момент потоки j_1 и j_2 равны, концентрации C_1 , C_2 , C_1' , C_2' и C_0' не изменятся. Если же $j_1 > j_2$, то концентрация C_1 будет возрастать, а C_2 уменьшаться. В самом деле, представим, что при $C_1 = C_1^*$ на границе раздела продукт реакции и реагент B расходится быстрее, чем поток реагента B через слои D и B . Тогда реагент B будет подводиться к границе раздела быстрее, т.е. концентрация C_1 будет возрастать. Увеличение концентрации C_1 приведет к увеличению j_1 и уменьшению j_2 . В результате j_1 будет увеличиваться, а j_2 уменьшаться. Процесс будет продолжаться до тех пор, пока $j_1 = j_2$.

Режим процесса, при котором потоки j_1 и j_2 равны между собой, называется режимом диффузии. Следует отметить, что по мере изменения концентрации реагента B в растворе, а также толщины слоя продукта реакции D и других параметров, режим процесса может измениться. Однако, если скорость выщелачивания велика, а потоки выравниваются, можно принять, что все потоки и концентрации установившегося режима: $j_1 = j_2 = j_3 = j_4 = j_5$.

Преобразуем уравнения (4.4), (4.5), (4.6), (4.7), (4.8), (4.9), (4.10), (4.11):

$$j(\delta_1/D_1) = C_0 - C_1;$$

$$j(\delta_2/D_2) = C_1 - C_2;$$

$$j(1/K) = C_2 - C_2'/K_p;$$

$$j(1/K_p)(v_D/v_B)(\delta_2/D_2) = C_2'/K_p - C_1;$$

$$j(1/K_p)(v_D/v_B)(\delta_1/D_1) = C_1'/K_p - C_0';$$

Сложив левые и правые части этих выражений и решив полученное уравнение относительно j , получаем:

$$j = \frac{C_0 - (1/K_p)C_0}{\frac{\delta_1}{D_1} + \frac{\delta_2}{D_2} + \frac{1}{K} + \frac{1}{K_p} \frac{v_D}{v_B} \left(\frac{\delta_1'}{D_1'} + \frac{\delta_2'}{D_2'} \right)} \quad (4.12)$$

Выражение потока выщелачивания значительно упрощается, если химическая реакция практически необратима, т.е. константа равновесия очень велика и $1/K_p \approx 0$. В этом случае концентрация растворенного продукта не влияет на скорость выщелачивания:

$$j = \frac{C_0}{\delta_1/D_1 + \delta_2/D_2 + 1/K} \quad (4.13)$$

Отметим, что уравнения (4.12) и (4.13) по форме аналогичны уравнениям теплопередачи через многослойную стенку.

Величину $D_i/\delta_i = \beta_i$ называют коэффициентом массопередачи, а обратную величину $1/\beta_i = \delta_i/D_i$ — диффузионным сопротивлением. По аналогии величину $1/K$ называют химическим сопротивлением.

Таким образом, общее сопротивление сложного гетерогенного процесса складывается из диффузионных и химического сопротивлений (здесь и далее для простоты рассматривается выщелачивание с необратимой химической реакцией, которое наиболее распространено в гидрометаллургии):

$$1/\beta_2 = 1/\beta_1 + 1/\beta_2 + 1/K; \quad (4.14)$$

отсюда общий коэффициент массопередачи

$$\beta_2 = \frac{1}{\delta_1/D_1 + \delta_2/D_2 + 1/K} \text{ и } j = \beta_2 C_0.$$

Очевидно, что при установившемся режиме для потоков выщелачивания и отдельных его стадий справедливо равенство

$$\beta_2 C_0 = \beta_1 (C_0 - C_1) = \beta_2 (C_1 - C_2) = K C_2. \quad (4.15)$$

Если диффузионные и химическое сопротивления имеют близкие значения, т.е. $\beta_1 \approx \beta_2 \approx K$, $C_0 - C_1 \approx C_1 - C_2 \approx C_2$, т.е. уменьшение концентрации реагента на каждой стадии (считая, что на стадии необратимой

химической реакции происходит от C_2 до 0) примерно одинаково.

Если же одно из сопротивлений чем остальные, на соответствующее падение концентрации от C_0 до 0, велико химическое сопротивление $1/\beta_2 \gg 1/\beta_1$, соответственно $K \ll \beta_1$ и K (4.15) следует:

$$C_0 - C_1 = (K/\beta_1) C_2 \approx 0 \text{ и } C_1 \approx C_2 \\ C_1 - C_2 = (K/\beta_2) C_2 \approx 0 \text{ и } C_2 \approx C_1 \approx C_0.$$

Подставив в уравнение (4.15)

$$j = \beta_2 C_0 = K C_2 \approx K C_0.$$

Если же $1/\beta_2 \gg 1/\beta_1$ и $1/\beta_2 \gg 1/K$ то преобразования уравнения (4.15) с помощью соотношения: $C_0 - C_1 = (C_1 - C_2) \approx C_0$; $C_2 = (\beta_2/K) (C_1 - C_2) \approx 0$.

В результате $j = \beta_2 C_0 = \beta_2 (C_1 - C_2) \approx \beta_2 C_0$. Аналогично при $1/\beta_1 \gg 1/\beta_2$ и следующие выражения:

$$C_1 \approx 0; \quad C_2 \approx 0; \quad j = \beta_1 C_0 = \beta_1 (C_1 - C_2) \approx \beta_1 C_0.$$

Таким образом, если сопротивление гетерогенного процесса во много раз превышает остальные стадий, общий процесс можно рассчитать как произведение коэффициента массопередачи (или константы) на скорость процесса на конкретной стадии, т.е. процесс самой медленной стадии является вательно, самая медленная стадия определяет общую скорость процесса.

Если выщелачивание сопровождается плотной оболочкой твердого продукта величину имеет сопротивление лимитирующей стадией является твердого продукта (внутренняя диффузия выщелачивания на его поверхности). Если выщелачивание сопровождается законами выщелачивания на его поверхности, то процесс является диффузионным.

Когда оболочка твердого продукта ($1/\beta_2 = 0$), а константа скорости химической реакции

концентрации C_0 много больше, и происходит падение концентрации от C_0 до 0, велико химическое сопротивление $1/\beta_2 \gg 1/\beta_1$ и $1/K \gg 1/\beta_2$, соответственно $K \ll \beta_1$ и K (4.15) следует:

$$C_0 - C_1 = (K/\beta_1) C_2 \approx 0 \text{ и } C_1 \approx C_2 \\ C_1 - C_2 = (K/\beta_2) C_2 \approx 0 \text{ и } C_2 \approx C_1 \approx C_0.$$

получаем

$$j = \beta_2 C_0 = K C_2 \approx K C_0.$$

Если же $1/\beta_2 \gg 1/\beta_1$ и $1/\beta_2 \gg 1/K$ то преобразования уравнения (4.15) с помощью соотношения: $C_0 - C_1 = (C_1 - C_2) \approx C_0$; $C_2 = (\beta_2/K) (C_1 - C_2) \approx 0$.

В результате $j = \beta_2 C_0 = \beta_2 (C_1 - C_2) \approx \beta_2 C_0$. Аналогично при $1/\beta_1 \gg 1/\beta_2$ и следующие выражения:

$$C_1 \approx 0; \quad C_2 \approx 0; \quad j = \beta_1 C_0 = \beta_1 (C_1 - C_2) \approx \beta_1 C_0.$$

Таким образом, если сопротивление гетерогенного процесса во много раз превышает остальные стадий, общий процесс можно рассчитать как произведение коэффициента массопередачи (или константы) на скорость процесса на конкретной стадии, т.е. процесс самой медленной стадии является вательно, самая медленная стадия определяет общую скорость процесса.

Если выщелачивание сопровождается плотной оболочкой твердого продукта величину имеет сопротивление лимитирующей стадией является твердого продукта (внутренняя диффузия выщелачивания на его поверхности). Если выщелачивание сопровождается законами выщелачивания на его поверхности, то процесс является диффузионным.

Когда оболочка твердого продукта ($1/\beta_2 = 0$), а константа скорости химической реакции

статочна велика, процесс может протекать во внешней диффузионной области, т.е. скорость выщелачивания определяется факторами, влияющими на диффузию через слой раствора.

В том случае, когда самой медленной стадией является химическая реакция, скорость процесса определяется закономерностями химической кинетики, т.е. процесс протекает в кинетической области.

И, наконец, если отсутствует стадия, сопряженная с которой гораздо больше, чем у всех остальных, имеет место промежуточная область; характер зависимости скорости процесса от условий его осуществления при этом сложен и определяется закономерностями и диффузии, и химической кинетики.

§ 4.2. Особенности процесса выщелачивания с участием газообразного реагента

В гидromеталлургии широко используются процессы, в которых участвуют газообразные реагенты. К таким процессам, в частности, относится выщелачивание с окислением кислородом: растворение металлов (меди, золота, серебра) в кислотах и цианистых растворах; окисление сульфидов меди, цинка, свинца, железа, молибдена в водных растворах кислот и щелочей; растворение низших окислов с переводом их в соединения высших степеней окисления, например растворение UO_2 и U_3O_8 .

В случае участия газа процесс даже при отсутствии твердого продукта будет трехфазным (две границы раздела: твердое — жидкость и жидкость — газ). Основные стадии процесса: 1) абсорбция газа раствором (растворение газа); 2) транспорт растворенного газа к поверхности твердой фазы (внешняя диффузия); 3) транспорт реагента через слой твердого вещества (при его наличии), т.е. внутренняя диффузия; 4) химическое взаимодействие на поверхности твердой фазы; 5) отвод продуктов реакции в объем раствора.

Если реакция необратима, то скорость процесса определяются первые четыре стадии.

Выведем для этого случая общее уравнение скорости процесса, модель которого приведена на рис. 4.2.

Можно принять, что на поверхности раздела жидкой и газообразной фаз жидкость насыщена газом. Тогда количество газа, поступающее через границу газ — жид-

кость в единицу времени, $G_{\text{газ}}$ можно

$$dG_{\text{газ}}/dt = D_1 S_{\text{газ}} (C_{\text{н}} - C_0) / \delta_{\text{газ}},$$

где D_1 — коэффициент диффузии;
 $S_{\text{газ}}$ — поверхность раздела жидкости

растворе;
 $C_{\text{н}}$ — кон-

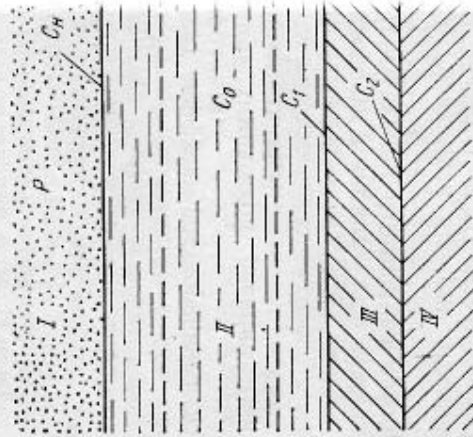


Рис. 4.2. Схематическое изображение модели выщелачивания с участием газа: I — газ; II — раствор; III — слой твердого продукта; IV — твердое вещество; $\delta_{\text{ж}}$ — толщина диффузионного слоя раствора; $\delta_{\text{т}}$ — толщина диффузионного слоя твердого продукта; $C_{\text{н}}$ — концентрация газа в насыщенном им растворе на границе жидкость — твердый продукт; C_0 — концентрация газа в насыщенном им растворе на границе жидкость — твердый продукт.

C_0 — кон-
центрация
раствора;
 $\delta_{\text{газ}}$ — тол-
щина диффу-
зионного сло-
я жидкости —
газ.

центрация газа в насыщенном им растворе;
 $\delta_{\text{газ}}$ — толщина диффузионного слоя жидкости — газ.

По закону Генри, концентрация на поверхности раздела жидкости и газа $p = K_{\text{Г}} C_{\text{н}}$, где $K_{\text{Г}}$ — константа Генри. По-

$$dG_{\text{газ}}/dt = D_1 S_{\text{газ}} (p/K_{\text{Г}} - C_0) / \delta_{\text{газ}}.$$

Отнесем скорость растворения газа к единице поверхности твердой фазы:

$$i_1 = D_1 (S_{\text{газ}} / S_{\text{тв}}) (\rho / K_{\Gamma} - C_0) / \delta_{\text{газ}}, \quad (4.16)$$

где i_1 — удельная скорость (поток) растворения газа; $S_{\text{тв}}$ — поверхность твердой фазы.

Потоки диффузии растворенного газа через слой раствора, примыкающий к твердой фазе, i_2 и через слой твердого продукта i_3 определяются выражениями, аналогичными (4.4) и (4.5):

$$i_2 = D_1 (C_0 - C_1) / \delta_1; \quad (4.17)$$

$$i_3 = D_2 (C_1 - C_2) / \delta_2, \quad (4.18)$$

где D_2 — коэффициент диффузии растворенного газа через слой твердого продукта.

Поток необратимой химической реакции (порядок которой принят равным единице)

$$i_4 = K C_2, \quad (4.19)$$

где K — константа скорости реакции.

Приравняв $i_1 = i_2 = i_3 = i_4 = i$ и выполнив преобразования, получаем:

$$i = \frac{\rho}{K_{\Gamma}} / \left(\frac{\delta_{\text{газ}}}{D_1} \frac{S_{\text{тв}}}{S_{\text{газ}}} + \frac{\delta_1}{D_1} + \frac{\delta_2}{D_2} + \frac{1}{K} \right). \quad (4.20)$$

Из уравнения (4.20) видно, что скорость реакции в большой мере определяется давлением газообразного реагента.

Если лимитирующей стадией является абсорбция газа, уравнение скорости приводится к виду

$$i = (D_1 / \delta_{\text{газ}}) (\rho / K_{\Gamma}) (S_{\text{газ}} / S_{\text{тв}}). \quad (4.21)$$

т. е. скорость выщелачивания прямо пропорциональна поверхности контакта раствора с газом.

При выщелачивании, протекающем с участием газообразного реагента, газ обычно пропускают в виде пузырьков через слой жидкости (барботируют), причем пузырьки образуются из газовых струек, создаваемых специальными диспергирующими устройствами. Крупностью образующихся газовых пузырьков оказывает очень большое влияние на скорость растворения газа. В целом барботажный процесс сложен, так как сопровождается

есть растворенным газом из неравновесия пузырьков, пенообразования. Однако характер зависимости от крупности пузырьков можно считать усложняющийся. От крупности пузырьков прежде всего зависит скорость растворения, если в единицу времени барботажная скорость подъема пузырьков Q , скорость подъема u и высота H , то $Q = qH/u$.

Суммарная поверхность пузырьков $S_{\text{газ}}$ и поверхность каждого пузырька $S_{\text{пуз}} = 4\pi r^2$, а поверхность Q $S_{\text{газ}} = [Q / (4\pi r^2)] 4\pi r^2 = 3qH / (ur)$.

$$Q = qH/u. \quad (4.22)$$

Скорость подъема пузырьков u по-разному зависит от их радиуса. Чем больше радиус, тем больше скорость подъема. Для пузырьков $r > 1$ мм поднимаются со скоростью $u \approx 30$ см/с [1].

Поскольку от скорости подъема u условия массопередачи, коэффициент $D_1 / \delta_{\text{газ}}$ в выражении (4.21) также зависит от крупности пузырьков.

В соответствии с теоретическими представлениями [1] коэффициент $D_1 / \delta_{\text{газ}}$ слабо зависит от радиуса (пропорционально r^{-1}), при малых радиусах ($r \approx 0,1 \div 1$ мм) и практически не зависит от радиуса (пропорционален $r^{1/2}$) при больших радиусах (более нескольких миллиметров).

С учетом зависимости скорости u от радиуса r уравнения (4.21) и (4.23) можно получить

и, взаимным влиянием друг друга скорости растворения, распада и скорости подъема пузырьков.

В самом деле, объем газа V в единицу времени Q $V = H/u$ и суммарная поверхность $S_{\text{газ}}$ $S_{\text{газ}} = 3qH / (ur)$.

$$(4.22)$$

деляется на u . Объем V $V = H/u$ и суммарная поверхность $S_{\text{газ}}$ $S_{\text{газ}} = 3qH / (ur)$.

$$(4.23)$$

и крупности r u как скорость u пропорциональна r^{-1} или $r^{1/2}$.

Скорость u $u \approx 30$ см/с [1].

Скорость u $u \approx 30$ см/с [1].

Скорость u $u \approx 30$ см/с [1].

вающие характер влияния условий проведения процесса на его скорость:

$$\text{для мелких пузырьков } j \sim r q H / r^{2.5}; \quad (4.24)$$

$$\text{для крупных пузырьков } j \sim r q H / r. \quad (4.25)$$

Анализ выражений (4.24) и (4.25) показывает, что скорость выщелачивания, ограниченная растворением газа, возрастает при увеличении давления газа, скорости его подачи, высоты аппарата (толщины слоя жидкости) и уменьшения крупности пузырьков (т.е. увеличении степени диспергирования газа). Кроме того, повышению скорости выщелачивания должно способствовать наличие горизонтальных распределительных решеток, замедляющих подъем пузырьков и в соответствии с уравнением (4.22) приводящих к увеличению газонаполненности жидкости.

§ 4.3. Закономерности внешней диффузии

Законы молекулярной диффузии

Перенос реагирующих веществ к поверхности реакции или растворимых продуктов от поверхности обусловлен наличием градиента концентрации и определяется законами молекулярной диффузии — первым и вторым законами Фика.

В соответствии с первым законом Фика количество вещества, прошедшее в результате диффузии через плоскую поверхность, пропорционально величине поверхности, продолжительности диффузии и градиенту концентрации в направлении, перпендикулярном поверхности:

$$dm = -DS (dC/dx) dt, \quad (4.26)$$

где D — коэффициент диффузии; S — площадь; dC/dx — градиент концентрации (ось X перпендикулярна поверхности). Знак «минус» показывает, что диффузионный поток направлен в сторону меньших концентраций.

Из уравнения (4.26) следует:

$$j_x = dm / (S dt) = -D (dC/dx). \quad (4.27)$$

Второй закон Фика описывает скорость обусловленного диффузией изменения концентрации:

$$\partial C / \partial \tau = D (\partial^2 C / \partial x^2 + \partial^2 C / \partial y^2 + \partial^2 C / \partial z^2). \quad (4.28)$$

Если градиент концентрации существует только вдоль одной оси:

$$\partial C / \partial \tau = D (\partial^2 C / \partial x^2). \quad (4.29)$$

Внешняя массопередача

В процессах выщелачивания поток жидкости относительно твердой поверхности. И стоит в изучении закономерностей передвижения жидкости к поверхности от нее.

Первоначальные представления о скорости передвижения жидкости, прилегающей к твердой поверхности, на основании закономерностей растворения А. Н. Шукарев (1891 г.) установил закон растворения:

$$G = K (C_n - C_0) S, \quad (4.30)$$

где G — количество вещества, растворившегося за время t ; K — коэффициент пропорциональности насыщенной поверхности; C_0 — концентрация в объеме раствора; C_n — концентрация на поверхности.

Нернст (1894 г.) показал, что коэффициент пропорциональности диффузии D пропорционален некоторой постоянной δ , имеющей размерность длины, что приводит к выражению:

$$G = D [(C_n - C_0) / \delta] S. \quad (4.31)$$

По представлениям Нернста, δ — толщина неподвижного слоя жидкости, прилегающей к поверхности, в котором перенос вещества осуществляется молекулярной диффузией, вызванной разницей концентраций у поверхности и в ядре потока. Иначе говоря, δ — толщина неподвижного диффузионного слоя.

Расчеты по уравнению Нернста (4.31) с различными значениями G , C_n , C_0 и D привели к значению δ порядка 10^{-2} — 10^{-3} см. Если учесть, что коэффициент диффузии D для жидкостей имеет порядок 10^{-8} см²/сек, то нернстовый слой должен иметь толщину 10 — 100 мкм. Такие слои вряд ли могут возникнуть только вследствие взаимодействия жидкости с твердой поверхностью. И действительно, в литературе описано много работ (начиная с 30-х годов) эк-

тановлено движение жидкости даже на расстоянии 10^{-5} см от твердой поверхности, что противоречит представлениям Нернста.

В случае одновременной диффузии нескольких веществ расчеты по формуле Нернста дают различные значения δ , что не согласуется с теорией неподвижного слоя

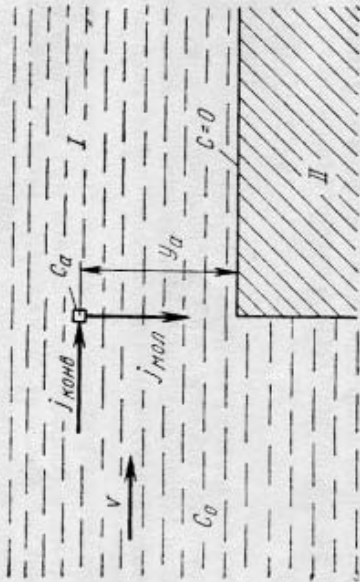


Рис. 4.3. Упрощенная схема конвективной диффузии:

$J_{конв}$ — раствор; $J_{диф}$ — выделяемое твердое вещество; C_0 и C_a — концентрации реагента в объеме раствора и в точке a ; v — скорость раствора; δ — толщ. и $J_{конв}$ — поток молекулярной диффузии и конвективный поток

(в одном и том же потоке не может быть нескольких неподвижных слоев).

Современная теория исходит из представления об отсутствии неподвижного слоя у поверхности твердого тела. Перенос частиц растворенного в жидкости вещества к поверхности обусловлен двумя одновременно протекающими процессами: 1) молекулярной диффузией, вызываемой наличием разности (градиента) концентраций; 2) переносом вещества с потоком жидкости (конвекцией). Совокупность обоих процессов называют конвективной диффузией.

Упрощенно конвективную диффузию можно представить следующим образом (рис. 4.3). Пусть на поверхности реакции вследствие быстрого протекания химической реакции концентрация реагента C равна нулю, а вдали от поверхности $C=C_0$. В точке a , расположенной от поверхности на расстоянии y_a , концентрация C_a определяется двумя одновременно идущими процессами:

1) подводом вещества с потоком тивным переносом): $J_{конв} = v(C_0 - C_c)$ потока жидкости;

2) отводом вещества от точки a к ствие молекулярной диффузии: $J_{диф} =$ установившемся режиме ($C_a = \text{const}$): $C_a) = (D/y_a)C_a$, что после преобразования

$$C_a = \frac{vC_0}{v + D/y_a} = \frac{C_0}{1 + D/(vy_a)}$$

Влияние второго члена в знаменателе значения C_a , если величина $D/(vy_a)$ сцей или больше нее, т. е. $y_a \lesssim D/v$. Коэффициенты диффузии вещества $\approx 10^{-5} - 10^{-6}$ см²/с, см. табл. 4.1), медленном перемещении жидкости (вие перепада температуры), концентрация на C_0 вплоть до очень малых расстояний. Например, если $v \geq 1$ см/с, то даже влучим: $D/(vy_a) = 10^{-5}/(1 \cdot 10^{-4}) = 0,1$; значительно меньше единицы и, следовательно, Таким образом, во всем объеме жрасстояний порядка $10^{-4} - 10^{-5}$ см отых частей, концентрация реагента при меньших расстояниях от поверхности реагента резко снижается от C_0 до нуля.

При рассмотрении баланса реакпрвление скорости перемещения вещества имеет значения. Поэтому общий характер концентраций не изменится и при перного режима к турбулентному.

Изменение концентрации от нуля вем расстояния от поверхности прони Однако для упрощения вводят понятие щины диффузионного слоя, в пределах мость концентрации от расстояния доимается линейной (рис. 4.4).

Эффективная толщина диффузии значение толщины прилегающего к раствора δ_e , при подстановке которого лекулярной диффузии $j = D(C_0 - C_{по})$ концентрация на поверхности) величина ется равной действительной.

ти (конвектив — скорость тности вследствие $-0)/y_a$. При мол.; $v(C_0 -$ приводит к

сажется на ма с единичными жидкости талы ($D \approx$ при очень р, вследствие агента равности. 10^{-4} см по на $D/(vy_a)$ о, $C_a \approx C_0$. вплоть до юсти тверд ова. Лишь центрация

эчке a на потоком не деления ламинар-

величини: линейно. вной тол- го зависи- ости при-

лая — это эсти слоя нение мо- те $C_{пов}$ — а получа-

98 Таблица 4.1. Коэффициенты диффузии электролитов в водных растворах различной концентрации при 25 °С

C, моль/л	D · 10 ⁵ , см ² /с														
	Васl ₂	CaCl ₂ (NH ₄) ₂ SO ₄	CaCl ₂	LiNO ₃	NH ₄ NO ₃	NH ₄ Cl	KCl	KBr	KCl	NaCl	NaBr	NaCl	LiBr	LiCl	HCl
0,05	1,121	—	1,788	1,838	1,838	1,86	1,89	1,89	1,52	1,52	1,53	1,30	1,28	3,07	3,15
0,1	0,825	1,110	1,769	1,838	1,836	1,87	1,87	1,87	1,52	1,53	1,50	1,27	1,26	3,05	3,14
0,2	0,867	1,107	1,749	1,836	1,836	1,85	1,85	1,85	1,53	1,53	1,50	1,28	1,26	3,06	3,19
0,3	0,897	1,116	1,739	1,841	1,836	1,88	1,87	1,87	1,54	1,54	1,51	1,29	1,26	3,09	3,24
0,5	0,938	1,140	1,724	1,861	1,836	1,95	1,88	1,88	1,58	1,58	1,54	1,32	1,27	3,18	3,38
0,7	1,168	1,168	1,709	1,883	1,836	2,00	1,91	1,86	1,61	1,61	1,56	1,36	1,28	3,28	3,55
1,0	1,179	1,011	1,690	1,921	1,836	2,06	1,97	1,89	1,66	1,66	1,59	1,40	1,30	3,43	3,87
1,5	1,180	1,047	1,661	1,986	1,836	2,16	2,06	1,94	1,75	1,75	1,62	1,47	1,33	3,74	—
2,0	1,069	1,069	1,633	2,051	1,836	2,25	2,13	1,99	1,84	1,84	1,66	1,54	1,36	4,04	—
2,5	1,088	1,088	1,605	2,113	1,836	2,34	2,25	2,07	1,92	1,92	1,70	1,59	1,39	4,33	—
3,0	1,106	1,106	1,578	2,164	1,836	2,44	2,38	2,12	1,99	1,99	1,70	1,65	1,43	4,65	—
3,5	1,122	1,122	1,532	2,203	1,836	2,53	2,48	2,16	2,10	2,10	1,70	1,69	1,46	4,92	—
4,0	1,135	—	1,524	2,235	1,836	2,64	2,53	2,16	2,16	2,16	1,70	1,69	1,46	5,17	—
5,0	—	—	1,472	2,292	1,836	2,764	2,53	2,16	2,16	2,16	1,70	1,69	1,46	—	—

При введении понятия эффективной толщины диффузионного слоя изменение концентрации от поверхности описывается уравнением: $C_y = C_{\text{пов}} + y(C_0 - C_{\text{пов}})/\delta_d$ ($0 \leq y \leq \delta_d$). Из рассмотренной теории следует, что фундаментальное свойство имеет свою диффузионную толщину.

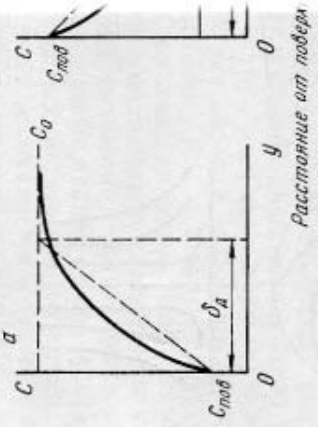


Рис. 4.4. Изменение концентрации диффузионного слоя: $C_{\text{пов}}$ — концентрация в объеме раствора; C_0 — концентрация на поверхности; δ_d — диффузионная толщина; $C_{\text{ж}}$ — концентрация в объеме жидкости.

Эффективная толщина диффузионного слоя определяется коэффициентом диффузии D и скоростью реакции k . Чем больше D , тем больше эффективная толщина. При прочих равных условиях с увеличением D толщина диффузионного слоя уменьшается. Это объясняется тем, что при увеличении скорости реакции концентрация в объеме раствора уменьшается, что компенсируется увеличением толщины диффузионного слоя.

При увеличении скорости реакции концентрация в объеме раствора уменьшается, что компенсируется увеличением толщины диффузионного слоя. Это объясняется тем, что при увеличении скорости реакции концентрация в объеме раствора уменьшается, что компенсируется увеличением толщины диффузионного слоя.

Толщина диффузионного слоя увеличивается с увеличением скорости реакции. Уравнение: $\delta_d = \sqrt{D/k}$. Каждое диффузионное звено имеет свою толщину.



Рис. 4.3. Толщина диффузионного слоя δ_d вблизи поверхности: C_0 — концентрация в объеме раствора; $C_{\text{пов}}$ — концентрация на поверхности.

Эффективная толщина диффузионного слоя определяется коэффициентом диффузии D и скоростью реакции k . Чем больше D , тем больше эффективная толщина. При прочих равных условиях с увеличением D толщина диффузионного слоя уменьшается. Это объясняется тем, что при увеличении скорости реакции концентрация в объеме раствора уменьшается, что компенсируется увеличением толщины диффузионного слоя.

ние скорости тем сильнее, чем больше вязкость жидкости и чем больший путь проходит жидкость вдоль поверхности (больше путь торможения). Поэтому вязкость и путь торможения тоже влияют на толщину диффузионного слоя (рис. 4.5). Таким образом, эффективная толщина диффузионного слоя тем больше, чем меньше ско-

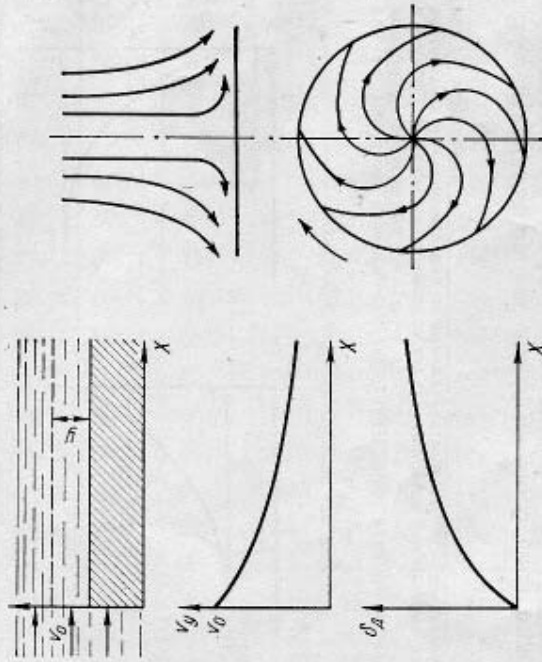


Рис. 4.5. Изменение скорости потока, обтекающего пластину v_x , и эффективной толщины диффузионного слоя δ_d вдоль пластины

рость жидкости и чем больше коэффициент диффузии, вязкость раствора и расстояние, пройденное жидкостью вдоль твердой поверхности.

Эффективная толщина диффузионного слоя в случае пластины (при ламинарном режиме) с точностью до постоянного коэффициента определяется уравнением:

$$\delta_d \sim D^{1/3} \nu^{1/6} \sqrt{x/v_0}, \quad (4.32)$$

где ν — кинематическая вязкость (при 20°C $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 0,01 \text{ см}^2/\text{с}$); x — расстояние от края пластины (от точки набегающего раствора).

Неэквивалентность разных толщин диффузионного слоя приводит к неравномерности результатов экспериментов. Эти трудности устраняются при использовании метода с вращающимся диском (рис. 4.6). Вращающийся диск действует как насос: жидкость перемещается к его краям, а на ее место впадают новые объемы жидкости.

Вдали от вращающегося диска вертикально по направлению к диску жидкость движется к диску. В непосредственной близости от диска она приобретает вращательное движение. Вращательная скорость движения близка к скорости вращения диска. Вместе с тем благодаря эффекту жидкость приобретает вращательное движение (рис. 4.6).

Гидродинамические расчеты (вспомогательные) показали, что в ламинарном режиме вследствие сложения вращательного и осевого движений жидкости относительная скорость во всех точках, расположенных на поверхности диска, одинакова. Толщина диффузионного слоя от поверхности диска зависит от скорости вращения, т. е. от частоты вращения, т. е. от скорости вращения. В настоящее время вращающийся диск используется при исследовании кинетики взаимодействия твердых тел с жидкостью. Толщина диффузионного слоя определяется уравнением

$$\delta_d = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \sqrt{\Gamma/\omega}, \quad (4.33)$$

где ω — угловая скорость вращения диска (рад/с).

$$j = DC_0/\delta_d = 0,62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_0 \quad (4.34)$$

Полный поток на всю поверхность радиуса R

$$J = \pi R^2 j \approx 1,9 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} R^2 C_0 \quad (4.35)$$

поверхности (перемещается) затрудняет изучение кинетики при использовании [2]. ротору центробежного насоса от оси диска жидкость перемещается к его краям, а на ее место впадают новые объемы жидкости.

Вдали от вращающегося диска вертикально по направлению к диску жидкость движется к диску. В непосредственной близости от диска она приобретает вращательное движение. Вращательная скорость движения близка к скорости вращения диска. Вместе с тем благодаря эффекту жидкость приобретает вращательное движение (рис. 4.6).

Гидродинамические расчеты (вспомогательные) показали, что в ламинарном режиме вследствие сложения вращательного и осевого движений жидкости относительная скорость во всех точках, расположенных на поверхности диска, одинакова. Толщина диффузионного слоя от поверхности диска зависит от скорости вращения, т. е. от частоты вращения, т. е. от скорости вращения. В настоящее время вращающийся диск используется при исследовании кинетики взаимодействия твердых тел с жидкостью. Толщина диффузионного слоя определяется уравнением

$$(4.33)$$

1, рад/с. диска (при кон-

$$(4.34)$$

ска радиуса R

$$(4.35)$$

Выразив в уравнениях (4.33) — (4.35) угловую скорость через число оборотов диска в минуту n , получим соответственно:

$$\delta_d = 4,97D^{1/3} \nu^{1/6} \sqrt{1/n}; \quad (4.36)$$

$$j = 0,2D^{2/3} \nu^{-1/6} n^{1/2} C_0; \quad (4.37)$$

$$J = 0,63D^{2/3} \nu^{-1/6} n^{1/2} R^2 C_0. \quad (4.38)$$

Выражения (4.33) — (4.38) становятся неточными лишь при очень малых скоростях вращения диска ($Re = \omega R^2/\nu < 10$), когда $\delta_d \approx R$, и при очень больших ($Re > 10^4 \div 10^5$), когда происходит нарушение ламинарного режима обтекания диска.

✓ Признаки протекания процесса во внешнедиффузионной области

Если скорость процесса лимитруется внешней диффузией, то закономерности его определяются выражением $j = DC_0/\delta_d$.

Анализ этого выражения позволяет сформулировать основные признаки протекания процесса во внешнедиффузионном режиме:

1. Скорость процесса зависит от скорости жидкости относительно поверхности твердых частиц, так как $\delta_d = f(v)$. Этот признак — определяющий: влияние перемешивания на скорость выщелачивания свидетельствует либо о лимитировании процесса внешней диффузией, либо о переходном режиме, а отсутствие влияния — о том, что внешняя диффузия является более быстрой стадией, чем остальные.

2. Скорость процесса находится в линейной зависимости от концентрации реагента (первый порядок по концентрации реагента).

3. Общее сопротивление процесса ($1/\beta_x$) не зависит от времени, если $C_0 = \text{const}$, так как при $v = \text{const}$ $\delta_d = \text{const}$.

4. Скорость процесса относительно мало зависит от температуры, так как D и ν незначительно изменяются с температурой. Поэтому определяемая экспериментально кажущаяся энергия активации процесса мала, порядка $8 - 16$ кДж/моль.

оторой скоростью от скорости зинное соотношение лимитическим, что зави-

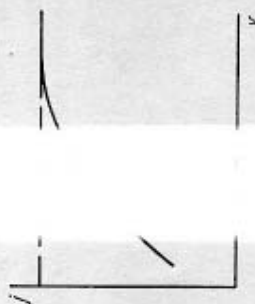


Рис. 4.4. Закономерности внутренней диффузии

Как видно из рис. 4.7, при достижении скорости потока скорость реакции уже не зависит от скорости жидкости, т. е. внешние факторы практически исключаются. Это может привести к ошибочному заключению о независимости скорости процесса от скорости потока. Надежный вывод можно сделать лишь при значительном увеличении скорости потока после наступления кажущейся независимости скорости процесса от скорости потока.

§ 4.4. Закономерности внутренней диффузии

В тех случаях, когда при выщелачивании твердый продукт или выщелачиваемое вещество, находящееся в трещинах (поразностях), диффузия через оболочку или слой инертного материала (внутренняя диффузия) может оказаться самой медленной стадией процесса.

Возможность протекания выщелачивания в диффузионной области определяется плотностью оболочки: чем больше плотность, тем сильнее ее влияние на скорость процесса. Ориентировочное суждение об объеме продукта реакции и скорости процесса можно сделать по критерию Пиллинга — Бедвордса):

$$K_{П-Б} = v \frac{V_{\text{прод}}}{V_{\text{исх}}} = v \frac{M_{\text{прод}}/d_{\text{прод}}}{M_{\text{исх}}/d_{\text{исх}}},$$

где v — число молей твердого продукта из 1 моля исходного вещества; $V_{\text{прод}}$ — объем молярные объемы продукта и реагента.

$M_{\text{прод}}$ и $M_{\text{исх}}$ — молекулярные массы продукта и исходного вещества; $d_{\text{прод}}$ и $d_{\text{исх}}$ — плотности продукта и исходного вещества.

Так, для реакции $\text{CaWO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{O}$ (4.39), $V_{\text{CaCO}_3} = 100/2,71 = 37$; $V_{\text{CaWO}_4} = M_{\text{CaWO}_4}/d_{\text{CaWO}_4} = 288/6 = 48$; отношение объемов образовавшегося продукта реакции и прореагировавшего исходного вещества $K_{\text{п-в}} = 1 \cdot 37/48 \approx 0,8$.

Так как объем продукта реакции меньше объема исходного вещества, то оболочка будет рыхлая, пористая. Действительно, опыт показал, что оболочка CaCO_3 на CaWO_4 не оказывает существенного диффузионного сопротивления при разложении шелита растворами соды. При отношении объемов, превышающем единицу, возможно образование плотной оболочки. Вместе с тем, если объем продукта значительно больше, чем объем исходного вещества, возможно отслаивание твердой оболочки; в этом случае она не будет препятствовать диффузии.

В ходе выщелачивания толщина слоя продукта растет, причем приращение толщины пропорционально увеличению массы продукта: $db_{\text{прод}}/dt = (dG_{\text{прод}}/dt)/d_{\text{прод}}$, или $d\delta_{\text{прод}}/dt = j/d_{\text{прод}}$.

Если процесс протекает во внутренней диффузионной области, то $j = DC_0/\delta_{\text{прод}}$ и $d\delta_{\text{прод}}/dt = DC_0/(d_{\text{прод}}\delta_{\text{прод}})$. После разделения переменных и интегрирования получаем $\delta_{\text{прод}}^2 = (2DC_0/d_{\text{прод}})t$.

Если поверхность и концентрация реагента изменяются незначительно (что справедливо при небольших степенях выщелачивания), то $\delta_{\text{прод}} \sim \sqrt{t}$ и

$$G_{\text{прод}} = \delta_{\text{прод}} S d_{\text{прод}} = S \sqrt{2DC_0 d_{\text{прод}}} \sqrt{t}, \quad (4.39)$$

откуда $G_{\text{прод}} \sim \sqrt{t}$,

т. е. количество прореагировавшего (выщелоченного) вещества пропорционально корню квадрату из продолжительности выщелачивания.

Удельная скорость выщелачивания вследствие роста диффузионного сопротивления уменьшается во времени:

$$j = DC_0/\delta_{\text{прод}} \sim 1/\sqrt{t}. \quad (4.40)$$

Признаки протекания процесса во внутренней диффузионной области

1. Наиболее характерный признак — отсутствие с уравнением (4.40), уделенного выщелачивания по мере увеличения его скорости (при постоянных концентрациях реагентов).

2. Скорость процесса прямо пропорциональна концентрации реагента.

3. Скорость сравнительно мало зависит от энергии активации составляющих: зависимости скорости выщелачивания реагента и температуры одинаковы для внутренней и внешней диффузионной стадии. Поэтому, чтобы определить лимитирующую стадию, следует установить, зависит ли скорость от концентрации и продолжительности выщелачивания.

§ 4.5. Диффузионная кинетика с участием более растворенных реагентов

Часто в процессе выщелачивания при реагентах, например при извлечении цинка из растворов — цианид и кислород.

Рассмотрим, как зависит скорость от концентраций реагентов в растворе. Пусть $v_A A_{\text{раств}} + v_B B_{\text{раств}} + v_C C_{\text{тв}} = v_D D_{\text{прод}}$ — реакция, протекающая в растворе. Тогда скорость выщелачивания будет зависеть от концентрации реагентов в растворе и от скорости диффузии.

Количество переходящего в раствор реагента A и B и количеством продукта D видно, что такие же соотношения справедливы для скоростей выщелачивания, расхода реагентов и образования продукта:

$$j_C = (v_C/v_A) j_A = (v_C/v_B) j_B = (v_C/v_D) j_D$$

Выразив потоки диффузии реагентов и продукта коэффициентами диффузии и традициями, получаем:

$$j_C = (v_C/v_A)(D_A/\delta_A)(C_{0(A)} - C_{\text{пов}(A)}) \quad (4.41)$$

$$j_c = \frac{(v_c/v_B)(D_B/\delta_B)(C_{0(B)} - C_{\text{пов}(B)})}{1 + \frac{D_A}{v_A} \delta_A} = \frac{1}{v_B} \frac{D_B}{\delta_B} (C_{0(B)} - C_{\text{пов}(B)}), \quad (4.42)$$

$$(4.43)$$

где $C_{0(A)}$ и $C_{0(B)}$ — концентрации веществ A и B в объеме раствора; $C_{\text{пов}(A)}$ и $C_{\text{пов}(B)}$ — концентрации реагентов на поверхности выщелачиваемого вещества; $\delta_{(A)}$ и $\delta_{(B)}$ — толщина диффузионного слоя (в случае внешней диффузии $\delta_{(A)} \neq \delta_{(B)}$).

Анализ выражений (4.41) — (4.43) позволяет установить, как изменяется скорость выщелачивания при постепенном увеличении концентрации одного из реагентов.

Примем концентрацию вещества B в растворе постоянной: $C_{0(B)} = \text{const}$.

При малых концентрациях вещества A в растворе ($C_{0(A)} \ll C_{0(B)}$) концентрация его на поверхности равна нулю, так как по мере поступления реагента A на поверхность он сразу же вступает в реакцию. В то же время вещества B на поверхности избыток, так как реагирует только часть его, эквивалентная диффундирующему к поверхности количеству вещества A : $C_{\text{пов}(B)} > 0$.

Из выражений (4.41) и (4.43) следует:

$$j_c = (v_c/v_A)(D_A/\delta_A)C_{0(A)}; \quad (4.44)$$

$$C_{\text{пов}(B)} = C_{0(B)} - \frac{v_B}{v_A} \frac{D_A}{D_B} \frac{\delta_B}{\delta_A} C_{0(A)}. \quad (4.45)$$

Таким образом, по мере увеличения концентрации A растет скорость выщелачивания и уменьшается концентрация реагента B на поверхности.

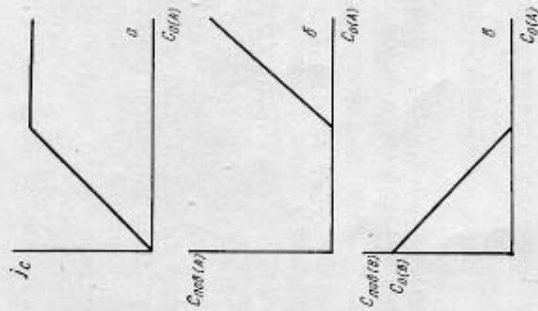


Рис. 4.8. Зависимость Удельной скорости выщелачивания (а), концентрация реагентов A (б) и B (в) на поверхности от концентрации реагента A в растворе

Очевидно, что после снижения C тание скорости прекратится из-за не дальнейшего увеличения $C_{0(A)}$ будет ростом концентрации последнего (4.8).

Концентрацию реагента A в растворе которой скорость выщелачивания, можно найти из уравнения

$$C_{\text{пов}(B)} = C_{0(B)} - \frac{v_B}{v_A} \frac{D_A}{D_B} \frac{\delta_B}{\delta_A} C_{0(A)}$$

$$C_{0(A)} = C_{0(B)} (v_A/v_B) (D_B/D_A) (\delta_A/\delta_B)$$

Предельную величину потока в делим при подстановке $C_{0(A)}$ из уравнения либо $C_{\text{пов}(B)} = 0$ в (4.42):

$$j_{\text{max}C} = (v_c/v_B) (D_B/\delta_B) C_{0(B)}. \quad (4.47)$$

Таким образом, особенность диффузии с участием в реакции двух (или более) реагентов состоит в том, что увеличение концентрации одного из реагентов приводит к росту пока соотношение концентраций в растворе не достигнет предельной величины

$$C_{0(A)}/C_{0(B)} = (v_A/v_B) (D_B/D_A) (\delta_A/\delta_B) \quad (4.48)$$

при которой концентрации обоих реагентов на поверхности будут равны нулю.

Соотношение (4.48) определяет «стехиометрию» реагентов A и B , отличную от стехиометрии реакции.

Если лимитирующей стадией является диффузия, то $\delta_A = \delta_B$ и

$$C_{0(A)}/C_{0(B)} = (v_A/v_B) (D_B/D_A). \quad (4.49)$$

Соотношение будет таким же, если во внешней диффузионной области скорость раствора относительно поверхности тела равна нулю, и диффузия распространяется на весь объем раствора (т. е. толщина диффузионного слоя для каждого из реагентов равна геометрии аппарата). Если же скорость распространения реагента B на поверхности

нуля возрастает, а концентрация реагента B падает, то скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента B (рис. 4.8).

Если же скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента A (рис. 4.8), то скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента A (рис. 4.8).

Если же скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента B (рис. 4.8), то скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента B (рис. 4.8).

Если же скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента A (рис. 4.8), то скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента A (рис. 4.8).

Если же скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента B (рис. 4.8), то скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента B (рис. 4.8).

Если же скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента A (рис. 4.8), то скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента A (рис. 4.8).

Если же скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента B (рис. 4.8), то скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента B (рис. 4.8).

Если же скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента A (рис. 4.8), то скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента A (рис. 4.8).

Если же скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента B (рис. 4.8), то скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента B (рис. 4.8).

Если же скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента A (рис. 4.8), то скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента A (рис. 4.8).

Если же скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента B (рис. 4.8), то скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента B (рис. 4.8).

Если же скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента A (рис. 4.8), то скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента A (рис. 4.8).

Если же скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента B (рис. 4.8), то скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента B (рис. 4.8).

Если же скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента A (рис. 4.8), то скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента A (рис. 4.8).

Если же скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента B (рис. 4.8), то скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента B (рис. 4.8).

Если же скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента A (рис. 4.8), то скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента A (рис. 4.8).

Если же скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента B (рис. 4.8), то скорость выщелачивания будет зависеть от скорости диффузии реагента B (рис. 4.8).

нуля, отношение толщин эффективного диффузионного слоя можно найти с помощью уравнения (4.32):

$$\delta_A / \delta_B = (D_A / D_B)^{1/3};$$

при подстановке этого соотношения в (4.48) получаем

$$C_{0(A)} / C_{0(B)} = (v_A / v_B) (D_B / D_A)^{2/3}. \quad (4.50)$$

Применение изложенных закономерностей диффузионной кинетики с участием двух реагентов показано в гл. 5 на примере растворения золота в цианистых растворах.

§ 4.6. Закономерности протекания процесса в кинетической области

При отсутствии диффузионных торможений (высокие скорости перемещения раствора, отсутствие оболочек твердых продуктов или их высокая пористость) гетерогенный процесс лимитируется химической реакцией.

Основные понятия химической кинетики [3, 4]

Основные закономерности химической кинетики наиболее просто объясняет теория столкновений, в соответствии с которой скорость химической реакции, т. е. число молекул продукта, образующихся в единицу времени, определяется числом активных столкновений реагирующих молекул.

Если для образования продукта реакции D необходимо взаимодействие n_A молекул вещества A и n_B молекул вещества B , находящихся в растворе, то число молекул продукта, образующихся в единицу времени в единице объема раствора, прежде всего зависит от частоты столкновений, в которых участвуют соответствующие количества молекул веществ A и B .

Частота таких столкновений определяется, во-первых, числом столкновений, в котором участвуют одновременно $n = n_A + n_B$ различных молекул (в том числе молекул растворителя), а во-вторых, долей подобных столкновений, приходящихся на столкновения n_A молекул вещества A и n_B молекул вещества B . Очевидно, что вероятность участия в столкновении n_A молекул вещества A пропорциональна доле молекул A в общем числе молекул всех типов, т. е. концентрация вещества A в раство-

ре, взятой в степени n_A ; вероятность столкнувшихся молекул окажутся n_B молекул B , пропорциональна доле (концент) возведенной в степень n_B :

$$dN_D / (V dt) \sim z_n C_A^{n_A} C_B^{n_B}, \quad (4.51)$$

где N_D — число молекул продукта D с реакционным пространством; z_n — коэффициент участия n молекул, происходящих в единицу времени; C_A и C_B — концентрации веществ A и B соответственно. Величина z_n очень сильно зависит от строения трех молекул, очевидно, чем больше, а вероятность столкновения молекул вообще ничтожна. Поэтому одновременно взаимодействующих молекул, не происходит. При одном и том же количестве молекул, зависящем от радиусов молекул, $z_n \sim \sqrt{T}$.

Чтобы столкновение необходимо между веществами A и B привело к химическому взаимодействию между ними, необходимо выполнение В момент удара молекулы должны быть направлены определенным образом; вероятность можно учесть множителем p , зависящим от строения молекул. Кроме энергии движения молекул навстречу друг другу достаточно большой, чтобы в результате мог образоваться активный комплекс с запасом потенциальной энергии E по крайней мере равной энергии активации молекул («энергия активации» молекул). Доля столкновений, в которых молекулы имеют достаточную кинетическую энергию, на общую числу молекул, кинетическая энергия которых превышает E , т. е. пропорциональна $e^{-E/(RT)}$. Большим $e^{-E/(RT)}$.

Таким образом, число молекул, участвующих в единице объема раствора в единицу времени, определяется выражением

$$dN_D / (V dt) = k z_n p e^{-E/(RT)} C_A^{n_A} C_B^{n_B}, \quad (4.52)$$

где k — коэффициент пропорциональности.

что среди молекул вещества B , молекул B ,

; V — объем; n_A — количество молекул; n_B — количество молекул; C_A и C_B — концентрации; z_n — коэффициент участия; p — вероятность; E — энергия активации; R — газовая постоянная; T — температура.

на молекулу; $e^{-E/(RT)}$ — доля молекул, обладающих энергией, достаточной для преодоления энергетического барьера; $C_A^{n_A} C_B^{n_B}$ — концентрация активных молекул; k — коэффициент пропорциональности.

образуется; $e^{-E/(RT)}$ — доля молекул, обладающих энергией, достаточной для преодоления энергетического барьера; $C_A^{n_A} C_B^{n_B}$ — концентрация активных молекул; k — коэффициент пропорциональности.

Объединив множители, не зависящие от концентрации, в константу скорости K и заменив число молекул продукта N_D на пропорциональную ему массу продукта G_D , получаем:

$$dG_D / (V dt) = K C_A^{n_A} C_B^{n_B}, \quad (4.53)$$

или, поскольку количество вещества D в единице объема — это концентрация вещества D :

$$dC_D / dt = K C_A^{n_A} C_B^{n_B}. \quad (4.54)$$

✓ Показатели степени n_A и n_B в кинетических уравнениях (4.53) и (4.54) называются порядком реакции по веществам A и B , а сумма показателей $n = n_A + n_B$ — общим (суммарным) порядком реакции.

В некоторых частных случаях, реакция протекает в одну стадию, показатели степени совпадают со стехиометрическими коэффициентами ($n_A = \nu_A$; $n_B = \nu_B$). Большой частью, однако, реакции протекают через ряд элементарных стадий, и $n_A \neq \nu_A$, $n_B \neq \nu_B$, а порядок реакции отличается от ее молекулярности (суммы стехиометрических коэффициентов): $n \neq \nu_A + \nu_B$.

Если скорость одной из элементарных стадий гораздо меньше, чем остальных, показатели степени в кинетическом уравнении соответствуют стехиометрии медленной стадии (это можно использовать при установлении механизма реакции). Если же с малой скоростью протекают две или более элементарных стадий, порядок реакции по каждому из реагентов сложным образом связан со стехиометрическими коэффициентами медленных стадий.

Со статистической точки зрения любая химическая реакция протекает в прямом и обратном направлении

(столкновения образующихся чести и исходных). Однако во многих в металлургии, реакции на сторону (большие величины кон можно их рассматривать как кновесия к относительно неболь реакции кинетически обратимы, реакции определяется разность мей и обратной реакций:

$$\frac{dC_D}{dt} = \bar{K} C_A^{n_A} C_B^{n_B} - \bar{K} C_D^{n_D} C_F^{n_F}, \quad (4.55)$$

где \bar{K} и \bar{K} — константы скорости акций; C_D и C_F — концентрации

При равновесии

$$\bar{K} C_A^{n_A} C_B^{n_B} - \bar{K} C_D^{n_D} C_F^{n_F} = 0$$

и

$$\bar{K} / \bar{K} = C_D^{n_D} C_F^{n_F} / (C_A^{n_A} C_B^{n_B}).$$

Если показатели степени n_i р коэффициентам ν_i , отношение \bar{K} / \bar{K} новесия реакции.

Особенности кинетики реакций, п на поверхности твердого вещества

Если одно из веществ, участвует мер, A), находится в твердом соударения молекул растворенных пропорциональна поверхности этому

$$dG_D / dt = K C_B^{n_B} S_A. \quad (4.56)$$

Таким образом, в отличие (уравнение (4.53)) количество т в единицу времени, пропорциона дого вещества, а не объема расте Значительно чаще, чем в ре ного удара о поверхность, гетер кают с участием реагентов в а нии. В последнем случае реакц

7*

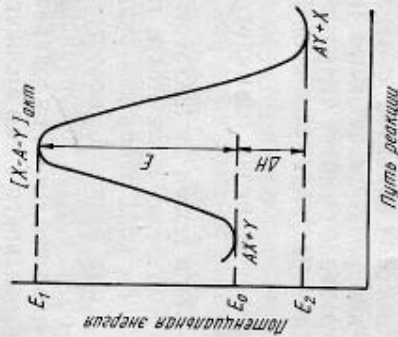


Рис. 4.9. Изменение энергетического состояния системы в ходе гомогенной реакции: $AX+Y$; $AY+X$ — соответственно начальное и конечное состояния системы; $[X-A-Y]_{акт}$ — активированный комплекс

зованию конечного продукта, предшествует адсорбция растворенного реагента.

Различают два вида адсорбции: физическую и химическую. Физическая адсорбция, обусловленная ван-дер-ваальсовым (или дипольным) взаимодействием, не требует энергии активации и протекает очень быстро; количество адсорбированного вещества на поверхности определяется при этом адсорбционным равновесием.

При химической адсорбции адсорбируемые молекулы связаны с поверхностью силами того же типа, что и силы, осуществляющие валентную связь. Чтобы эти силы действовали, необходима деформация (а при адсорбции растворенных веществ — дегидратация) молекул, поэтому химическая адсорбция требует энергии активации («активированная» адсорбция). Процессы активированной адсорбции протекают тем медленнее, чем сильнее деформация молекул, т. е. чем выше энергия активации адсорбции. В то же время чем сильнее деформирована молекула, тем легче она вступает в химическое взаимодействие, т. е. меньше энергия активации и больше скорость химической реакции.

Дополнительное влияние на скорость реакции оказывает теплота адсорбции. Если молекулы в адсорбированном состоянии имеют меньшую энергию, чем в свободном, то избыток энергии активированного комплекса по отношению к исходному состоянию («кажущаяся энергия активации») равен разности энергии активации и теплоты адсорбции (см. § 4.7). В результате химическая адсорбция может оказаться более медленной стадией, чем последующая реакция, и тогда кинетическое уравнение гетерогенной реакции должно совпадать с кинетическим уравнением адсорбции.

Если реакция протекает на поверхности с участием адсорбированных молекул вещества *A* и адсорбированных молекул вещества *B*, а лимитирующей стадией является химическое взаимодействие, должно быть справедливо выражение

$$dG_D / (S d\tau) = K \theta_A^{n_A} \theta_B^{n_B}, \quad (4.57)$$

где *S* — поверхность реагирующего твердого вещества; θ_A и θ_B — доля поверхности, занятая адсорбированными молекулами реагентов *A* и *B*.

Поскольку скорости адсорбции значительно больше, чем скорость химического взаимодействия, θ_A и θ_B —

равновесные значения. Определены кинетических уравнений адсорбции

$$d\theta_A / d\tau = K_A C_A (1 - \theta_A - \theta_B) \quad (4.58)$$

$$d\theta_B / d\tau = K_B C_B (1 - \theta_A - \theta_B) \quad (4.59)$$

где K_A и K_B — константы скорости адсорбции веществ *A* и *B*; K'_A и K'_B — константы скорости десорбции веществ *A* и *B*; C_A и C_B — концентрации в растворе.

При равновесии $d\theta_i / d\tau = 0$,

$$K_A C_A (1 - \theta_A - \theta_B) = K'_A \theta_A; \quad (4.60)$$

$$K_B C_B (1 - \theta_A - \theta_B) = K'_B \theta_B. \quad (4.61)$$

Разделив первое уравнение на второе, получаем

$$\theta_A / \theta_B = (K_A / K_B) (K'_B / K'_A) (C_A / C_B)$$

Подставив выражение (4.61) в левую часть уравнения (4.60)

$$\theta_B = \theta_A (K_B / K_A) (K'_A / K'_B) (C_B / C_A)$$

в левую часть уравнения (4.60) и обозначив отношения K_A / K'_A и K_B / K'_B константами адсорбции веществ *A* и *B* — соответственно

$$\theta_A = b_A C_A / (1 + b_A C_A + b_B C_B) \quad (4.62)$$

$$\theta_B = b_B C_B / (1 + b_A C_A + b_B C_B) \quad (4.63)$$

Из уравнений (4.62) и (4.63) больших значений $b_A C_A$ либо $b_B C_B$ полностью заполнена адсорбция *A* ($\theta_A = 1$) либо *B* ($\theta_B = 1$) соответственно. Однако часто химическая адсорбция происходит на участках поверхности, занимающих небольшую часть. В этих случаях в уравнение можно ввести соответствующий коэффициент, меньший единицы. Скорости реакции можно выразить (4.62) и (4.63) следующим образом:

$$\frac{dG_D}{S d\tau} = K \left(\frac{b_A C_A}{1 + b_A C_A + b_B C_B} \right)$$

$$\times \left(\frac{b_B C_B}{1 + b_A C_A + b_B C_B} \right)^{n_B} \quad (4.64)$$

Анализ выражения (4.64) показывает, что определяемый экспериментально суммарный порядок реакции зависит от концентраций реагентов. При малых концентрациях реагентов в растворе ($b_A C_A \ll 1$ и $b_B C_B \ll 1$) скорость реакции пропорциональна произведению $C_A^{n_A}$ и $C_B^{n_B}$, т. е. порядок реакции равен $n_A + n_B$. В то же время при высоких концентрациях ($b_A C_A \gg 1$, $b_B C_B \gg 1$ и $b_A C_A \approx b_B C_B$) скорость реакции практически не зависит от концентрации реагентов, т. е. $n = 0$. Если же концентрация одного из веществ очень мала, а другого — очень велика, то скорость реакции растет при увеличении концентрации первого реагента и снижается при увеличении концентрации второго. Например, если $b_B C_B \gg 1$, а $b_A C_A \approx 0$, уравнение (4.64) можно привести к выражению

$$dG_D / (Sdt) \approx K [b_A C_A / (b_B C_B)]^{n_A}, \quad (4.65)$$

т. е. порядок по реагенту, присутствующему в большом количестве, становится отрицательным. Это объясняется тем, что поверхность твердого вещества практически полностью заполнена одним из веществ, и дальнейшее увеличение концентрации этого вещества, не увеличивая степень заполнения им поверхности, уменьшает в то же время адсорбцию второго вещества и тем самым снижает скорость реакции.

Если химическое взаимодействие адсорбированных и твердого веществ протекает с большей скоростью, скорость процесса в целом будет лимитироваться скоростью адсорбции медленнее адсорбируемого вещества. Примем, что при концентрациях C_A и C_B медленнее происходит адсорбция вещества A . Тогда $\theta_A \approx 0$ (так как адсорбирующиеся молекулы A сразу же вступают в реакцию) и

$$dG_D / (Sdt) \sim d\theta_A / dt = K_A C_A (1 - \theta_B). \quad (4.66)$$

Доля поверхности, занятая адсорбированными молекулами вещества B , определяется скоростью адсорбции и десорбции молекул B и скоростью расходования ад-

сорбированных молекул B , пропорции молекул A :

$$d\theta_B / dt = K_B C_B (1 - \theta_B) - K'_B \theta_B \times K_A C_A (1 - \theta_B), \quad (4.67)$$

где v_A и v_B — стехиометрические коэффициенты веществ A и B .

При стационарном режиме ($\theta_B = \text{const}$)

$$K_B C_B (1 - \theta_B) - K'_B \theta_B - (v_B / v_A) K_A C_A (1 - \theta_B) = 0, \quad (4.68)$$

откуда

$$\theta_B = \frac{K_B C_B - (v_B / v_A) K_A C_A}{K_B C_B - (v_B / v_A) K_A C_A + K'_B}. \quad (4.69)$$

Подставив значение θ_B из уравнения (4.68), получаем

$$\frac{dG_D}{Sdt} \sim K_A C_A \frac{K'_B}{K_B C_B - (v_B / v_A) K_A C_A}. \quad (4.69)$$

Таким образом, порядок реагирующего вещества равен единице при низкой концентрации вещества $[K_B C_B \ll K'_B - (v_B / v_A) K_A C_A]$ и снижается до нуля, т. е. $n_B = 0$, если $K_B C_B \gg K'_B - (v_B / v_A) K_A C_A$. Вещество B велика $[K_B C_B \gg K'_B - (v_B / v_A) K_A C_A]$ приводит к снижению адсорбции вещества и отрицательный порядок по веществу.

Следует отметить, что скорость увеличения C_A только до тех пор, пока адсорбированным веществом не будет лимитироваться уже в растворе B , т. е. увеличение концентрации приведет к уменьшению скорости адсорбции (рис. 4.10). Максимальная скорость процесса соответствует соотношению концентраций: $C_A / C_B = K'_B / K_A$.

Скорость гетерогенных реакций, может замедляться при образовании продуктов реакции. Возрастающая в растворе приводит к уве-

льной скорости адсорбции молекул A :

$$\times K_A C_A (1 - \theta_B), \quad (4.67)$$

где v_A и v_B — стехиометрические коэффициенты веществ A и B .

При стационарном режиме ($\theta_B = \text{const}$)

$$K_B C_B (1 - \theta_B) - K'_B \theta_B - (v_B / v_A) K_A C_A (1 - \theta_B) = 0, \quad (4.68)$$

откуда

$$\theta_B = \frac{K_B C_B - (v_B / v_A) K_A C_A}{K_B C_B - (v_B / v_A) K_A C_A + K'_B}. \quad (4.69)$$

Подставив значение θ_B из уравнения (4.68), получаем

$$\frac{dG_D}{Sdt} \sim K_A C_A \frac{K'_B}{K_B C_B - (v_B / v_A) K_A C_A}. \quad (4.69)$$

Таким образом, порядок реагирующего вещества равен единице при низкой концентрации вещества $[K_B C_B \ll K'_B - (v_B / v_A) K_A C_A]$ и снижается до нуля, т. е. $n_B = 0$, если $K_B C_B \gg K'_B - (v_B / v_A) K_A C_A$. Вещество B велика $[K_B C_B \gg K'_B - (v_B / v_A) K_A C_A]$ приводит к снижению адсорбции вещества и отрицательный порядок по веществу.

Следует отметить, что скорость увеличения C_A только до тех пор, пока адсорбированным веществом не будет лимитироваться уже в растворе B , т. е. увеличение концентрации приведет к уменьшению скорости адсорбции (рис. 4.10). Максимальная скорость процесса соответствует соотношению концентраций: $C_A / C_B = K'_B / K_A$.

Скорость гетерогенных реакций, может замедляться при образовании продуктов реакции. Возрастающая в растворе приводит к уве-

ности, занятой адсорбированными молекулами продуктов, и тем самым уменьшает скорость адсорбции реагентов.

С помощью простых рассуждений, подобных тем, которые использовали при выводе уравнений (4.64) и (4.65), можно показать, что скорость реакции при высокой концентрации продукта D ($b_D C_D \gg b_A C_A$ и $b_D C_D \gg$

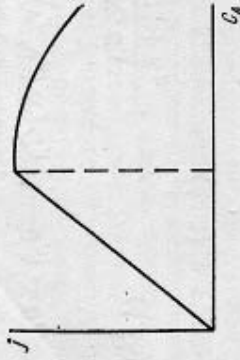


Рис. 4.10. Характер зависимости скорости реакции, лимитируемой адсорбцией, от концентрации реагента A в растворе при постоянной концентрации реагента B

$\gg b_V C_V$) обратно пропорциональна последней. Если реакция лимитируется скоростью адсорбции одного из реагирующих исходных веществ, то $dG_D / (S dt) \sim 1 / C_D$. Если же медленной стадией является химическое взаимодействие между адсорбированными молекулами и твердым веществом, то $dG_D / (S dt) \sim 1 / C_D^n$. Очевидно, что замедление адсорбции реагентов и скорости реакции не будет заметно, если реагенты адсорбируются гораздо лучше, чем продукты реакции.

Признаки протекания процесса в кинетической области

Кинетический режим характеризуется прежде всего отсутствием признаков, обязательных для внешней и внутренней диффузии, т. е. скорость процесса не зависит: 1) от условий перемешивания; 2) от его продолжительности при постоянных поверхности и концентрациях реагентов и продуктов реакции.

Кроме того, для кинетического режима обычно характерны еще два признака: 1) скорость реакции сильно зависит от температуры (энергия активации $\sim 40-300$ кДж/моль); 2) процесс может иметь отличающийся от единицы порядок по растворенному реагенту: больший или меньший единицы, дробный, нулевой и даже отрицательный.

Однако два последних признака: значно идентифицировать кинетику во-первых, реакция, подобно диффузии может иметь небольшую энергию порядка по реагенту, а во-вторых, могут соответствовать переходному режиму.

§ 4.7. Методика исследования кинетики выщелачивания

Исходные уравнения скорости процесса. Цель экспериментального изучения процесса состоит в определении зависимости от основных технологических параметров и концентрации реагентов и т. д. стадии, что необходимо для оптимальных условий выщелачивания.

Как правило, до начала экспериментального исследования процесса неизвестна. Поэтому описывают формально-кинетическое уравнение для обратимой химической реакции:

$$-\frac{dG}{dt} = \bar{K} C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots C_i^{n_i} \varphi(G_0) - \bar{K}\psi(G_0; \frac{G}{G_0}), \quad (4.70)$$

где G_0 и G — начальное и текущее количество материала в твердой фазе; C_1, C_2, \dots, C_i — концентрации реагентов в растворе в молях/л; n_1, n_2, \dots, n_i — порядок прямой реакции по реагенту; $\varphi(G_0; G/G_0)$ — функция поверхности и изменения ее с уменьшением поверхности, \bar{K} — константа скорости; $\bar{K}\psi(G_0; G/G_0)$ — скорость обратной реакции; φ и ψ — функции, зависящие от концентрации реагентов в растворе.

Концентрация реагентов к моменту времени τ определяется как

$$C_i = C_{0i} - \nu_i (G_0 - G), \quad (4.71)$$

где C_{0i} — начальная концентрация; v_i — изменение концентрации реагента, соответствующее переходу в расвор единицы массы выщелачиваемого вещества.

Запись можно несколько упростить, если скорость реакции выразить как изменение степени выщелачивания $\alpha = (G_0 - G)/G_0$ в единицу времени.

Поскольку

$$d\alpha/d\tau = d(G_0 - G)/(G_0 d\tau) = -dG/(G_0 d\tau),$$

то, учитывая это соотношение и подставив в уравнение (4.70) значение C_i из выражения (4.71), получаем

$$d\alpha/d\tau = \bar{K} (C_{01} - v_1 G_0 \alpha)^{n_1} (C_{02} - v_2 G_0 \alpha)^{n_2} \dots$$

$$\dots \varphi(\alpha) = \bar{K} \psi(\alpha). \quad (4.72)$$

Если реакция выщелачивания необратима, то

$$d\alpha/d\tau = K (C_{01} - v_1 G_0 \alpha)^{n_1} (C_{02} - v_2 G_0 \alpha)^{n_2} \dots \varphi(\alpha). \quad (4.73)$$

При изучении кинетики экспериментально определяют зависимость степени выщелачивания от его продолжительности при различных условиях (температуре, концентрации реагентов). Затем находят скорость выщелачивания в любой момент времени τ , проводя касательную к соответствующей точке кривой (рис. 4.11).

Зависимость скорости выщелачивания от температуры характеризуется кажущейся энергией активации, а от концентрации реагентов — значениями порядка процесса по каждому из реагентов.

Определение кажущейся энергии активации

Кажущуюся энергию активации E проще всего рассчитать в том случае, если отношение скоростей выщелачивания представлено как функция одной переменной — температуры при постоянстве всех остальных параметров процесса (начальных концентраций реагентов, коли-

чества, крупности и формы частиц выщелачиваемого материала, интенсивности перемешивания и др.). При соблюдении этих условий из уравнения (4.73) для обратимого процесса следует:

$$\frac{(d\alpha/d\tau)_{T_1, \alpha_1}}{(d\alpha/d\tau)_{T_2, \alpha_1}} = \frac{K(T_1) (C_{01} - v_1 G_0 \alpha_1)^{n_1} (C_{02} - v_2 G_0 \alpha_1)^{n_2} \dots \varphi(\alpha_1)}{K(T_2) (C_{01} - v_1 G_0 \alpha_1)^{n_1} (C_{02} - v_2 G_0 \alpha_1)^{n_2} \dots \varphi(\alpha_1)} = \frac{K(T_1)}{K(T_2)}. \quad (4.74)$$

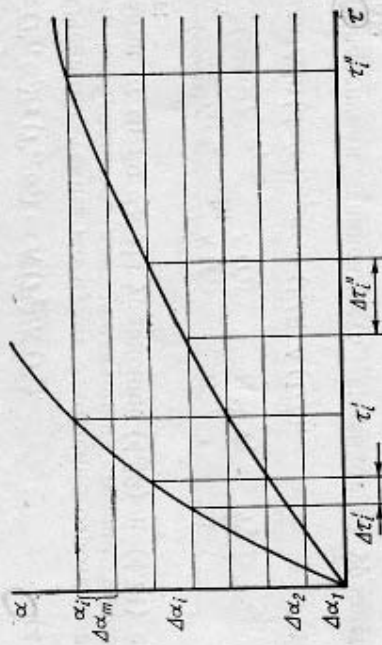


Рис. 4.12. Схема к выводу уравнения (4.75)

При обратимой реакции подобное соотношение можно получить лишь при $\alpha = 0$ (т. е. при $\tau = 0$), когда в растворе отсутствуют продукты выщелачивания и скорость обратной реакции равна нулю.

Для необратимых реакций равный отношение скоростей можно заменить отношением продолжительностей процесса, необходимых для достижения одной и той же степени выщелачивания. Это можно показать с помощью следующих рассуждений. Разобьем величину α_i на m равных интервалов $\Delta\alpha$ (рис. 4.12), в пределах каждого из которых скорость выщелачивания $(d\alpha/d\tau)_i$ можно считать постоянной. Время, необходимое для увеличения степени выщелачивания на величину $\Delta\alpha_i$, при температурах T_1 и T_2 равно соответственно $\Delta\tau_1$ и $\Delta\tau_2$:

$$\Delta\tau_1 = \frac{\Delta\alpha}{(d\alpha/d\tau)_{T_1, \tau_1}}; \quad \Delta\tau_2 = \frac{\Delta\alpha}{(d\alpha/d\tau)_{T_2, \tau_2}}.$$

В соответствии с уравнением (4.74) отношение $(d\alpha/d\tau)_{T_1, \alpha_1} : (d\alpha/d\tau)_{T_2, \alpha_2}$ имеет постоянную величину, равную $K(T_1) : K(T_2)$, поэтому

$$[\Delta\tau_i = \Delta\tau_i [K(T_1)/K(T_2)]]$$

Суммарное время, необходимое для достижения степени выщелачивания α_i , составляет:

$$\tau' = \sum_{i=1}^m \Delta\tau_i; \quad \tau = \sum_{i=1}^m \Delta\tau_i = [K(T_1)/K(T_2)] \sum_{i=1}^m \Delta\tau_i$$

Следовательно:

$$\tau(T_1, \alpha_i)/\tau(T_2, \alpha_i) = K(T_2)/K(T_1) \quad (4.75)$$

Очевидно, таким же будет отношение отрезков времени, необходимых для увеличения степени выщелачивания от α_1 до α_2 . Из уравнений (4.52) и (4.74) следует:

$$\ln \frac{(d\alpha/d\tau)_{T_1, \alpha_1}}{(d\alpha/d\tau)_{T_2, \alpha_1}} = \ln \frac{K(T_1)}{K(T_2)} = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.76)$$

или $\Delta \ln (d\alpha/d\tau)_{\alpha_i} = -(E/R) \Delta (1/T)$.

Аналогичная зависимость вытекает из уравнения (4.75):

$$\ln \frac{\tau(T_1, \alpha_i)}{\tau(T_2, \alpha_i)} = \ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right); \quad \Delta \ln \tau(\alpha_i) = (E/R) \Delta (1/T) \quad (4.77)$$

Выражения (4.76) и (4.77) — уравнения прямых в координатах $\ln (d\alpha/d\tau) - 1/T$ и $\ln \tau - 1/T$; тангенс угла наклона прямых равен соответственно $-E/R$ и E/R или при переходе от натуральных логарифмов к десятичным $-E/(2,3R)$ и $E/(2,3R)$.

Таким образом, для определения кажущейся энергии активации процесса необходимо:

- 1) найти зависимость степени выщелачивания от его продолжительности для нескольких (желательно не менее 4—5) температур;
- 2) по тангенсу угла наклона касательных определить скорости выщелачивания — начальные или при одинаковой степени выщелачивания; вместо определения ско-

ростей можно найти непосредственно продолжительность выщелачивания, достижения α_i или увеличения степени от α_1 до α_2 при разных температурах удобнее, чем построение касательных) 3) построить график $\lg (d\alpha/d\tau) - \lg \tau - 1/T$ (рис. 4.13, б) и рассчитать

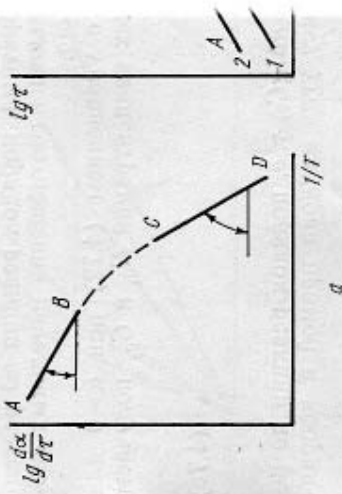


Рис. 4.13. Характер зависимости $\lg(d\alpha/d\tau)$ от $1/T$; $\alpha_2 > \alpha_1$

Если в изучаемом интервале темп ощая стадия меняется, изменяется и активации. В области низких температур стадией может быть химическое взаимодействие как в области высоких температур — мер, на рис. 4.13: C—D — низкие температурная область ($E = 40 \div 300$ кДж/мо. лие температуры, диффузионная $\div 20$ кДж/моль), B—C — промежуточные температуры, диффузионная

В тех случаях, когда при повышении температуры стадией становится температура перехода от одного режима висит от степени выщелачивания, дляются скорости или отрезки времени. Чем выше степень выщелачивания, тем на слоя твердого продукта, меньше скорости и, следовательно, при меньшей темп диффузии окажется ниже, чем скорость акции.

илов $\alpha(\tau)$ имую для лачивания ачительно ис. 4.13, а)

лимитиру е энергии тирующей вие, тогда а. Например, кинети B — высокая ($E = 8 \div$ лась. атуры ли диффузия, ому за ой сравни 4.13, б). е толщине диффузии скорост ческой ре-

Определение кажущегося порядка процесса

Для определения кажущегося порядка процесса по отношению из реагентов необходимо экспериментально изучить зависимость степени выщелачивания от его продолжительности при различных концентрациях данного реагента и постоянных температуре и концентрациях остальных реагентов.

Если реакция обратима, порядок реакции по реагенту можно найти только из соотношения начальных скоростей выщелачивания.

В соответствии с уравнением (4.72) при $\alpha=0$ для различных начальных концентраций C_{0i} и C_0 , получаем

$$\frac{(d\alpha/d\tau)_1}{(d\alpha/d\tau)_2} = \frac{C_{0i}^n}{C_{0i}^n} \cdot \frac{C_0}{C_0} \quad (4.78)$$

откуда $\Delta \lg(d\alpha/d\tau) = n \Delta \lg C_0$, т. е. порядок реакции по реагенту равен тангенсу угла наклона прямой в координатах $\lg(d\alpha/d\tau) - \lg C_0$.

При необратимой реакции для любых α_i справедливо соотношение

$$\frac{(d\alpha/d\tau)_1, \alpha_i}{(d\alpha/d\tau)_2, \alpha_i} = \frac{(C_{0i} - vC_0 \alpha_i)^n}{(C_{0i} - vC_0 \alpha_i)^n} \quad (4.79)$$

и кажущийся порядок по реагенту можно найти как тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg(d\alpha/d\tau) - \lg(C_0 - vC_0 \alpha_i)$.

Заменив отношение скоростей отношением отрезков времени, необходимых для достижения одинаковой степени выщелачивания, можно только при условии, что отношение концентраций реагента не зависит от степени выщелачивания. Это условие выполняется, если во всех опытах имеется очень большой избыток реагента, т. е. при $C_0 \gg vC_0$. Тогда из уравнения (4.79) следует:

$$\frac{(d\alpha/d\tau)_1}{(d\alpha/d\tau)_2} \approx \frac{C_{0i}^n}{C_{0i}^n} = \text{const}(\alpha).$$

Кроме того, отношение скоростей будет постоянным, если количество выщелачиваемого материала в каждом

а, для

из опытов пропорционально концентрации которого определяют порядок, т. е. $C_0 = kC$

$$\frac{(d\alpha/d\tau)_1}{(d\alpha/d\tau)_2} = \frac{(C_{0i} - vC_0)^n}{(C_{0i} - vC_0)^n} = \text{const} \left(\frac{C_{0i}^n}{C_{0i}^n} \right)$$

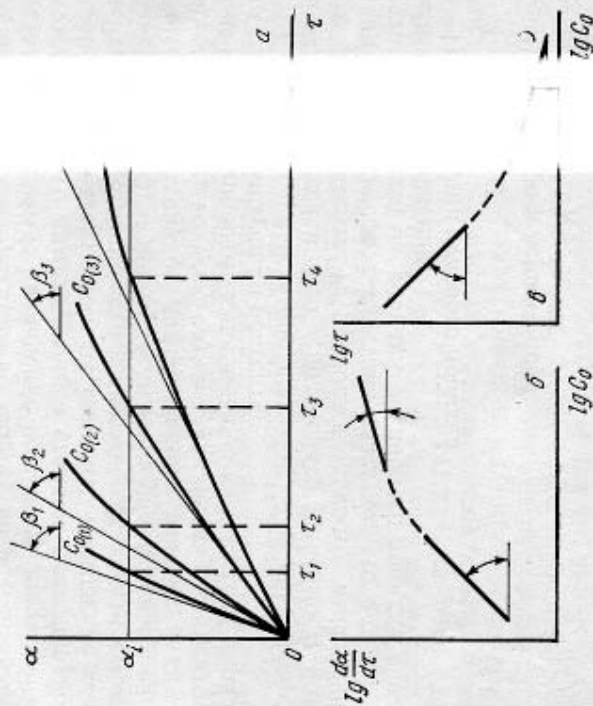


Рис. 4.14. Определение порядка по реагенту: а — построение зависимости $\alpha(\tau)$ и определение $(d\alpha/d\tau)_i$; б — построение зависимости $\lg(d\alpha/d\tau)_i$ от $\lg C_0$; в — построение зависимости $\lg \tau$ от $\lg C_0$.

При постоянном отношении скоростей

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{(d\alpha/d\tau)_2}{(d\alpha/d\tau)_1} = \frac{C_{0i}^n}{C_{0i}^n}; \quad \Delta \lg \tau = -n \Delta \lg C_0. \quad (4.80)$$

Если в реакции участвуют два или более реагента, то порядок определяют последовательно из них, изучая зависимость скорости от одного из реагентов при постоянных концен-

гих. Для того чтобы в процессе опыта концентрации реагентов оставались постоянными, применяют большой их избыток. При определении порядка по избранному реагенту нужно соблюдать сформулированные выше условия.

Последовательность действий при определении кажущегося порядка реакции по одному из реагентов показана на рис. 4.14. Увеличение концентрации реагента может изменить лимитирующую стадию. Если порядок процесса по реагенту больше единицы, повышение концентрации может привести к переходу от кинетического режима к диффузионному, если же порядок меньше единицы — к переходу от диффузионного режима к кинетическому, т. е. во всех случаях увеличение концентрации реагента приводит к понижению кажущегося порядка скорости процесса по реагенту.

Кроме описанных выше способов, для определения порядка процесса можно использовать зависимость концентрации реагента от продолжительности выщелачивания. Из химической кинетики известно, что для неравных гомогенных реакций различного порядка справедливы соотношения:

$$1) \text{ для реакции нулевого порядка} \\ C = C_0 - K\tau; \quad (4.81)$$

$$2) \text{ для реакции первого порядка} \\ \ln C = \ln C_0 - K\tau \quad (4.82)$$

$$\text{или } C = C_0 \exp(-K\tau); \quad (4.83)$$

$$3) \text{ для реакции второго порядка} \\ 1/C = 1/C_0 + K\tau, \quad (4.84)$$

где C_0 — начальная концентрация; C — концентрация реагента в момент времени τ .

Поэтому получение прямых в координатах $C-\tau$, $\ln C-\tau$, $1/C-\tau$ свидетельствует соответственно о нулевом, первом или втором порядке реакции.

Аналогичную методику определения порядка процесса можно использовать и при изучении кинетики гетерогенных процессов, однако лишь соблюдая следующие условия: 1) поверхность выщелачиваемого материала должна оставаться постоянной независимо от степени выщелачивания; 2) концентрация всех реагентов, за исключением реагента, по которому определяется порядок

процесса, должны быть постоянными (т. е. эти реагенты должны быть взяты с большим избытком).

Следует отметить, что ограничения метода, связанные с необходимостью обеспечить постоянство поверхности, а также применением его только для определения целочисленного порядка не всегда позволяют использовать этот метод для реальных процессов. Рассмотренный ранее подход в этом отношении более универсален.

Определение основных параметров кинетики химической реакции

Изучение кинетики химической реакции, протекающей при выщелачивании, необходимо прежде всего для того, чтобы установить предельную скорость процесса, которая достигается при устранении диффузионного торможения. Кроме того, изучение кинетики реакции позволяет во многих случаях сделать предположение о ее механизме.

Энергию активации и порядок химической реакции легко рассчитать в тех случаях, когда кинетический режим процесса выщелачивания сохраняется в широком интервале температуры и концентраций реагентов.

Для этого прежде всего необходимо устранить внешнедиффузионное торможение, что достигается увеличением скорости движения раствора относительно поверхности твердой фазы (например, при выщелачивании в стакане с мешалкой увеличивают число оборотов мешалки).

При максимальной температуре выщелачивания и наибольшей и наименьшей концентрации реагента изучают зависимость степени выщелачивания от его продолжительности для различных скоростей вращения мешалки (рис. 4.15, а), определяют начальные скорости выщелачивания и строят зависимость $(d\alpha/d\tau)_0$ или $(dG/d\tau)_0$ от корня квадратного из числа оборотов мешалки (рис. 4.15, б). Начальный участок кривой $d\alpha/d\tau - \sqrt{\omega}$ соответствует внешнедиффузионному режиму, затем следует область переходного режима, а при дальнейшем увеличении числа оборотов начальная скорость выщелачивания становится постоянной, т. е. процесс переходит в кинетическую область.

Затем при постоянном числе оборотов мешалки, соответствующем кинетическому режиму, описанными ранее методами определяют энергию активации реакции и порядок ее по реагентам. Если выщелачивание сопровождается образованием плотной оболочки твердого продукта, для расчета кажущейся энергии активации и порядка реакции необходимо использовать только началь-

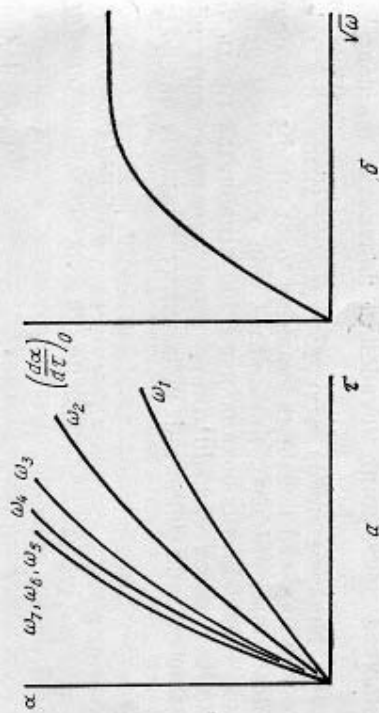


Рис. 4.15. Изучение зависимости скорости выщелачивания от скорости вращения мешалки:

α — зависимость степени выщелачивания от времени при различной скорости вращения мешалки ($\omega_7 > \omega_6 > \dots > \omega_1$); β — характер зависимости начальной скорости выщелачивания от $\sqrt{\omega}$

ные скорости выщелачивания (соответствующие отсутствию твердой оболочки); если реакция необратима и оболочка твердого продукта не образуется, энергию активации и порядок реакции можно определить путем сравнения либо скоростей при любой одинаковой степени выщелачивания, либо отрезков времени, необходимых для достижения одинаковой степени выщелачивания.

Достичь перехода процесса в кинетическую область при увеличении числа оборотов мешалки удается далеко не всегда. В первую очередь это относится к выщелачиванию тонкодисперсного материала: повышение скорости вращения мешалки в конце концов приводит к тому, что твердые частицы увлекаются жидкостью и вместо увеличения скорости движения жидкости относительно поверхности частиц происходит ее снижение.

Однако и при выщелачивании комп-максимально возможное число оборот-жет оказаться недостаточным для п-ческий режим, если велика скорость-ции. В подобных случаях закономер-мической реакции можно изучить тол-установки с вращающимся диском. М-нии порядка реакции и кажущейся э-с использованием вращающегося диск-кания процесса в промежуточном р-ниже.

Удельная скорость выщелачивани-без образования твердого продукта, в-режиме равна скорости внешней диф-необратимой химической реакции:

$$i = (D/\delta_x)(C_0 - C_1) = KC_1^n, \quad (4.85)$$

где δ_x — эффективная толщина диффу-рассчитываемая по формуле (4.33) и-концентрация реагента в растворе; C -реагента на поверхности вращающего-ленного из выщелачиваемого веществ-скорости реакции; n — порядок реакци-му реагенту.

Из уравнения (4.85) следует:

$$C_1 = C_0 - i\delta_x/D;$$

$$i = K(C_0 - i\delta_x/D)^n = KC_0^n [1 - i\delta_x/(C_0 D)]$$

Для постоянной концентрации C_0 и-скоростей вращения диска ω_1 и ω_2 полу-

$$\frac{i_1}{i_2} = n \lg \frac{1 - i_1 \delta_x / (C_0 D)}{1 - i_2 \delta_x / (C_0 D)}.$$

Это — уравнение прямой в координат- $-i\delta_x/(C_0 D)$]; тангенс угла наклона пр-

Кажущуюся энергию активации м-стоянных C_0 и ω и различных температур

$$\lg K_1 = \lg i_1 - n \lg (C_0 - i_1 \delta_x / D_1);$$

$$\lg K_2 = \lg i_2 - n \lg (C_0 - i_2 \delta_x / D_2);$$

$$\lg (K_1/K_2) = -[E/(2.3R)](1/T_1 - 1/T_2).$$

Входящие в уравнения (4.86) — (δ_x/D_1 и δ_x/D_2 можно либо рассчитать

образов-галки мо-в кинети-кой реак-тетки хи-менем оп-определе-иктиваци-ае проте-изложена

екающего-вившемся-скорости

$$(4.85)$$

го слоя,-6); C_0 —-центрация-изготов-константа-творенно-

азличных

$$(4.86)$$

— $\lg[1 -$ -вен n .-тем рас-при по-

$$(4.87)$$

$$(4.88)$$

гношения-известны

значения коэффициентов диффузии и вязкости раствора при температурах T_1 и T_2 , либо определить экспериментально. В последнем случае необходимо построить для этих температур зависимость удельной скорости выщелачивания от корня квадратного из числа оборотов диска и экстраполировать начальный линейный участок, соответствующий диффузионному режиму, к числу оборотов диска, при котором проводится определение кон-

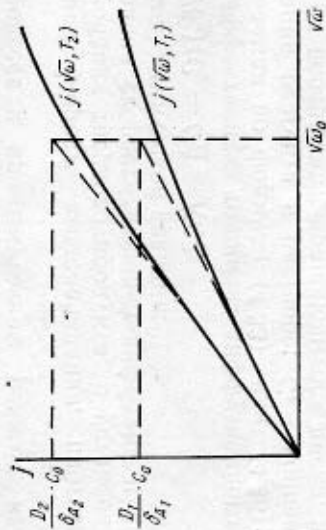


Рис. 4.16. Определение D_1/D_2 при различных температурах

станты скорости (рис. 4.16). Экстраполированные значения удельной скорости выщелачивания при T_1 и T_2 , равные $(D_1/\delta_{A1})C_0$ и $(D_2/\delta_{A2})C_0$, позволяют рассчитать δ_{A1}/D_1 и δ_{A2}/D_2 .

Следует отметить, что определение кинетических характеристик химической реакции невозможно, если она сопровождается образованием очень плотной пленки, так как в этом случае процесс практически мгновенно переходит во внутреннюю диффузионную область.

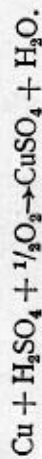
Кажущаяся и истинная энергия активации

Необходимо учитывать, что определяемая из экспериментальных данных кажущаяся энергия активации ни в коей мере не соответствует истинной энергии активации, т.е. энергии, затрачиваемой на образование активированного комплекса.

Прежде всего это относится к кажущейся энергии активации процесса, протекающего в диффузионной или промежуточной области. Например, скорость внешней

диффузии в соответствии с уравнением (4.34) зависит от температуры постольку, поскольку от нее зависят коэффициент диффузии и вязкость раствора. И диффузия растворенного вещества, и вязкость раствора связаны с хаотическим тепловым движением молекул растворенного вещества и растворителя, не являющимся активационным процессом. Более того, зависимость коэффициента диффузии и вязкости от температуры вообще не имеет экспоненциального характера. Поэтому кажущаяся энергия активации — величина условная, чисто формально характеризующая зависимость скорости диффузии от температуры.

Нетрудно показать, что и кажущаяся энергия активации химической реакции, определяемая при протекании процесса в кинетической области, совсем не равна истинной энергии активации и представляет собой обобщенную характеристику температурной зависимости скорости процесса. Рассмотрим в качестве примера реакцию



Эта реакция практически необратима; скорость ее можно описать выражением

$$d\alpha/dt = K a_{\text{H}_2\text{SO}_4}^n a_{\text{O}_2}^m S(\alpha),$$

где K — константа скорости; $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — активность серной кислоты в растворе; a_{O_2} — активность растворенного кислорода; $S(\alpha)$ — поверхность меди.

Выразив активность серной кислоты и растворенного кислорода через концентрации и коэффициенты активности и подставив вместо концентрации кислорода в растворе произведение его давления на величину, обратную константе Генри, получим:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4}^n \gamma_{\text{O}_2}^m K_{\text{H}}^{-n} C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^n p_{\text{O}_2}^m S(\alpha).$$

Для определения кажущейся энергии активации изучают зависимость скорости выщелачивания от температуры при постоянных концентрации серной кислоты и давления кислорода и рассчитывают затем энергию активации по тангенсу угла наклона прямой $\lg(d\alpha/dt) = f(1/T)$. Поскольку, однако, от температуры зависит не только константа скорости реакции, но также коэффициенты активности и константа Генри, полученная

величина характеризует температурную зависимость произведения всех этих величин.

Наконец, если даже учесть зависимость коэффициентов активности и константы Генри от температуры и определить энергию активации только по изменению константы скорости, то и в этом случае найденная кажущаяся энергия активации гетерогенной реакции отличает

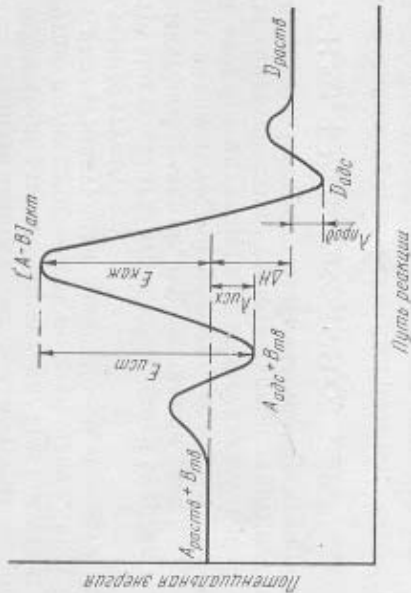


Рис. 4.17. Изменение энергетического состояния системы в ходе гетерогенной реакции

ется от истинной. Как отмечалось ранее (§ 4.6) и видно из рис. 4.17, кажущаяся энергия активации реакции, протекающей с участием адсорбированных веществ, равна разности истинной энергии активации и теплоты адсорбции: $E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}} - \lambda_{\text{адс}}$.

Если же исходные вещества адсорбируются слабо, а растворимые продукты реакции — сильно, то, как показано в работе [4], определяемая экспериментально кажущаяся энергия активации включает и теплоту адсорбции продуктов: $E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}} - \lambda_{\text{исх}} + \lambda_{\text{прод}}$, где $\lambda_{\text{исх}}$ и $\lambda_{\text{прод}}$ — теплоты адсорбции соответственно исходного вещества А и продукта реакции D. Аналогично, если в реакции участвуют два адсорбированных вещества (1 и 2) и одно из них (2) в растворе присутствует в большом избытке: $E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}} - \lambda_1 + \lambda_2$.

§ 4.8. Кинетика выщелачивания дисперсных твердых веществ. Роль геометрии зерна

Как правило, на выщелачивание поступает измельченный материал различного гранулометрического состава. В процессе выщелачивания поверхность такого материала изменяется, что вместе с уменьшением концентрации реагентов и накоплением продуктов приводит к изменению скорости выщелачивания.

Если реакция выщелачивания необратима и не сопровождается образованием оболочки твердого продукта, скорость выщелачивания можно выразить уравнением: $(d\alpha/dt) = KC^n S$, где C — концентрация реагента; n — порядок по реагенту; S — поверхность твердой фазы.

Поскольку поверхность связана с массой (объемом) твердого вещества, $S = f(\alpha)$. В ряде случаев $f(\alpha)$ можно представить как степенную функцию доли вещества, оставшейся невыщелоченной, т. е. в виде $S = S_0(1 - \alpha)^\beta$, где S_0 — исходная поверхность [7]. Тогда
$$d\alpha/dt = KS_0 C^n (1 - \alpha)^\beta. \quad (4.89)$$

В этом случае реакция как бы приобретает «порядок» по твердому, равный β .

Рассмотрим некоторые частные случаи зависимости $S(\alpha)$ первоначально для материала, частицы которого имеют примерно одинаковую крупность (монодисперсный материал) и форму. Предполагается, что не успевшая прореагировать часть зерна сохраняет форму исходной частицы.

В случае сферических частиц $V = (\frac{4}{3})\pi r^3$, $S = 4\pi r^2$ и $S = 4\pi [3V/(4\pi)]^{2/3}$, т. е. $S/S_0 = (V/V_0)^{2/3}$. Поскольку $V = V_0(1 - \alpha)$, $S = S_0(1 - \alpha)^{2/3}$. Из этого следует:

$$d\alpha/dt = KS_0 C^n (1 - \alpha)^{2/3}. \quad (4.90)$$

Соотношение (4.90) справедливо и для кубических частиц ($V = a^3$, $S = 6a^2$, $S = 6V^{2/3}$), и для любых изометрических частиц (т. е. частиц, по форме близких к шару, кубу, тетраэдру, октаэдру и пр.).

При растворении зерен с преобладающей величиной одного измерения (иглы, призмы с $r \ll l$ или $a \ll l$) сечение убывает значительно быстрее длины, поэтому можно принять $l = \text{const}$. Тогда для частиц игольчатой формы

$$V = \pi r^2 l; S = 2\pi r l; S = 2\pi [V/(\pi l)]^{1/2}; S/S_0 \approx (V/V_0)^{1/2} = (1 - \alpha)^{1/2}.$$

$$\text{Отсюда } d\alpha/d\tau = KS_0 C^n (1 - \alpha)^{1/2}. \quad (4.91)$$

Поверхность пластинчатых зерен (чешуек) в ходе выщелачивания практически не изменяется, поэтому $d\alpha/d\tau = KS_0 C^n$ (нулевой порядок по твердому).

Если раствору подвергаются частицы с разветвленной поверхностью, пористые, имеющие внутреннюю полость, возможен любой порядок по твердому — от $\beta < 0$ до $\beta > 1$. Например, при разветвленной поверхности вначале она убывает значительно быстрее, чем при растворении гладких частиц, т.е. $\beta \gg 2/3$. В том случае, когда растворение идет во внутренней полости, поверхность увеличивается по мере растворения, т.е. $\beta < 0$. Вообще в подобных случаях трудно выразить $S = f(\alpha)$ для большого интервала α .

На практике чаще всего приходится иметь дело с полидисперсными материалами с широким набором размеров частиц. Зависимость $S = f(\alpha)$ усложняется в этом случае тем, что в процессе растворения изменяется не только поверхность частиц, но и их число, так как сначала растворяются и исчезают мелкие фракции. Можно принять, что и для полидисперсного материала $S = S_0(1 - \alpha)^\beta$. При этом, как показано в работе [8], для изометрических плотных частиц $2/3 \leq \beta \leq 1$. Так, $\beta = 3/4$ при равномерном распределении частиц по размерам, $\beta = 4/5$ при линейном и $\beta = 1$ при показательном распределении.

Интегрируя уравнение (4.89), можно найти зависимость степени выщелачивания от его продолжительности для различных значений β . Из уравнения (4.89) следует:

$$d(1 - \alpha)/(1 - \alpha)^\beta = -KS_0 C^n d\tau,$$

откуда для $\beta \neq 1$

$$1 - (1 - \alpha)^{1-\beta} = (1 - \beta)KS_0 C^n \tau. \quad (4.93)$$

Решение уравнения (4.93) для частиц различной формы имеет следующий вид:

$$\text{для изометрических частиц } (\beta = 2/3)$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 1/3 KS_0 C^n \tau; \quad (4.94)$$

для игольчатых частиц ($\beta = 1/2$)

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = 1/2 KS_0 C^n \tau; \quad (4.95)$$

для плоских частиц ($\beta = 0$)

$$\alpha = KS_0 C^n \tau. \quad (4.96)$$

Если $\beta = 1$, получим выражения, аналогичные уравнениям (4.82) и (4.83), описывающим зависимость концентрации реагента от времени при гомогенной реакции первого порядка:

$$\ln(1 - \alpha) = -KS_0 C^n \tau; \quad (4.97)$$

$$1 - \alpha = \exp(-KS_0 C^n \tau). \quad (4.98)$$

Выражения (4.93) — (4.98) пригодны для описания кинетики выщелачивания, протекающего в кинетической или внешнедиффузионной области при большом избытке реагента (K и C не зависят от времени).

При описании кинетики выщелачивания, протекающего во внутренней диффузионной области, необходимо учитывать зависимость скорости от степени выщелачивания, обусловленную изменением толщины слоя твердого продукта. В этом случае даже при $C = \text{const}(\tau)$ получаются довольно громоздкие выражения. Чаще всего поэтому используют приближенные уравнения. Например, для монодисперсных частиц сферической формы ($\beta = 2/3$) применяют уравнения Яндера и Гинстлига — Броунштейна [9].

Приближенное уравнение Яндера

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = K\tau \quad (4.99)$$

справедливо лишь при малых степенях реагирования, так как при его выводе использовали дифференциальное уравнение скорости диффузии через плоский слой.

Более точное уравнение Гинстлига — Броунштейна

$$1 - 2/3 \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = K\tau. \quad (4.100)$$

не учитывает только возможное различие объемов реагировавшего материала и образовавшегося твердого продукта.

Наиболее точно зависимость степени реагирования от продолжительности процесса, скорость которого ограничена внутренней диффузией, описывается уравнением Валенси:

$$\frac{1 + (z - 1)\alpha^{2/3} + (z - 1)(1 - \alpha)^{2/3} - z}{1 - z} = K\tau, \quad (4.101)$$

в котором z — отношение объемов образовавшегося твердого продукта и прореагировавшего исходного вещества, т.е. величина, равная критерию Пиллинга — Бедвордса (см. § 4.4).

§ 4.9. Влияние дефектов в кристаллической решетке на кинетику реакций твердое — жидкость

Реальные кристаллические твердые вещества, с которыми имеют дело металлурги (различные минералы и продукты их переработки), содержат дефекты различного типа, влияющие на физические свойства и химическую активность.

Кристаллы с дефектами подразделяют на *несовершенные* и *нестехиометрические* [10].

Несовершенные кристаллы обладают стехиометрическим составом, но в их структуре имеются нарушения порядка расположения атомов или ионов.

Нестехиометрические кристаллы составляют существенную группу дефектных твердых тел. Они характеризуются избытком или недостатком одного из компонентов соединения по отношению к стехиометрической формуле при сохранении типа решетки.

К дефектам в кристаллах относятся также различные виды *дислокаций* (краевые и винтовые), образующиеся в процессе роста кристаллов, в процессе деформации или измельчения твердого тела.

Вследствие наличия дефектов запас свободной энергии реальных кристаллов выше, чем идеальных, что обуславливает более высокую их реакционную способность. Различие в составе и концентрации дефектов объясняет то обстоятельство, что одноименные минералы из разных месторождений имеют неодинаковую активность взаимодействия с растворами.

Формально влияние различного рода дефектов на равновесие и скорость гетерогенных процессов можно представить следующим образом. Дефектная структура обладает по сравнению с бездефектной избытком энергии, т.е. энергия Гиббса соединения с дефектной структурой больше энергии Гиббса того же соединения, но с идеальной кристаллической решеткой, на $\Delta G_{\text{деф}}^* > 0$. Поэтому ΔG^* реакции выщелачивания минерала с дефектами кристаллической решетки меньше на величину $\Delta G_{\text{деф}}^* : \Delta G^* = \Delta G_{\text{идеал}}^* - \Delta G_{\text{деф}}^*$.

Поскольку $\Delta G^* = -RT \ln K_p$ или $K_p = \exp[-\Delta G^*/(RT)]$,

$$K_{p(\text{деф})} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{идеал}}^* - \Delta G_{\text{деф}}^*}{RT}\right) = \\ = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{идеал}}^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{деф}}^*}{RT}\right),$$

$$\text{т. е. } K_{p(\text{деф})} = K_{p(\text{идеал})} \exp\left[\frac{\Delta G_{\text{деф}}^*}{RT}\right]. \quad (4.102)$$

Таким образом, константа равновесия больше, а следовательно, больше степень выщелачивания или меньше необходимый избыток реагента при выщелачивании минералов с дефектами кристаллической решетки.

С помощью аналогичных рассуждений можно показать, что дефекты в кристаллической решетке должны влиять на скорость химических реакций.

Снижение прочности связей в кристаллической решетке, имеющей дефекты, а также взаимодействие адсорбированных молекул с электронами и дырками на поверхности минерала приводит к уменьшению энергии активации на $\Delta E_{\text{деф}}$ и к увеличению константы скорости реакции:

$$K = z \exp\left[-\frac{E}{RT}\right]; \\ K_{\text{деф}} = z \exp\left(-\frac{E_{\text{идеал}} - \Delta E_{\text{деф}}}{RT}\right) = \\ = z \exp\left(-\frac{E_{\text{идеал}}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{деф}}}{RT}\right); \\ K_{\text{деф}} = K_{\text{идеал}} \exp\left[\frac{\Delta E_{\text{деф}}}{RT}\right]. \quad (4.103)$$

Поскольку $\Delta E_{\text{деф}} > 0$, $\exp[\Delta E_{\text{деф}}/(RT)] > 1$. Из этого следует, что $K_{\text{деф}} > K_{\text{идеал}}$.

§ 4.10. Способы активирования твердых тел

Поскольку дефекты в кристаллах повышают химическую активность твердых веществ, можно использовать это явление для интенсификации процессов выщелачивания путем активирования исходных материалов.

Возможно механическое и термическое активирование твердых тел. Первое является универсальным и получает все большее распространение.

При измельчении (в результате ударов, трения) запас энергии твердых тел возрастает вследствие увеличения удельной поверхности, твердого тела, а также деформации и частичного разрушения кристаллической решетки. Последнее приводит к высокой концентрации дислокаций и атомных дефектов. Степень разупорядоченности в поверхностных слоях может быть близка к таковой у аморфных тел. Запас энергии Гиббса у активированного вещества G^* выше, чем у идеального кристалла $G_{идеал}$, на величину ΔG^* :

$$\Delta G^* = G^* - G_{идеал}, \quad (4.104)$$

$$\text{причем } \Delta G^* = \Delta G_{пов}^* + \Delta G_{деф}^*, \quad (4.105)$$

где $\Delta G_{пов}^*$ — избыточная поверхностная энергия; $\Delta G_{деф}^*$ — энергия образования дефектов решетки.

Из соотношения $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$ следует, что в тех случаях, когда избыточная энтропия ΔS^* невелика (кристаллическое состояние сохраняется, разупорядоченность решетки незначительна), избыточная энергия Гиббса ΔG^* в основном определяется избыточной энтропией ΔH^* . Величину ΔH^* можно оценить, определяя в прецизионном калориметре теплоты растворения активированных и неактивированных веществ.

Для механически активированных тонкодисперсных оксидов ряда металлов $\Delta H^* = 4 \div 12$ кДж/моль. Наиболее высокое значение (~ 42 кДж/моль) найдено для ZnO.

При высокой концентрации дислокаций и точечных дефектов структуры (дефекты по Шоттки, Френкелю и др.) избыточным значением энтропии ΔS^* нельзя пренебрегать. В этом случае избыточную энергию Гиббса ΔG^* можно рассчитать по экспериментальным значениям констант равновесия химической реакции, в которую вступают активированные и неактивированные вещества, по соотношению

$$\Delta G^* = -RT \ln (K_p^*/K_p), \quad (4.106)$$

где K_p и K_p^* — константы равновесия реакции с активированным и стабильным веществом соответственно.

Избыточное значение энтропии определяется из выражения

$$\Delta S_T^* = S_0^* + \int_0^T \frac{C_p^* - C_p}{T} dT. \quad (4.107)$$

При абсолютном нуле активированное твердое тело имеет определенную степень неупорядоченности, поэтому $S_0^* \neq 0$ (отклонение от третьего закона термодинамики). Благодаря этому даже при близких значениях C_p^* и C_p величина ΔS_T^* может быть относительно велика вследствие большой величины S_0^* . Значение S_0^* находится между нулем и энтропией плавления (состояние ионной неупорядоченности). Так, энтропия нулевой точки активированного порошка ZnO, равная 0,34 Дж/(моль·К), составляет 40% энтропии плавления ZnO [0,8 Дж/(моль·К)].

Исследованиями кинетики измельчения выявлено три этапа изменения размера частиц и удельной поверхности вещества во времени (рис. 4.18).

Первоначально размер частиц по мере измельчения убывает, а удельная поверхность растет. После достижения определенной степени дисперсности начинается агрегация (слипание) частиц. Вследствие этого размеры частиц возрастают, и через некоторое время устанавливается состояние «равновесного помола» — размер частиц и удельная поверхность не изменяются во времени¹.

Слипание происходит в результате действия сил Ван-дер-Ваальса. При малых размерах частиц они столь велики, что в зоне контакта возможна локальная пластическая деформация и взаимопроникновение частиц.

Несмотря на то что в процессе помола удельная поверхность достигает некоторого предельного значения

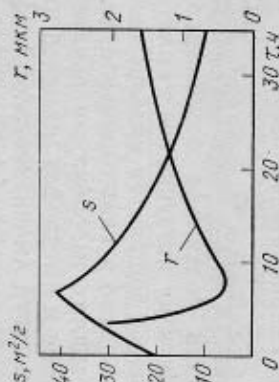


Рис. 4.18. Зависимость удельной поверхности s и размера частиц r от продолжительности измельчения

¹ В шаровых и вибромельницах при длительном измельчении можно получить порошки с равновесным средним размером частиц 0,2—0,5 мкм.

($\Delta G^*_{\text{пов}} = \text{const}$), общая избыточная величина ΔG^* должна расти вследствие прогрессирующего разрушения кристаллической решетки вплоть до полного перехода вещества в аморфное состояние.

О структурных нарушениях в твердом теле, вызванных механическим воздействием, судят по данным ряда физико-химических методов исследования: уширению линий на рентгенограммах и понижению их интенсивности; сдвигам пиков в ИК-спектрах поглощения, характеризующим изменение энергии химических связей атомов в соединении; уширению линий в масс-спектровских спектрах, обусловленному различного рода неоднородностями решетки, дефектами и протяженными дислокациями; увеличению скорости химического взаимодействия активированного тела с различными реагентами и снижением энергии активации реакции; появлению на термограммах механически активированного материала экзотермических эффектов, связанных с освобождением аккумулятивной энергии при механическом воздействии энергии.

Возможны два варианта проведения реакций с механическим активированием твердого вещества: а) твердое тело активируется в результате тонкого измельчения, затем проводится реакция с раствором или газом; б) химическое взаимодействие совмещается с механической активацией (размолот, истиранем).

Во втором случае возникают энергетически более возбужденные состояния. Кроме того, при совмещении активации с химическим взаимодействием исключается влияние примесей или образующихся оболочек твердых продуктов, тормозящих процесс, так как непрерывно обновляется реакционная поверхность.

При совмещении механического активирования с химическим взаимодействием могут протекать реакции, которые в обычных условиях термодинамически маловероятны. Так, из термодинамических расчетов следует, что вода практически не реагирует с медью с выделением водорода ($\Delta G^\circ \approx +113$ кДж/моль). Однако при одновременном истирании в течение 5—6 дней около 2% меди вступает в реакцию с водой с выделением водорода. Это объясняется подведением к системе механической энергии, что приводит к возбужденным состояниям и ослаблению (разрыхлению) связей. Особенность состоит в том, что подобные *механохимические* реакции

требуют для их поддержания постоянного подвода механической энергии.

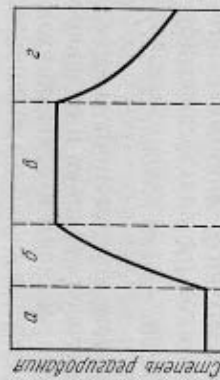
В общем случае при совмещении механического воздействия с химической реакцией ход ее протекания можно изобразить схемой, приведенной на рис. 4.19. При отсутствии механического воздействия реакция не идет или протекает в очень малой степени (участок а). После введения механического

воздействия степень реагирования возрастает (участок б), затем устанавливается стационарное состояние с постоянной (при данных условиях обработки) степенью реагирования (участок в). После снятия механического воздействия степень взаимодействия быстро падает (участок г).

В отличие от обычного химического равновесия, возникающее при механическом воздействии стационарное состояние обозначают термином «механохимическое равновесие».

В процессе измельчения твердого тела в местах концентрации трещинок тел наблюдается локальное мгновенное повышение температуры и давления. По оценкам при измельчении тугоплавких металлов температура на контактных участках достигает 1000°C , а давление — порядка $1,5$ ГПа. Вследствие локального повышения температуры в сочетании с высокой концентрацией дислокаций и атомных дефектов решетки создаются условия для протекания твердофазных реакций. Так, при длительном измельчении вольфрама (минерал $[\text{Fe}, \text{Mn}]\text{WO}_4$) с содой в шаровой мельнице значительная часть минерала реагирует с содой с образованием Na_2WO_4 (в производственной практике эту реакцию проводят, нагревая шихту до $800\text{—}900^\circ\text{C}$).

Несмотря на высокую эффективность совмещения химического взаимодействия с механической активацией, практическая реализация этого варианта в гидрометаллургии затруднена, особенно в случае проведения про-



Продолжительность

Рис. 4.19. Схема протекания механохимической реакции:

а — реакция при отсутствии активирования; б — период индукции после начала механического воздействия; в — установившийся режим при механическом активировании; г — период затухания после прекращения воздействия

цессов при повышенных температурах и давлениях (в автоклавах). Более перспективно предварительное активирование материала с последующим проведением выщелачивания. Наиболее пригодны для механического активирования измельчающие энергонагруженные аппараты (20—100g). К ним относятся центробежные планетарные мельницы, дезинтеграторы, пневматические мельницы и другие аппараты [13]. В настоящее время механическое активирование приобретает практическое значение и начинает использоваться в целях интенсификации гидрометаллургических процессов.

Ультразвуковое активирование [14]

При воздействии УЗ-поля интенсифицируются процессы выщелачивания. К ультразвуковым относятся колебания с частотами выше 20 кГц ($2 \cdot 10^4$ — 10^6 Гц). При распространении звуковой волны в жидкости возникают переманные давления. В местах неоднородностей (у поверхности взвешенных твердых частиц) жидкости разрываются с образованием *кавитационных полостей* (каверн), которые в последующем полупериоде (сжатии) резко захлопываются.

Кавитационная полость расширяется относительно медленно (препятствуют статическое давление и поверхностное натяжение жидкости), а захлопывание полости происходит быстро, так как внешнее и звуковое давление действуют в одном направлении.

Газ в микрополости сжимается до нескольких тысяч атмосфер, затем происходит стремительное расширение и возникает ударная волна (происходит точечный взрыв), которая производит разрушающее воздействие: снятие поверхностных пленок, измельчение, разрушение кристаллов с образованием дефектов. Кроме того, возникают гидродинамические потоки вихревого характера, способствующие исключению внешнедиффузионного сопротивления.

Сочетание воздействия УЗ-колебаний с химическим взаимодействием приводит к резкому увеличению скорости гетерогенных процессов твердое тело — жидкость.

Следует отметить, что при повышении статического давления в жидкости, подвергающейся УЗ-воздействию, значительно увеличивается интенсивность захлопыва-

ния кавитационных полостей. Поэтому при подборе определенных оптимальных соотношений между удельной акустической мощностью УЗ-преобразователя и избыточным статическим давлением можно сильно интенсифицировать кавитационную эрозию материалов.

Источниками УЗ-колебаний обычно служат магнитострикционные преобразователи электрической энергии в энергию упругих колебаний. Принцип их работы основан на изменении под действием переменного магнитного поля геометрических размеров тела, выполненного из ферромагнитного материала. Колебания такого тела могут быть сконцентрированы на торце акустического трансформатора (стержневые излучатели) или распределены по площади мембраны. Последние позволяют возбуждать УЗ-колебания в относительно большом объеме жидкости и поэтому более пригодны для использования в гидрометаллургических процессах. Следует, однако, заметить, что уровень развития современной УЗ-аппаратуры ограничивает область ее применения в гидрометаллургии. Вследствие этого опубликованные работы ограничены масштабами лабораторных установок. Обзор исследований в этой области дан в публикациях [14—16].

Термическое активирование

Активирование твердых тел при термических воздействиях (нагревание с последующей закалкой, отжиг) основано на возникновении термических напряжений при полиморфных превращениях, которые приводят к разрушению кристаллов и накоплению дефектов.

Типичным примером термического активирования может служить активирование сподумена (минерал лития $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$). Для эффективного разложения сподумена серной кислотой первоначально проводят его термическую обработку примерно при 1100°C для превращения α -модификации сподумена в β -сподумен (α -сподумен практически не реагирует с серной кислотой). Превращение $\alpha \rightarrow \beta$ сопровождается увеличением объема (на $\sim 24\%$) с выделением β -сподумена в виде тонкоизмельченной фракции, отделяемой от пустой породы грохочением или воздушной сепарацией.

Другой пример — термическое активирование берилла (минерал бериллия $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$). Берилловый

концентрат плавят в электродуговой печи при 1700 °С, затем плав быстро охлаждаются грануляцией в холодной воде. При этом берилл претерпевает структурные превращения, активизирующие его взаимодействие с серной кислотой [17].

§ 4.11. Пути интенсификации процессов выщелачивания [18]

В гидрометаллургических схемах переработки рудного сырья операции выщелачивания, включающие вскрытие (т. е. перевод содержащегося в сырье металла в растворимую форму) и избирательное его извлечение в раствор, обычно сопряжены с наибольшими материальными, энергетическими и трудовыми затратами. Именно они в основном определяют извлечение ценных компонентов в товарные продукты и экономичность гидрометаллургического передела в целом. Поэтому в первую очередь необходимо повышать эффективность этих головных операций.

Направления интенсификации процессов выщелачивания определяются лимитирующей стадией; их можно наметить, исходя из рассмотренных выше признаков протекания выщелачивания во внешнедиффузионной, внутренней диффузионной и кинетической областях.

Лимитирующая стадия — внешняя диффузия. Определяющий признак — зависимость скорости выщелачивания от скорости движения жидкости относительно поверхности выщелачиваемого материала. Закономерности процесса определяются выражением $j = (D/\delta_d) C_0$ (см. § 4.3). Увеличение относительной скорости жидкости приводит к уменьшению толщины эффективного диффузионного слоя δ_d и, следовательно, к увеличению скорости выщелачивания.

Наиболее распространенный способ ускорения выщелачивания, лимитируемого внешней диффузией, — интенсивное перемешивание в реакторах с мешалками или пневматическим перемешиванием (в пачуках) (рис. 4.20 и 4.21). Однако в аппаратах этого типа увеличение интенсивности перемешивания пульпы лишь в ограниченной степени приводит к ускорению выщелачивания, так как с повышением турбулентности пульпы твердые частицы все в большей степени увлекаются потоком, скорость движения жидкости относительно поверхности частиц

не возрастает и толщина диффузионного слоя не уменьшается.

Значительного снижения внешнедиффузионного сопротивления и интенсификации выщелачивания можно достичь при проведении процесса в кипящем слое, осуществляемом в колоннах с переменным сечением по высоте (рис. 4.22). Интенсивное перемешивание и идеаль-

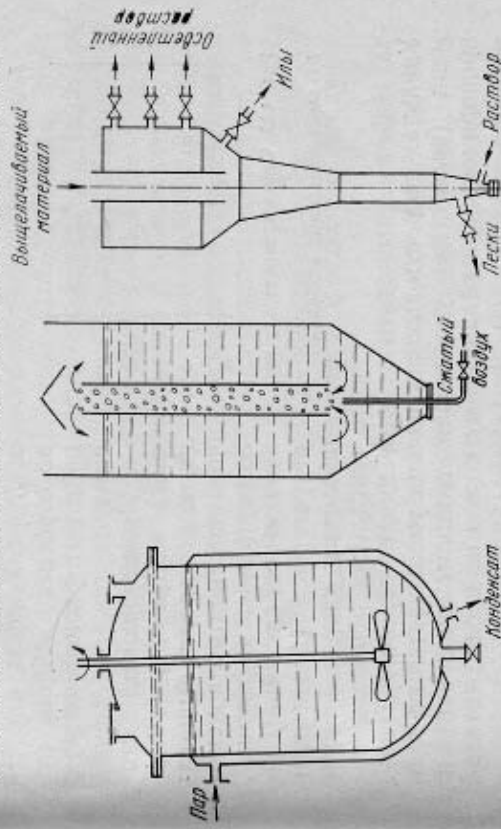


Рис. 4.20. Схема реактора с механическим перемешиванием
Рис. 4.21. Схема аппарата с перемешиванием сжатым воздухом
Рис. 4.22. Схема аппарата для выщелачивания в кипящем слое

ное обтекание частиц потока раствора в кипящем слое приводит к резкому снижению внешнедиффузионного сопротивления.

Существенное ускорение выщелачивания методом просачивания (перколяции, рис. 4.23) достигается при установке в растворе над слоем рудного материала механического вибратора.

Перспективно для интенсификации выщелачивания применение пульсационной аппаратуры и сообщение пульпе упругих колебаний звукового и ультразвукового диапазона. Показана возможность интенсификации выщелачивания при воздействии мощными импульсами электрической энергии в виде высоковольтных искровых разрядов в результате возникновения ударных волн и знакопеременных давлений.

Если процесс протекает в условиях, близких к равновесным, повышение концентрации извлекаемого металла в растворе может значительно замедлить выщелачивание. В подобных случаях процесс можно интенсифицировать, прибегнув к сорбционному выщелачиванию, т. е. выщелачиванию в присутствии сорбента, поглощающего растворимый продукт реакции. В качестве сорбента обычно используют ионообменную смолу.

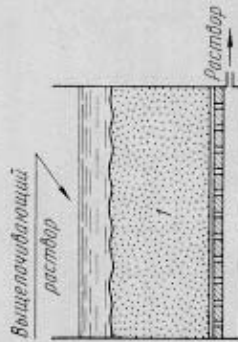


Рис. 4.23. Схема аппарата для перколяции:
I — выщелачиваемый материал

таточного невымываемого инертного материала). Удельная скорость выщелачивания уменьшается во времени (вследствие увеличения толщины оболочки) и пропорциональна квадратному корню из продолжительности процесса: $j = (D_{\text{TB}}/\delta_{\text{TB}}) C_0 \approx k/\sqrt{\tau}$.

При протекании процесса во внутренней диффузионной области скорость выщелачивания не зависит от скорости перемешивания и обычно мало зависит от температуры (энергия активации составляет 8—20 кДж/моль). Часто внутридиффузионные сопротивления вызывают серьезные препятствия растворению минералов и являются причиной «трудной вскрываемости» или «упорности» многих руд.

Следует различать три наиболее типичных случая внутридиффузионного сопротивления при выщелачивании рудного сырья: а) диффузия через слой твердого вещества, образуемого на поверхности выщелачиваемого минерала в результате его взаимодействия с выщелачивающим раствором; б) диффузия через нерастворимую в данных условиях породу или минерал, в зернах которого вкраплены более тонкие зерна выщелачиваемого минерала; в) диффузия через природный слой (пленку) нерастворимого вещества, покрывающий частицы выщелачиваемого минерала.

Во всех случаях внутридиффузионное сопротивление может быть сведено к минимуму путем тонкого или сверхтонкого измельчения сырья. При достаточно тонком измельчении обнажаются тонкокрапленные зерна минералов, а в случае образования оболочки нерастворимого продукта реакции толщина ее, не превышающая половины размера частицы, будет мала и не вызовет существенного диффузионного сопротивления.

Другие пути интенсификации выщелачивания, лимитируемого внутренней диффузией, определяются видом диффузионного сопротивления. В случае образования плотного твердого продукта реакции может быть эффективно совмещение выщелачивания с измельчением, при котором образующаяся пленка продукта реакции сдвигается с поверхности минерала. При образовании тормозящей оболочки продукта реакции или при наличии природной экраннующей пленки на выщелачиваемых минералах целесообразно использовать акустическую обработку предварительно или в процессе выщелачивания.

Лимитирующая стадия — химическое взаимодействие на поверхности выщелачиваемого материала. В этом случае скорость выщелачивания сильно зависит от температуры (энергия активации 40—300 кДж/моль) и не зависит от условий перемешивания. Вследствие этого обычный путь интенсификации выщелачивания, протекающего в кинетической области, состоит в проведении процесса при повышенной температуре.

Иногда необходимая скорость достигается при температуре ниже точки кипения выщелачивающего раствора под обычным давлением, часто же для этого требуется более высокая температура и, следовательно, проведение процесса в автоклавах.

Другой путь интенсификации выщелачивания, контролируемого химической стадией, состоит в активировании твердой фазы (механическое активирование, термическое активирование — см. § 4.9 и 4.10).

Помимо повышения температуры и различных способов активирования минералов, возможны некоторые другие пути ускорения химических реакций их растворения. Известны примеры использования катализаторов или тех или иных химических стимуляторов растворения. Так, добавление небольших количеств извести при выщелачивании моногидратных бокситов в алюминатно-

щелочных растворах приводит к значительному ускорению процесса и повышению извлечения алюминия. Добавка небольшого количества фтористых солей часто интенсифицирует процесс кислотного растворения окисных и силикатных минералов.

Процессы выщелачивания, контролируемые реакциями окисления, часто ускоряют введением катализаторов в жидкую фазу. Так, при кислотном выщелачивании урановых руд с использованием пиролизита и некоторых других окислителей роль такого катализатора играют ионы железа. При карбонатном выщелачивании урана с окислением кислородом воздуха процесс может быть ускорен введением в жидкую фазу ионов меди, например, в виде аммиаката. Медь ускоряет также процессы окислительного выщелачивания сульфидных минералов.

§ 4.12. Использование кинетических закономерностей для расчетов аппаратов для выщелачивания

Типы аппаратов, применяемых для выщелачивания

Назначение аппаратов, используемых для выщелачивания, состоит в том, чтобы обеспечить контакт между раствором и твердым материалом в течение необходимого времени и при оптимальных для выщелачивания условиях. В соответствии с этим аппарат для выщелачивания представляет собой сосуд с устройствами для перемешивания и нагрева пульпы и для ее загрузки и выгрузки.

Распространенный тип аппаратов для выщелачивания — реактор с механической мешалкой и паровой рубашкой или змеевиком для обогрева (см. рис. 4.20). Вместо механического перемешивания иногда применяют аэролитное устройство (см. рис. 4.21). В последнее время все большее распространение получают высокопроизводительные аппараты для выщелачивания в кипящем слое (см. рис. 4.22).

Для извлечения металлов из руд, легко доступных выщелачиванию при относительно крупных размерах частиц, допускающих просачивание раствора через значительный слой руды, применяют выщелачивание просачиванием (перколяцию). Схема чана для перколяции приведена на рис. 4.23. Процессы, подобные перколяции, происходят в случае кучного (рис. 4.24) и подземного (рис. 4.25) выщелачивания.

Перечисленные аппараты для выщелачивания не сложны по конструкции и просты в эксплуатации. Однако они работают при атмосферном давлении, что ограничивает возможность увеличения скорости выщелачивания путем повышения температуры или давления газообразного реагента. Поэтому в цветной металлургии довольно широко распространено выщелачивание в гер-

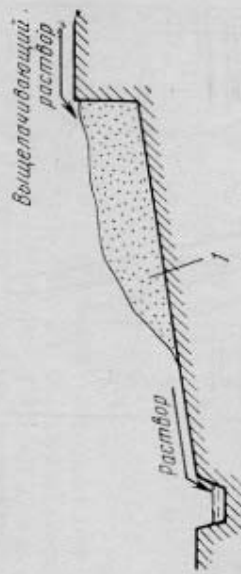


Рис. 4.24. Схема кучного выщелачивания:
1 — выщелачиваемый материал

метичных сосудах-автоклавах, например в производстве глинозема по способу Байера, при разложении шеелитовых концентратов раствором соды, при окислительном выщелачивании сульфидов урановых руд, содержащих UO_2 (уранинит) или U_3O_8 (урановая смолика) и пр. [1].

Можно выделить две группы автоклавных процессов.

Первая группа — это процессы, подобные разложению бокситов или шеелитовых концентратов, в которых не участвуют газообразные реагенты, и назначение автоклава состоит в том, чтобы обеспечить возможность проведения выщелачивания при температуре выше $100^\circ C$.

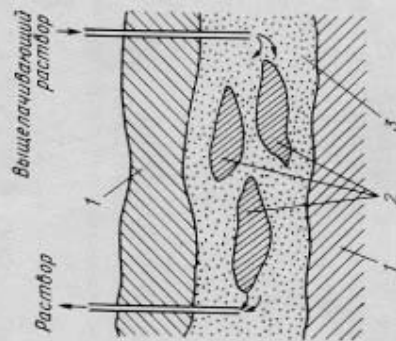


Рис. 4.25. Схема подземного выщелачивания:
1 — водонепроницаемые слои (глинистые или др.); 2 — линзы рудных тел; 3 — водопроницаемый слой (песка и др.)

Основные преимущества выщелачивания при повышенных температурах: 1) ускорение процесса, обусловленное увеличением скорости химических реакций и скорости диффузии; 2) для эндотермических реакций — сдвиг равновесия в благоприятную сторону, что уменьшает необходимый избыток реагентов.

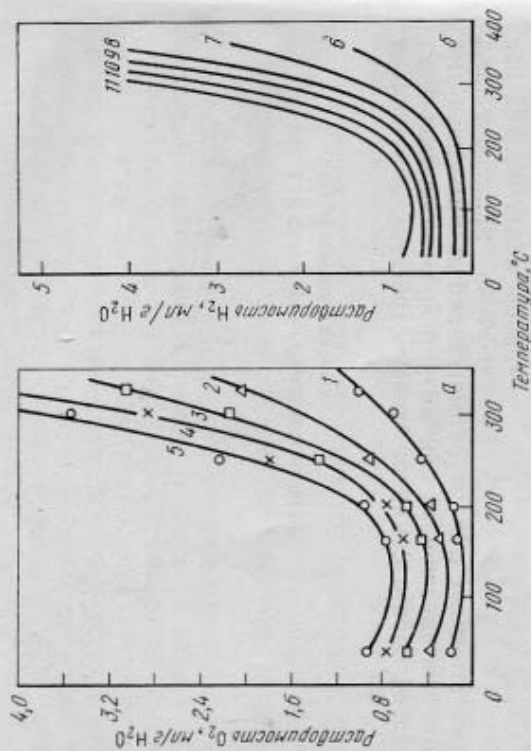


Рис. 4.26. Зависимость растворимости газов в воде от температуры: а — ρ O_2 , МПа; 1 — 0,69; 2 — 1,38; 3 — 2,67; 4 — 2,86; 5 — 3,45; 6 — ρ H_2 , МПа; 6 — 0,703; 7 — 1,41; 8 — 2,11; 9 — 2,81; 10 — 3,52; 11 — 4,2

Ко второй группе автоклавных процессов относятся процессы выщелачивания, протекающие с участием газообразных реагентов. В подобных случаях осуществление процесса в автоклаве позволяет обеспечить более высокую концентрацию газа в растворе.

Зависимость растворимости газов от температуры имеет сложный характер (рис. 4.26): повышение ее до 100—120 °С сопровождается падением растворимости газа, а при дальнейшем увеличении температуры растворимость растет. Поэтому наиболее целесообразно проводить выщелачивание при 200 °С и более, когда обеспе-

чиваются одновременно и высокая растворимость газа, и большая скорость реакций и диффузии.

Типичные конструкции автоклавов приведены на рис. 4.27. Автоклавы первого типа с обогревом и перемешиванием острым паром широко используют для выщелачивания бокситов (процесс Байера). Автоклавы второго типа часто применяют для окислительного автоклава выщелачивания с участием кислорода; перемешивающее устройство обеспечивает интенсивную аэрацию пульпы.

Режимы выщелачивания

По характеру загрузки (во времени) твердого вещества и жидкости различают три режима выщелачивания: периодический, полунепрерывный и непрерывный.

При периодическом режиме реагирующие вещества (твердая фаза и жидкость) загружают в аппарат одновременно. После определенного времени контакта при перемешивании, необходимого для достижения требуемой степени превраще-

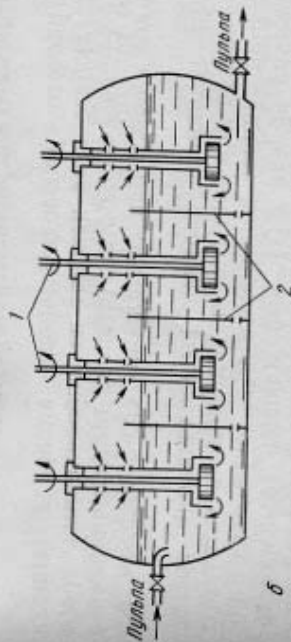
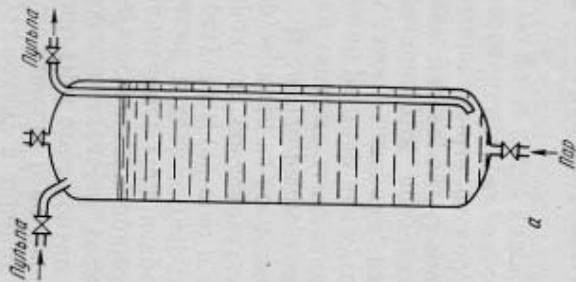


Рис. 4.27. Типы автоклавов:

а — вертикальный с обогревом и перемешиванием острым паром; б — горизонтальный многокамерный; 1 — перемешивающее устройство; 2 — перегородка

ния, продукты реакции выгружают. Периодическое выщелачивание применяют в случае малых масштабов производства. Полу непрерывный режим выщелачивания характеризуется одновременной загрузкой и выгрузкой твердой фазы и непрерывной подачей и выгрузкой жидкой фазы (перколяция, кучное и подземное выщелачивание).

При непрерывном режиме осуществляют непрерывную подачу в аппарат (или систему аппаратов) исходных веществ и непрерывную выгрузку продуктов реакции. При этом большей частью используют каскад из последовательно соединенных аппаратов, в которых осуществляется проточное или противоточное выщелачивание. При непрерывном проточном выщелачивании исходные твердая и жидкая фазы одновременно поступают (обычно в форме пульпы) в первый аппарат, проходят последовательно все аппараты каскада и выгружаются из последнего аппарата.

В случае непрерывного противоточного выщелачивания твердый выщелачиваемый материал и выщелачивающий раствор движутся навстречу один другому. Таким образом, материал, наиболее обедненный извлекаемым компонентом, контактирует со свежим выщелачивающим раствором. С точки зрения кинетики это наиболее рациональный способ, но его осуществление связано с необходимостью разделять фильтрацией твердую и жидкую фазы после каждого аппарата.

Расчет производительности аппарата, работающего в периодическом режиме

При расчете производительности аппарата выщелачивания любого типа исходят из определенных требований к степени обработки (степени выщелачивания ценного компонента или содержания его в твердом остатке).

При заданных условиях выщелачивания время τ_0 , необходимое для достижения заданного остаточного содержания ценного компонента $C_{ост}$, определяют по кинетической кривой $F(\tau)$, выражающей зависимость содержания выщелачиваемого металла в твердой фазе от времени (рис. 4.28).

При полезной емкости аппарата V , продолжительности выщелачивания τ_0 и суммарном времени загрузки,

выгрузки и выхода на режим $\Delta\tau$ производительность аппарата по пульпе

$$\omega = V/(\tau_0 + \Delta\tau). \quad (4.108)$$

Производительность аппарата, работающего в непрерывном режиме (рис. 4.29)

Принимаем, что в реакторе поступающая пульпа мгновенно перемешивается, т. е. во всех точках реактора со-

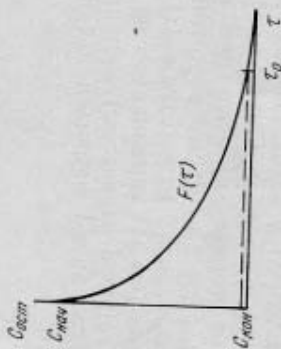


Рис. 4.28. Зависимость остаточного содержания ценного компонента в твердой фазе от продолжительности выщелачивания

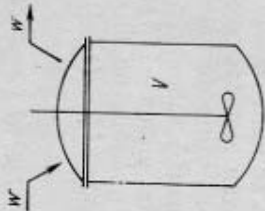


Рис. 4.29. Схема работы реактора в непрерывном режиме

став одинаков; очевидно, что такой же состав имеет выгружаемый материал.

Среднее время пребывания пульпы в реакторе

$$\tau_{ср} = V/\omega. \quad (4.109)$$

Однако вследствие интенсивного перемешивания могут попадать в выгружаемую пульпу. В то же время в реакторе (и в выгружаемом материале) будет некоторая доля частиц со временем пребывания, значительно превосходящим $\tau_{ср}$. Таким образом, в выгружаемой пульпе содержатся частицы с различным временем пребывания: $0 \leq \tau \leq \infty$. Если обозначим через $\Delta C(\tau_1)$, $\Delta C(\tau_2)$, ..., $\Delta C(\tau_n)$ доли частей в выгружаемом твердом материале со средним временем пребывания $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$, то среднее остаточное содержание ценного компонента в выщела-

чиваемом материале $C_{\text{ост}}$ определяется выражением:

$$C_{\text{ост}} = \Delta C(\tau_1)F(\tau_1) + \Delta C(\tau_2)F(\tau_2) + \dots + \Delta C(\tau_k)F(\tau_k)$$

$$\text{или } C_{\text{ост}} = \sum_{i=1}^k \Delta C(\tau_i)F(\tau_i),$$

где $F(\tau_i)$ — остаточное содержание компонента при данном времени пребывания (τ_i).

При непрерывном распределении частиц по времени вместо суммы нужно использовать интеграл:

$$C_{\text{ост}} = \int_0^{\tau_0} P'(\tau)F(\tau) d\tau, \quad (4.110)$$

где $P'(\tau)$ — функция, характеризующая распределение частиц по времени пребывания (плотность распределения); τ_0 — время полного выщелачивания [$F(\tau_0) = 0$].

Сущность функции $P'(\tau)$ — плотности распределения можно пояснить следующим образом. Если в выгруженном материале находятся частицы с интервалом времени пребывания от τ_1 до τ_2 , то доля частиц со временем пребывания от τ_1 до $\tau_1 + d\tau$ соответствует $P'(\tau_1)d\tau$, а доля частиц со временем пребывания от τ_1 до τ_1 выразится интегралом $\int_{\tau_1}^{\tau_2} P'(\tau)d\tau$. Очевидно, что $\int_{\tau_1}^{\tau_1} P'(\tau)d\tau = 1$, так как по условию все частицы имеют время пребывания от τ_1 до τ_2 .

В рассматриваемом случае (реактор с идеальным перемешиванием) вид функции $P'(\tau)$ можно получить из уравнения материального баланса.

Примем для вывода, что в процессе выщелачивания частицы не исчезают и их число в единице объема пульпы на входе реактора, в реакторе и на выходе из него одинаково. Если в момент времени, принятый за начало отсчета ($\tau = 0$), в реактор вместо обычных начать подавать мененые («трассирующие») частицы, то уравнение материального баланса по этим частицам имеет вид

$$wC_0 d\tau - wC d\tau = VdC, \quad (4.111)$$

где C_0 — концентрация твердых частиц в пульпе; C — концентрация меченых частиц в реакторе и выходящей из него пульпе.

Отсюда $dC/(C_0 - C) = (w/V)d\tau$;

$$\int_0^C -\frac{d(C_0 - C)}{C_0 - C} = \int_0^{\tau} \frac{w}{V} d\tau;$$

$$-\ln(C_0 - C) \Big|_0^C = \frac{w}{V} \tau \Big|_0^{\tau};$$

$$\ln \frac{C_0 - C}{C_0} = -\frac{w}{V} \tau; \quad 1 - \frac{C}{C_0} = \exp\left(-\frac{w}{V} \tau\right);$$

$$C/C_0 = 1 - \exp[-(w/V)\tau], \quad (4.112)$$

где C/C_0 — доля трассирующих частиц в выгружаемой пульпе, т. е. частиц со временем пребывания от 0 до τ (так как из общей концентрации C_0 твердых частиц в пульпе C составляют трассирующие частицы, нагрузка которых начала за τ единиц времени до рассматриваемого момента).

Таким образом, доля частиц со временем пребывания от 0 до τ , обозначаемая $P(\tau)$:

$$P(\tau) = \int_0^{\tau} P'(\tau) d\tau = 1 - \exp\left(-\frac{w}{V} \tau\right), \quad (4.113)$$

а плотность распределения по времени пребывания равна:

$$P'(\tau) = (d/d\tau)P(\tau);$$

$$P'(\tau) = (w/V) \exp\left[-(w/V)\tau\right]. \quad (4.114)$$

Подставив найденное выражение для $P'(\tau)$ в уравнение (4.110), получаем

$$C_{\text{ост}} = \frac{w}{V} \int_0^{\tau_0} \exp\left(-\frac{w}{V} \tau\right) F(\tau) d\tau, \quad (4.115)$$

Во многих случаях, когда отношение w/V мало и время выщелачивания τ_0 также незначительно, $(w/V)\tau \approx 0$ и множитель $\exp[-(w/V)\tau]$ близок к единице.

Например при $w/V = 1/20$ ч⁻¹ и $\tau_0 = 0,5$ ч $(w/V)\tau_0 = 0,025$ и $1 \geq \exp[-(w/V)\tau] \geq 0,975$.

Приняв $\exp[-(\omega/V)\tau] = 1$, получаем упрощенное уравнение

$$C_{\text{ост}} \approx \frac{\omega}{V} \int_0^{\tau_0} F(\tau) d\tau. \quad (4.116)$$

Из этого уравнения можно вычислить максимальную производительность реактора непрерывного действия при заданном остаточном содержании ценного компонента в твердой фазе:

$$\omega = VC_{\text{ост}} \int_0^{\tau_0} F(\tau) d\tau. \quad (4.117)$$

Сопоставим производительность реакторов периодического и непрерывного действия.

Примем для простоты, что функция $F(\tau)$ линейная: $F(\tau) = 1 - 2\tau$ (время полного выщелачивания $\tau_0 = 0,5$ ч). В этом случае

$$\int_0^{\tau_0} F(\tau) d\tau = 1 \cdot 0,5/2 = 0,25 \text{ ч.}$$

Примем остаточное содержание компонента в твердом 1%, т. е. 0,01, тогда $\omega = 0,01V/0,25 = 0,04V \text{ ч}^{-1}$.

Тот же реактор, обеспечивая полное выщелачивание, при периодическом режиме даже при $\Delta\tau = \tau_0$ будет иметь производительность

$$\omega = V/(\tau_0 + \Delta\tau) = V/(0,5 + 0,5) = 1,0V \text{ ч}^{-1}.$$

Таким образом, производительность реактора, работающего в периодическом режиме, во много раз (в рассмотренном примере в 25 раз) больше, чем реактора непрерывного действия.

Прямоточный каскад реакторов

Для увеличения производительности реактора непрерывного действия необходимо резко снизить выход из него твердых частиц с малым временем пребывания. Этого можно достичь последовательным соединением реакторов в прямоточный каскад (рис. 4.30).

При выводе функции распределения для прямооточного каскада используем следующие обозначения: n —

число реакторов в каскаде; V_{Σ} — суммарный объем всех реакторов; V — объем одного реактора, $V = V_{\Sigma}/n$.

Если с момента $\tau = 0$ начинается загрузка транспортируемых частиц, концентрация которых на входе в 1-й реактор C_0 , то через некоторое время τ концентрация транспортируемых частиц в i -том реакторе достигнет C_i .

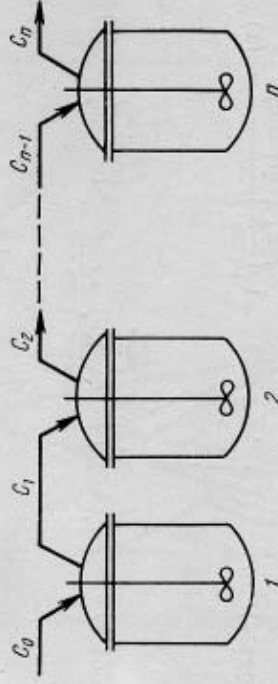


Рис. 4.30. Схема прямооточного каскада

Материальный баланс для i -того реактора

$$VdC_i = \omega(C_{i-1} - C_i) d\tau, \quad (4.118)$$

или, поскольку $V = V_{\Sigma}/n$,

$$dC_i/d\tau = (n\omega/V_{\Sigma})(C_{i-1} - C_i);$$

$$dC_i/d\tau + (n\omega/V_{\Sigma})C_i = (n\omega/V_{\Sigma})C_{i-1}. \quad (4.119)$$

Уравнение (4.119) — дифференциальное первого порядка типа

$$dy/dx + P(x)y = Q(x),$$

решение которого имеет вид:

$$y = e^{-\int P dx} \left[\int Q e^{\int P dx} dx + B \right],$$

где $y \equiv C_i$; $x \equiv \tau$; $P(x) \equiv n\omega/V_{\Sigma}$;

$Q(x) \equiv (n\omega/V_{\Sigma})C_{i-1}$.

Выполнив преобразование, получаем:

$$C_i = e^{-\frac{n\omega}{V_{\Sigma}}\tau} \left[\int_0^{\tau} \frac{n\omega}{V_{\Sigma}} C_{i-1} e^{\frac{n\omega}{V_{\Sigma}}\tau} d\tau + B \right]. \quad (4.120)$$

Поскольку при $\tau=0$ $C_i=0$, в то время как $e^{-(n\omega/V\Sigma)\tau} \neq 0$, очевидно, свободный член $B=0$.

Вычислив интеграл последовательно для 1-го реактора ($C_{i-1}=C_0$), для 2-го ($C_{i-1}=C_1$) и т. д., найдем выражение для C_n :

$$C_n = C_0 \left[1 - e^{-\frac{n\omega}{V\Sigma}\tau} \sum_{l=0}^{n-1} \frac{1}{l!} \left(\frac{n\omega}{V\Sigma} \tau \right)^l \right], \quad (4.121)$$

откуда

$$P(\tau) = \frac{C_n}{C_0} = 1 - e^{-\frac{n\omega}{V\Sigma}\tau} \sum_{l=0}^{n-1} \frac{1}{l!} \left(\frac{n\omega}{V\Sigma} \tau \right)^l \quad (4.122)$$

и

$$P'(\tau) = \frac{1}{(n-1)!} \left(\frac{n\omega}{V\Sigma} \right)^n \tau^{n-1} e^{-\frac{n\omega}{V\Sigma}\tau}. \quad (4.123)$$

Учитывая, что $n\omega/V\Sigma = \omega/V = 1/\tau_{\text{ср}}$, т. е. величина, обратная среднему времени пребывания материала в одном реакторе, представим выражение (4.123) в более компактной форме:

$$P'(\tau) = [1/(n-1)!] (\tau^{n-1}/\tau_{\text{ср}}^n) e^{-\tau/\tau_{\text{ср}}}. \quad (4.124)$$

При последовательном соединении нескольких аппаратов доля частиц со временем пребывания $\tau < \tau_0$ во много раз меньше, чем при использовании одиночного реактора с суммарным объемом (рис. 4.31).

Время полного выщелачивания τ_0 , объем каскада V_Σ и его производительность ω обычно таковы, что $\omega\tau_0/V_\Sigma \approx 0,02 \div 0,2$. Из рис. 4.31 видно, что при одном реакторе доля частиц со временем пребывания меньше τ_0 велика, тогда как с увеличением числа реакторов при том же суммарном объеме каскада V_Σ эта доля резко уменьшается.

Экспериментальное изучение плотности распределения

Распределение твердых частиц по времени пребывания в реальных аппаратах, как правило, не соответствует формуле (4.113), выведенной для аппарата с идеальным

перемешиванием. Твердые частицы не могут сразу же после загрузки попасть в выгружаемую пульпу, поэтому в реальных аппаратах $P'(0) = 0$, а не 1, и характеристики распределения напоминают $P'(\tau)$ для нескольких соединенных последовательно аппаратов с идеальным перемешиванием.

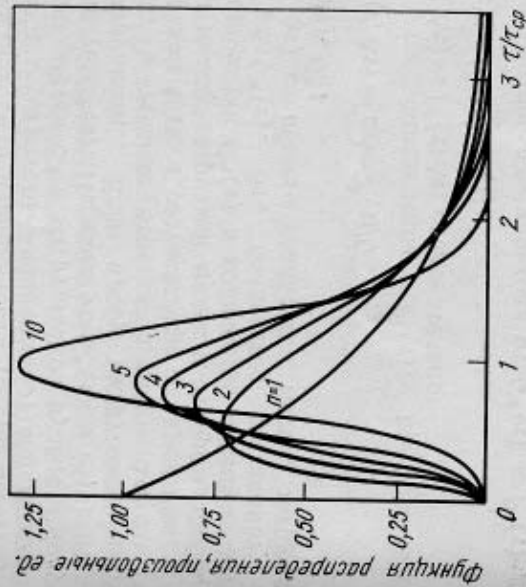


Рис. 4.31. Характер функции распределения частиц по времени пребывания в прямом каскаде, состоящем из n реакторов $[\tau_{\text{ср}}]$ — среднее время пребывания в каскаде ($\tau = V_\Sigma/\omega$)

Плотность распределения твердых частиц по времени пребывания в реальном аппарате непрерывного действия можно установить только экспериментально. Для этого, не прекращая загрузку в аппарат и выгрузку из него пульпы, в момент, принимаемый за начало отсчета времени ($\tau=0$), в аппарат вводят некоторое количество меченых твердых частиц («метку»).

Меткой могут быть твердые частицы, содержание которых в выгружаемой пульпе легко определить. Для этого частицы метки должны содержать химический элемент, отсутствующий в твердых частицах перерабатываемой пульпы, или радиоактивный изотоп; соответственно концентрации меченых частиц в выгружаемой пульпе

определяют с помощью химического анализа или изменением радиоактивности. Протекающие в аппарате процессы не должны приводить к переходу метки в раствор; для того чтобы не было различий в распределении по времени пребывания частиц перерабатываемой пульпы и метки, их размеры и плотности должны быть примерными одинаковыми.

Начиная с $\tau=0$ периодически (а при наличии соответствующих устройств — непрерывно) определяют концентрацию метки C^* в выгружаемой пульпе и получают зависимость $C^*(\tau)$. Переход от $C^*(\tau)$ к $P'(\tau)$ не вызывает затруднений. Если пробу выгружаемой пульпы отбирают в течение отрезка времени $\Delta\tau$, то объем пробы равен $\omega\Delta\tau$; в соответствии со временем τ , прошедшим между загрузкой метки и отбором пробы, концентрация метки $C^*(\tau)$ и количество меченых частиц в пробе $\omega\Delta\tau C^*(\tau)$. Это количество составляет долю $\nabla G^*(\tau, \Delta\tau)$ от общего количества метки, загруженной в аппарат, G_0^*

$$\nabla G^*(\tau, \Delta\tau) = \omega\Delta\tau C^*(\tau)/G_0^*$$

Но, по определению $P'(\tau)$, при малых $\Delta\tau$

$$\nabla G^*(\tau, \Delta\tau) \approx P'(\tau)\Delta\tau; \text{ следовательно:} \quad (4.125)$$

$$P'(\tau) = (\omega/G_0^*) C^*(\tau).$$

Иначе говоря, для перехода от $C^*(\tau)$ к $P'(\tau)$ достаточно значения концентраций, отвечающие различным времени после загрузки меченых частиц (т.е. различным времени пребывания меченых частиц в аппарате), умножить на постоянный коэффициент ω/G_0^* .

Как отмечено выше, кривые $P'(\tau)$, характеризующие распределение твердых частиц по времени пребывания в реальных аппаратах непрерывного действия, имеют форму, сходную с кривыми распределения твердых частиц в каскаде из нескольких последовательно соединенных аппаратов с идеальным перемешиванием. Поэтому для аналитического описания $P'(\tau)$ иногда принимают, что один реальный аппарат эквивалентен каскаде из n_1 аппаратов с идеальным перемешиванием, имеющему суммарный объем, такой же, как реальный аппарат. В этом случае

$$P'_p(\tau) = \frac{1}{(n_1 - 1)!} \left(\frac{n_1 \omega}{V} \right)^{n_1} \tau^{n_1 - 1} e^{-\frac{n_1 \omega}{V} \tau}; \quad (4.126)$$

получив экспериментальную кривую, находят значение n_1 , при котором эта кривая точнее всего описывается формулой (4.126). Следует отметить, что n_1 , как правило, оказывается дробным; тогда $(n_1 - 1)!$ находят как гамма-функцию: $(n_1 - 1)! = \Gamma(n_1)$. Таблицы гамма-функции имеются в большинстве справочников по математике, математическое обеспечение для ЭВМ содержит программы для вычисления $\Gamma(x)$. Значения n_1 зависят от величины ω , поэтому их можно считать постоянными и использовать для анализа зависимости $P'_p(\tau)$ от ω только в довольно узком интервале изменения производительности аппарата.

Очевидно, что плотность распределения твердых частиц в каскаде из n одинаковых реальных аппаратов, каждый из которых эквивалентен n_1 аппаратам с идеальным перемешиванием, описывается выражением

$$P'_p(\tau) = \frac{1}{(nn_1 - 1)!} \left(\frac{nn_1 \omega}{V\Sigma} \right)^{nn_1} \tau^{nn_1 - 1} e^{-\frac{nn_1 \omega}{V\Sigma} \tau}, \quad (4.127)$$

а при дробном n_1 — выражением

$$P'_p(\tau) = \frac{1}{\Gamma(nn_1)} \left(\frac{nn_1 \omega}{V\Sigma} \right)^{nn_1} \tau^{nn_1 - 1} e^{-\frac{nn_1 \omega}{V\Sigma} \tau}. \quad (4.128)$$

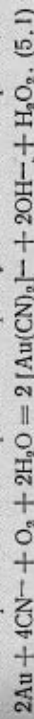
Глава 5

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ, ОКИСЛОВ И СУЛЬФИДОВ

§ 5.1. Выщелачивание металлов

Растворение золота и серебра в цианистых растворах с окислением металла хлором

Цианирование широко используют в гидрометаллургии золота [1]. Процесс основан на окислении золота хлором в цианистом растворе. Растворение золота протекает преимущественно по реакции

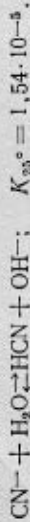


Растворение серебра и меди в растворе цианидов натрия или калия также протекает с образованием перекиси водорода, но последняя быстро вступает в реакцию с металлом, окисляя его:



Доказательством протекания растворения золота преимущественно с образованием перекиси водорода является соответствие расхода цианида и кислорода стехиометрии реакции (5.1).

Растворение ведут в слабощелочной среде (рН = 11-12) для предотвращения гидролиза цианида с образованием летучей цианводородной кислоты:



Кинетику и механизм растворения золота, серебра, меди в цианистых растворах изучали многие исследователи [2-5], в частности в СССР с использованием методики вращающегося диска [2].

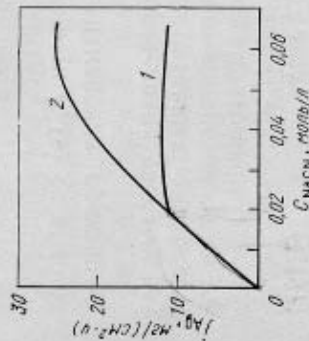


Рис. 5.1. Зависимость скорости растворения серебра I_{Ag} от концентрации цианида натрия C_{NaCN} при 25 °С:
 $1 - p_{\text{O}_2} = 0,34 \text{ МПа}; \quad 2 - p_{\text{O}_2} = 0,75 \text{ МПа}$

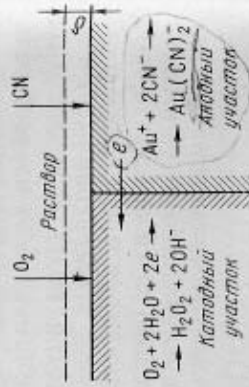


Рис. 5.2. Схема, поясняющая электрохимический механизм растворения золота в цианистом растворе

В соответствии с представлениями, изложенными в § 4.5, для гетерогенных реакций, лимитируемых внешней диффузией и протекающих с участием двух растворенных реагентов, установлено, что для каждого давления кислорода имеется критическая концентрация цианида. Ниже этой концентрации скорость растворения золота или серебра находится в линейной зависимости от нее (рис. 5.1), а выше скорость практически не зависит от концентрации цианида и является линейной функцией от давления кислорода. Если концентрация цианида ниже критической, скорость растворения определяется доставкой к поверхности CN^- -ионов, при концентрации же выше критической — доставкой кислорода.

В области малых концентраций цианида (до критических) энергия активации растворения золота равна 15,1 кДж/моль, что типично для диффузионного режима. При концентрациях цианида выше критических скорость очень мало зависит от температуры, так как влияние увеличения коэффициента диффузии кислорода в растворе с ростом температуры погашается понижением растворимости кислорода (при проведении опыта в открытом аппарате).

Кинетические закономерности растворения золота и серебра в цианистых растворах легко объяснить, если принять электрохимический механизм растворения. Согласно этому механизму на поверхности металла образуются локальные электрохимические ячейки

(анодные и катодные участки) — рис. 5.2, что обусловлено неодинаковыми энергетическими уровнями электронов в различных точках поверхности вследствие наличия дефектов, примесей атомов других металлов.

На анодных участках поверхности золота (отрицательный электрод) образуется комплексный ион и освобождается электрон:
 $\text{Au} + 2\text{CN}^- \rightarrow \text{Au}(\text{CN})_2^- + e^-$

На катодных участках поверхности золота (положительный электрод), к которым перебегают электроны, происходит восстановление растворенного кислорода с образованием перекиси водорода и гидроксил-ионов: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$.

Электрохимический механизм растворения золота доказан остроумным опытом Томпсона (1947 г.) [4]. Маленькие шарики золота (120 мкм) были погружены в желатинизированный раствор цианистого калия. Кислород вводился так, что он диффундировал только в одном направлении. При электрохимическом механизме растворения I , т. е. при раздельном протекании катодной и анодной реакций, на поверхности, обращенной к потоку кислорода, очевидно, должна протекать та реакция, в которой кислород участвует, т. е. катодная, и эта часть поверхности частиц не должна подвергаться коррозии. Действительно, оказалось, что шарики золота растворяются со стороны, противоположной току кислорода (рис. 5.3).

Скорость электрохимических процессов при растворении золота высокая, поэтому процесс растворения лимитируется подводом реагентов — либо ионов CN^- , либо растворенного кислорода. Поскольку при электрохимическом механизме процессы с участием CN^- и O_2 протекают на различных участках поверхности, эквивалентными должны быть не потоки, а количества реагентов, диффундирующие в единицу времени соответственно к анодным и катодным участкам. Поэтому вместо уравнений (4.41) — (4.43) нужно использовать выражения:

$$i_C = (v_C/v_A)(D_A/\delta_A)(C_{0(A)} - C_{\text{пов}(A)})s_A;$$

$$i_C = (v_C/v_B)(D_B/\delta_B)(C_{0(B)} - C_{\text{пов}(B)})s_B;$$

$$\frac{1}{v_A} \frac{D_A}{\delta_A} (C_{0(A)} - C_{\text{пов}(A)})s_A = \frac{1}{v_B} \frac{D_B}{\delta_B} (C_{0(B)} - C_{\text{пов}(B)})s_B,$$

в которых s_A и s_B — соответственно доли поверхности, занимаемые участками, на которых реагируют вещества A и B ($s_A + s_B = 1$). Если концентрация CN^- в растворе значительно меньше концентрации O_2 , очевидно, концентрация CN^- на поверхности частицы будет

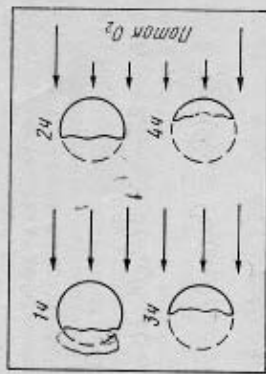


Рис. 5.3. Схема опыта Томпсона

равна нулю, а концентрация O_2 — близкой к концентрации его в растворе. Скорость процесса будет определяться диффузией ионов CN^- :

$$j_{Au} = \frac{1}{2} j_{CN^-} s_a = \frac{1}{2} \frac{D_{CN^-}}{\delta_{CN^-}} C_{CN^-} s_a, \quad (5.3)$$

где j_{Au} — количество молей золота, переходящих в раствор в единицу времени с единицы поверхности; j_{CN^-} — количество молей CN^- , подводимых в единицу времени к единице поверхности; D_{CN^-} , δ_{CN^-} , C_{CN^-} — соответственно коэффициент диффузии, эффективная толщина диффузионного слоя и концентрация CN^- в растворе; s_a — доля поверхности, занимаемая анодными участками.

Концентрацию кислорода на поверхности $C_{O_2}(\text{пов})$ можно найти из соотношения

$$j_{Au} = 2j_{O_2} s_k = 2(D_{O_2}/\delta_{O_2})(C_{O_2} - C_{O_2}(\text{пов})) s_k, \quad (5.4)$$

$$2 \frac{D_{O_2}}{\delta_{O_2}} (C_{O_2} - C_{O_2}(\text{пов})) s_k = \frac{1}{2} \frac{D_{CN^-}}{\delta_{CN^-}} C_{CN^-} s_a;$$

$$C_{O_2}(\text{пов}) = \frac{\delta_{O_2}}{4D_{O_2} s_k} \left(\frac{4D_{O_2} s_k}{\delta_{O_2}} C_{O_2} - \frac{D_{CN^-} s_a}{\delta_{CN^-}} C_{CN^-} \right), \quad (5.5)$$

где s_k — доля поверхности, занимаемая катодными участками.

По мере увеличения концентрации ионов CN^- пропорционально ей возрастает скорость растворения золота. Концентрация кислорода на поверхности уменьшается.

При соотношении концентраций CN^- и O_2 в растворе, соответствующем условию

$$(4D_{O_2} s_k / \delta_{O_2}) C_{O_2} = (D_{CN^-} s_a / \delta_{CN^-}) C_{CN^-}, \quad (5.6)$$

концентрации CN^- и O_2 на реагирующей поверхности одновременно равны нулю. Дальнейшее повышение концентрации CN^- в растворе при $C_{O_2} = \text{const}$ приводит к росту концентрации CN^- на поверхности без увеличения скорости растворения золота. С помощью аналогичных рассуждений легко показать, что при постоянной концентрации CN^- скорость растворения золота растет пропорционально концентрации кислорода при увеличении последней от нуля до определяемой соотношением (5.6), а при дальнейшем увеличении C_{O_2} она остается постоянной.

Таким образом, соотношение концентраций CN^- и O_2 , определенное выражением (5.6), является оптимальным.

При полном отсутствии перемешивания и конвективных потоков в растворе можно принять, что значения δ_{O_2} и δ_{CN^-} определяются только геометрическими размерами аппарата, в котором ведется процесс. В этом случае $\delta_{O_2} = \delta_{CN^-}$ и соотношение (5.6) можно заменить на

$$C_{CN^-}/C_{O_2} = 4(D_{O_2}/D_{CN^-})(s_k/s_a). \quad (5.7)$$

Поскольку $D_{O_2} = 2,76 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $D_{CN^-} = 1,83 \cdot 10^{-5}$ см²/с, то при отсутствии перемешивания и конвективных потоков и при-

мерном равенстве доли поверхности, занимаемой катодными и анодными участками ($s_k \approx s_a$), в точке перегиба $C_{CN^-}/C_{O_2} = 6,03$.

В случае конвективной диффузии $D_i/\delta_i \sim D_i^{2/3}$, поэтому

$$C_{CN^-}/C_{O_2} = 4(D_{O_2}/D_{CN^-})^{2/3}(s_k/s_a), \quad (5.8)$$

откуда при $s_k = s_a$ $C_{CN^-}/C_{O_2} = 5,27$.

Экспериментально определенные значения соотношения концентраций CN^- и O_2 в точках перегиба на кривых зависимости j_{Au} от C_{CN^-} или от C_{O_2} составляют 4,6—7,4, что близко к результатам теоретических расчетов.

При атмосферном давлении воздуха над раствором и 20 °С растворимость кислорода в воде равна $0,27 \cdot 10^{-3}$ моль/л; следовательно, можно ожидать, что увеличение концентрации свободных ионов CN^- (не связанных в комплекс) выше $1,62 \cdot 10^{-3}$ моль/л (или $\sim 0,01\%$ KCN) не приведет к росту скорости процесса.

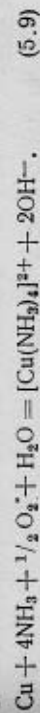
Вместе с тем при дефиците свободного цианида улучшение аэрации раствора также не увеличивает скорость. Поэтому нужно контролировать состав раствора по обоим реагентам таким образом, чтобы отношение концентрации свободных ионов CN^- к концентрации O_2 было равно 5—6.

Удельную скорость растворения золота j_{Au} , соответствующую точке перегиба, при заданной концентрации ионов CN^- (т. е. максимальной скорости при неограниченном увеличении C_{O_2}) можно найти из выражения (5.3), а удельную скорость при заданной концентрации O_2 (т. е. максимальную скорость при неограниченном увеличении C_{CN^-}) — из выражения (5.4) с учетом $C_{O_2}(\text{пов}) = 0$. При этих расчетах в первом приближении принимается принимать $s_k = s_a = 1/2$.

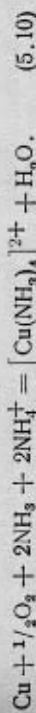
Выщелачивание меди и никеля аммиачными растворами

Растворение меди и никеля в карбонатно-аммиачных растворах используются для извлечения этих металлов из рудного сырья. Известно промышленное месторождение (район Великих озер, США), в котором медь находится в самородном состоянии. В других случаях рудный материал предварительно восстанавливают и затем выщелачивают медь или никель.

Более изучено растворение меди, которое протекает по суммарной реакции



Добавление в водные растворы аммиака солей аммония увеличивает скорость растворения меди и никеля, что объясняется буферным действием, предотвращающим увеличение концентрации OH^- ионов, образующихся при растворении по реакции (5.9). Так, добавление карбоната аммония сдвигает равновесие $NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$ вправо, снижая концентрацию ионов OH^- . Суммарная реакция выщелачивания аммиачно-карбонатными растворами:



Зависимости скорости растворения меди от концентрации аммиака и кислорода аналогичны рассмотренным выше для растворения металлов в цианистых растворах в присутствии кислорода (рис. 5.4)

[6]. Как уже отмечалось, подобные закономерности характерны для процессов, лимитируемых внешней диффузией при участии двух реагентов.

Предложено несколько механизмов растворения меди в аммиачных растворах в присутствии кислорода — электрохимический, автокаталитический и оксидсорбционный. Наиболее вероятный — электрохимический механизм.

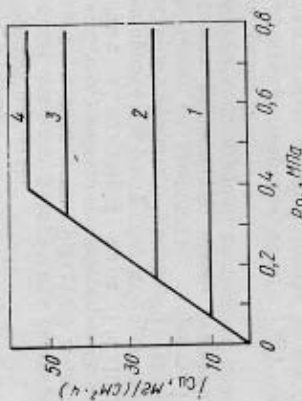
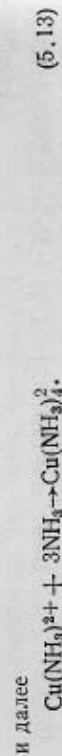
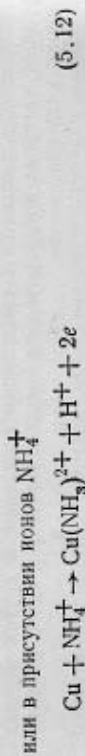


Рис. 5.4. Зависимость скорости растворения меди i_{Cu} в растворе аммиака от давления кислорода p_{O_2} . Содержание NH_3 , моль/л:

1 — 0,25; 2 — 0,52; 3 — 0,74; 4 — 1,0

На анодных участках медь нитрируется, образуя ионы аммиакатов:



На катодных участках протекает реакция восстановления кислорода:



Если в растворе концентрация кислорода значительно меньше, чем аммиака, то на реагирующей поверхности концентрация кислорода равна нулю, а аммиака близка к концентрации его в растворе. В этом случае, принимая во внимание реакцию (5.9), можно записать следующее уравнение для скорости растворения меди:

$$i_{Cu} = \frac{1}{4} \frac{D_{NH_3}}{\delta_{NH_3}} (C_{NH_3} - C_{NH_3(пов)}) s_a = 2 \frac{D_{O_2}}{\delta_{O_2}} C_{O_2} s_k, \quad (5.14)$$

где C_{NH_3} и C_{O_2} — концентрации NH_3 и O_2 в объеме раствора; $C_{NH_3(пов)}$ — концентрация NH_3 на поверхности; s_a и s_k — доли поверхности, приходящиеся на анодные и катодные участки. Отсюда

$$C_{NH_3(пов)} = \frac{4\delta_{NH_3}}{D_{NH_3} s_a} \left(\frac{D_{NH_3} s_a}{4\delta_{NH_3}} C_{NH_3} - \frac{2D_{O_2} s_k}{\delta_{O_2}} C_{O_2} \right). \quad (5.15)$$

Следовательно, соотношение концентраций NH_3 и O_2 в критической точке (излом на кривой) отвечает условию

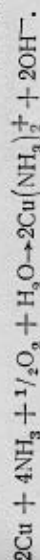
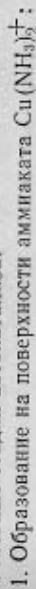
$$[D_{NH_3} s_a / (4\delta_{NH_3})] C_{NH_3} = (2D_{O_2} s_k / \delta_{O_2}) C_{O_2}. \quad (5.16)$$

При $\delta_{NH_3} \approx \delta_{O_2}$ и $s_a \approx s_k$ соотношение в критической точке

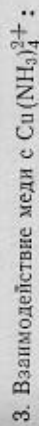
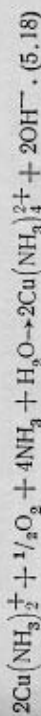
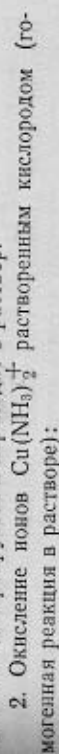
$$C_{NH_3} / C_{O_2} = 8D_{O_2} / D_{NH_3}.$$

Сторонники автокаталитического механизма исходят из представления о влиянии реакции $Cu^{2+} + Cu = 2Cu^+$ на скорость растворения меди [7, 8].

Основные стадии автокатализа:



Комплекс десорбируется и переходит в раствор.



Можно ожидать, что автокаталитический механизм реализуется при низкой концентрации кислорода и высокой концентрации комплекса $Cu(NH_3)_4^{2+}$, когда основное значение приобретает растворение меди по реакции (5.19). Скорость реакции в этих условиях пропорциональна концентрации $Cu(NH_3)_4^{2+}$ в степени 0,5, энергия активации $E = 12,2$ кДж/моль.

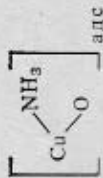
Таким образом, скорость растворения описывается уравнением

$$dC_{Cu^{2+}}/dt = KC_{Cu^{2+}} e^{-12200/(RT)} S_{Cu}. \quad (5.20)$$

Следует отметить, что автокаталитический механизм не противоречит электрохимическому. Реакция (5.17) может протекать как электрохимическая. Однако в рассматриваемых условиях процесс может определять стадия, описываемая реакцией (5.19).

Окси-адсорбционный механизм, предложенный в более ранних работах [6, 9], базируется на представлении, согласно которому кислород адсорбируется на меди с образованием оксидного комп-

лекса $[Cu...O]_{алс}$. Последний, присоединя NH_3 , переходит в адсорбционный комплекс



который в результате взаимодействия с водой образует $Cu(NH_3)_4^{2+}$ и затем $Cu(NH_3)_4^+$. Этот механизм маловероятен, так как противоречит современным представлениям об электрохимическом механизме растворения меди в аммиачных растворах.

§ 5.2. Выщелачивание окислов

Рассмотрим на некоторых примерах данные о кинетике и механизме выщелачивания простых и сложных окислов. К последним относятся соединения, образованные кислотными (Nb_2O_5 , WO_3 , TiO_2 и др.) и основными (CaO , FeO и др.) окислами. В табл. 5.1 приведены используемые реагенты и условия выщелачивания некоторых минералов и полупродуктов.

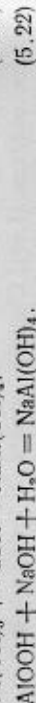
Выщелачивание минералов бокситовых руд растворами едкого натрия
Распространенный способ переработки бокситовых руд с целью получения окиси алюминия (глинозема) основан на выщелачивании руды растворами едкого натрия в автоклавах. Из алюминатного раствора затем выделяют методом гидролиза гидроокись алюминия, а маточный раствор возвращают в цикл выщелачивания.

По возрастанию трудности выщелачивания при обработке растворами едкого натрия минералогические формы гидроокиси алюминия можно расположить в следующей ряд:



диаргиллит бемит диаспор

Растворение протекает с образованием алюмината натрия по



Гидраргиллитовые бокситы выщелачиваются растворами $NaOH$ (200—250 г/л) при атмосферном давлении и температуре 100—105 °С. Между тем бокситы, относящиеся к диаспоро-бемитовому типу, требуют выщелачивания в автоклавах при 200—220 °С и повышенных концентрациях щелочи (290—300 г/л). Резкое различие скоростей растворения бемита и диаспора, имеющих одинаковый химический состав, свидетельствует о сильном влиянии типа кристаллической структуры на реакционную способность минерала.

Возможный механизм растворения гидраргиллита рассмотрен В. А. Пазухиным [10] и С. И. Кузнецовым [11].

Кристаллическая структура гидраргиллита — слоистая. Каждый слой состоит из двух листов, образованных гидроксильными ионами и параллельных плоскости (001), между которыми расположен лист катионов Al^{3+} . Гидроксильные ионы в слое образуют несколько

Таблица 5.1. Используемые реагенты и условия выщелачивания минералов и полупродуктов, представляющих собой простые или сложные окислы

Минералы и полупродукты	Химическая формула	Реагенты выщелачивания, разложения (условия обработки)
Минералы бокситовых руд: гидраргиллит бемит диаспор	$Al(OH)_3$ $AlO(OH)$ $AlO(OH)$	Растворы $NaOH$ (при 100—105 °С) Растворы $NaOH$ (в автоклавах при 200—250 °С)
		H_2SO_4 , HCl , HNO_3
Минералы железных руд: магнетит гематит лимонит	Fe_3O_4 Fe_2O_3 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	H_2SO_4 в присутствии окислителей — $кислород$, $ионов Fe^{3+}$ H_2SO_4 , растворы NH_3 , 7 н. раствор $NaOH$ — в случае щелочи с образованием ионов $Cu(OH)_4^{2-}$ H_2SO_4 , растворы $NaOH$, растворы NH_3 + $(NH_4)_2SO_4$
		Cu_2O
Минералы оварки (продукты окислительного обжига сульфидных концентратов)	CuO $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	H_2SO_4 , растворы $NaOH$, растворы NH_3 + $(NH_4)_2SO_4$
		ZnO
Касситерит	SnO_2	Растворы $Na_2S + NaOH$ (в автоклаве при 400 °С) с образованием Na_2SnS_3 и Na_4SnS_4
Минералы урановых руд: урановая смолка уранинит Молибденовые оварки (продукты окислительного обжига молибдена)	U_3O_8 UO_2 MoO_3	H_2SO_4 , растворы Na_2CO_3 в присутствии окислителей Растворы NH_3 , Na_2CO_3 , HCl , H_2SO_4
		Cu_2O
		ZnO

Минералы и полупродукты	Химическая формула	Реагенты для выщелачивания, разложения (условия обработки)
Минералы вольфрамовых руд: шеелит	CaWO_4	Растворы Na_2CO_3 (в автоклавах при 200—225 °С); HCl , HNO_3 (при нагревании)
вольфрамит	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$	Растворы NaOH (при 120—140 °С), Na_2CO_3 (при 200—225 °С)
Минералы танталовых и ниобиевых руд: танталит — колумбит	$(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$	HF , $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$; растворы NaOH и KOH (в автоклавах при 140—180 °С)
пироклор	$(\text{Na}, \text{Ca}, \dots)_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6[\text{F}^-, \text{OH}^-]$	H_2SO_4 (концентрированная); HF
лопарит	$(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ce})_2\text{O}_6$	H_2SO_4 (концентрированная), HCl (при 120—130 °С)
Ильменит	FeTiO_3	

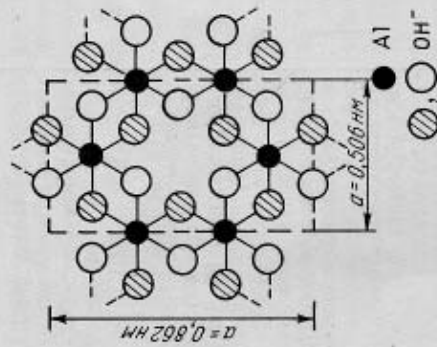


Рис. 5.5. Часть идеализированного слоя $\text{Al}(\text{OH})_3$

ление по ребру). Из совокупности колец $\text{Al}_6(\text{OH})_{24}$ построены тройные слои в решетке гидраргиллита.

Тройные слои соединены между собой так, что каждый анион OH^- нижней части одного слоя налагается на анионы OH^- следующего слоя; следовательно, слои удерживаются гидроксильными связями OH^- — OH^- (разновидностью водородной связи).

При контакте гидраргиллита с раствором едкого натра ионы OH^- внедряются в кристаллы, разрывая связи между октаэдрическими группами. От кристалла отщипываются элементы решетки, например кольца $\text{Al}_6(\text{OH})_{24}$ или группы таких колец. Ионы OH^- внедряются также в стыки между октаэдрами, что приводит к отрыву группировок $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, которые нестойки и распадаются: $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_5^{2-} + \text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Анионы $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ или, возможно, $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ по мере уменьшения концентрации доминируют в растворах. При высоких температурах автоклавной обработки, особенно в концентрированных растворах щелочи, возможна дегидратация ионов $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ с образованием полимерных ионов $[\text{AlO}(\text{OH})_2]_m^-$.

По данным Гластонбери [12], скорость выщелачивания гидраргиллита растворами едкого натра (130—230 г/л) в интервале температур 25—100 °С контролируется химической стадией.

Скорость процесса, протекающего на поверхности гидраргиллита, описывается уравнением

$$dG_{\text{Al}}/dt = 4,60 \cdot 10^5 SC_{\text{NaOH}}^{1,78} e^{-00790/(RT)} \text{ моль/с,} \quad (5.23)$$

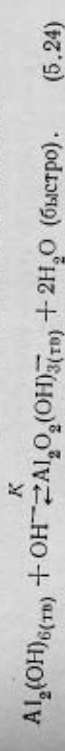
где S — поверхность, см^2 .

Энергия активации процесса 99,8 кДж/моль.

Удельные скорости растворения гидраргиллита в растворе NaOH концентрации 250 г/л при 50 и 100 °С равны 8,18·10⁻¹⁵ и 1,26·10⁻⁷ моль/(см²·с) соответственно. Выше 150 °С существенно значение приобретает внешдиффузионное торможение, что способствует переходу к промежуточному, а затем диффузионному режиму.

Интерпретируя данные Гластонбери по кинетике растворения гидраргиллита, Водсворс [13] предположил, что реакция растворения имеет второй порядок по OH^- -ионам при низкой их концентрации. Это можно показать, если принять следующие стадии протекания процесса:

1. Сорбция ионов OH^- с образованием на поверхности ионов $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_3^+$, находящихся в равновесии с гидраргиллитом:



2. Взаимодействие ионов OH^- с частично гидроксильнированным поверхностью:



Если θ и $(1-\theta)$ — доли поверхности, занятой $Al_2O_3(OH)^-$ и $Al_2(OH)_6$ соответственно, то константа равновесия реакции (5.24)

$$K = \theta / \{(1-\theta) [OH^-]\} \text{ и } \theta = K [OH^-] / (1 + K [OH^-]).$$

Скорость реакции (5.25)

$$r = k_0 k_0 [OH^-]; \quad (5.26)$$

подставив в уравнение (5.26) значение θ , получаем:

$$r = k_0 k_0 K [OH^-]^2 / (1 + K [OH^-]). \quad (5.27)$$

При низкой концентрации OH^- -ионов, при условии $K[OH^-] \ll 1$ уравнение (5.27) превращается в уравнение второго порядка по OH^- -ионам. При более высокой концентрации OH^- -ионов, когда нельзя пренебречь значением $K[OH^-]$, порядок может быть меньше двух, что объясняет величину порядка 1,78, полученную Глас-тонфери.

Скорость выщелачивания бемита и диаспора в области температур до 175°C сильно зависит от температуры, тогда как выше 175°C зависимость слабая. Можно полагать, что в первом случае процесс протекает в кинетической (или промежуточной) области, а во втором — в диффузионной.

Для описания кинетики выщелачивания минералов алюминия из бокситовых руд при высоких температурах (в автоклавах) некоторые исследователи использовали уравнение

$$dC/dt = KS(C_H - C), \quad (5.28)$$

где S — площадь поверхности растворяющегося твердого тела; C — концентрация алюминия (или Al_2O_3) в объеме раствора к моменту времени t ; C_H — концентрация, отвечающая состоянию равновесия (или концентрация «насыщения»); K — константа скорости (при диффузионном ограничении процесса $K=D/\delta$).

Уравнение (5.28), выведенное для случая простого растворения, учитывает лишь косвенно (по текущей концентрации C) влияние концентрации реагента ($NaOH$) на скорость растворения. Кроме того, концентрация насыщения C_H непостоянна, так как зависит от концентрации $NaOH$ ($C_H = K_C C_{NaOH}$). Однако во многих случаях уравнение (5.28) удовлетворительно описывает кинетику растворения¹. Оно использовано А. Н. Ляпуновым [14] для описания кинетики выщелачивания диаспоровых бокситов. Принимая величину поверхности диаспора постоянной (уменьшение поверхности вследствие растворения примерно компенсируется увеличением ее в результате диспергирования частиц боксита), автор получил после преобразований и интегрирования выражение

$$\varepsilon = (V/A)(C_H - a)(1 - 10^{-K_C S t^{2,3}}), \quad (5.29)$$

где ε — извлечение глинозема из руды в раствор (в долях единицы); V — объем раствора на единицу массы боксита; A — количество Al_2O_3 в единицу массы боксита; C_H — равновесная концентрация Al_2O_3 в растворе; a — концентрация Al_2O_3 в оборотном щелочном алюминатном растворе.

¹ Дерезякин В. А. Исследование процесса выщелачивания и декомпозиция при производстве глинозема по способу Байера: Канд. дис. Свердловск, 1960.

Выщелачивание закиси меди Cu_2O (минерал куприт) серной кислотой

Для извлечения меди из окисленных руд (содержащих простые и сложные окислы меди) большей частью применяют выщелачивание серной кислотой, иногда используют аммиачное выщелачивание.

Из распространенных окисных минералов меди (см. табл. 5.1) легко растворяются в серной кислоте тенорит, малахит и азурит — соединения двухвалентной меди. Значительно медленней растворяется куприт Cu_2O .

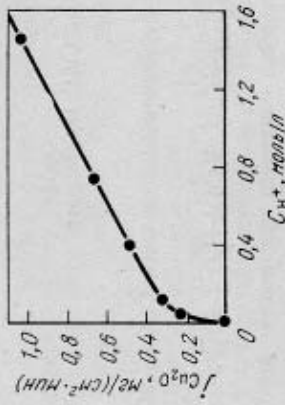
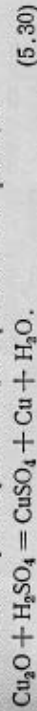


Рис. 5.6. Зависимость скорости растворения Cu_2O в серной кислоте при 31°C от концентрации ионов H^+ . Точки — экспериментальные, кривая рассчитана по уравнению (5.40)

Исследования показали, что при отсутствии кислорода или других окислителей растворение Cu_2O протекает по реакции



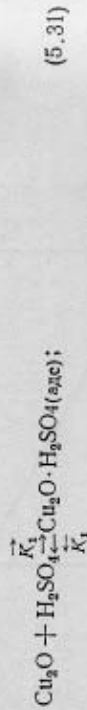
Извлечение только половины меди в раствор объясняется неустойчивостью иона Cu^+ в растворах (если он не связывается в прочный комплекс) и его диспропорционированием: $2Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu^0$.

Кинетику и механизм растворения куприта в серной кислоте исследовали Водсворс и Вадиа [15]. Образцами для изучения кинетики служили пластинки Cu_2O размером $1 \times 12 \times 25$ мм, полученные окислением медной ленты при 1000°C. Образцы помещали в коническую колбу, куда заливали 2 л H_2SO_4 . Раствор перемешивали мешалкой (до 800 об/мин), в ходе опыта от раствора отбирали пробы на анализ (общий объем отбора не превышал 2%). Опыт проводили без доступа кислорода (через раствор пропускали азот). Было установлено, что образующийся рыхлый слой тонкодисперсной меди не тормозит протекание процесса. Кинетику исследовали в интервале 17–50°C при варьировании концентраций кислоты от 0,1 до 1,37 моль/л. Для всех концентраций серной кислоты с использованием известных значений первой и второй констант диссоциации были рассчитаны концентрации H^+ , HSO_4^- и недиссоциированной H_2SO_4 .

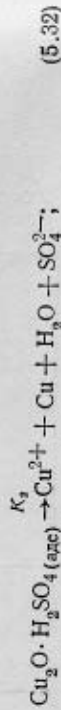
Кривые, выражающие зависимость скорости растворения от $[H^+]$, $[HSO_4^-]$ или $[H_2SO_4]$, по характеру идентичны. На всех кривых имеются два участка: начальный участок резкого увеличения скорости, затем наблюдается уменьшение крутизны и переход к участку с более пологой линейной зависимостью скорости от $[H^+]$ или $[HSO_4^-]$. Одна из кривых приведена на рис. 5.6.

Авторы работы [15] показали, что кривые зависимости скорости растворения куприта от концентрации H^+ можно объяснить, если принять механизм из трех стадий:

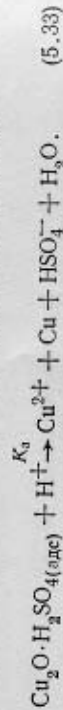
1) равновесная сорбция молекул H_2SO_4 на активных участках поверхности Cu_2O :



2) распад адсорбционного комплекса $Cu_2O \cdot H_2SO_4$:



3) распад того же комплекса при участии ионов H^+ :



Реакции (5.32) и (5.33) протекают параллельно, причем общая скорость растворения складывается из скоростей каждой из реакций.

Если θ — доля активных участков поверхности, покрытых H_2SO_4 , а $(1-\theta)$ — доля свободных участков, то адсорбционное равновесие (учитывая, что при равновесии скорость адсорбции и скорость десорбции равны) можно описать уравнением

$$\bar{K}_1(1-\theta)[H_2SO_4] = \bar{K}_1\theta. \quad (5.34)$$

Отсюда константа равновесия адсорбции

$$K_p = \bar{K}_1/\bar{K}_1 = \theta/(1-\theta)[H_2SO_4],$$

а доля покрытых участков

$$\theta = K_p[H_2SO_4]/(1+K_p[H_2SO_4]). \quad (5.35)$$

Скорость распада по реакции (5.32)

$$j_2 = K_3\theta. \quad (5.36)$$

Скорость реакции (5.33)

$$j_3 = K_4\theta[H^+]. \quad (5.37)$$

Суммарная скорость

$$j = j_2 + j_3 = K_3\theta + K_4\theta[H^+],$$

или $j = \theta(K_3 + K_4[H^+])$.

Решая совместно уравнения (5.35) и (5.38), получаем:

$$j = \frac{K_p[H_2SO_4]}{1+K_p[H_2SO_4]}(K_3+K_4[H^+]). \quad (5.39)$$

По экспериментальным данным для каждой из температур можно определить K_p — константу равновесия сорбции и K_3 и K_4 — константы скорости реакции распада. Для температуры 31°C получено [15]:

$$j = \frac{1,59 \cdot 10^6 [H_2SO_4]}{1 + 1,59 \cdot 10^6 [H_2SO_4]}(0,29 + 0,523 [H^+]). \quad (5.40)$$

Как видно из рис. 5.6, все экспериментальные точки лежат на кривой, рассчитанной по этому уравнению.

По значению константы равновесия адсорбции H_2SO_4 на куприте можно вычислить энергию Гиббса адсорбции: $\Delta G_{адс}^0 = -RT \ln K_p = -36,3$ кДж/моль.

По зависимости констант скоростей реакций распада от температуры определены энергии активации. Для стадии (5.32) $E_2 = -43,1$ кДж/моль, для стадии (5.33) $E_3 = 41,5$ кДж/моль.

Полное растворение Cu_2O в разбавленной серной кислоте возможно только в присутствии окислителя в растворе — кислорода или ионов Fe^{3+} . Ионы трехвалентного железа быстро окисляют медь: $Cu + 2Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+}$.

Выщелачивание трехокси молибдена растворами аммиака из молибденовых огарков

Распространенный способ переработки молибденовых огарков (продуктов окислительного обжига молибденовых концентратов) на чистую трехокись молибдена заключается в выщелачивании огарка раствором аммиака, очистке растворов от примесей и выделения молибдена из растворов в виде парамолибдата аммония [16].

В работе [17] исследована кинетика выщелачивания молибдена из огарков следующего состава, %: MoO_3 72,4; MoS_2 1,15; MoO_2 0,35; $CuMoO_4$ 0,24; SiO_2 9,7; остальное — примеси Fe_2O_3 , $CaSO_4$, $MgSO_4$, $(Na, K)_2SO_4$ и др.

Около 94% молибдена представлено выщелачиваемыми в растворе аммиака формами, причем 99,8% из них приходится на долю MoO_3 . В связи с этим при изучении кинетики выщелачивания понимали, что молибден извлекается в раствор по суммарной реакции



Основная масса частиц огарка (~70%) имела размеры от 0,063 до 0,12 мм, удельная поверхность материала 50 dm^2/g .

Методика исследования заключалась в перемешивании навески огарка с раствором аммиака, взятым с избытком 1000% от теоретически необходимого, что обеспечивало постоянство концентрации NH_3 в течение опыта. Скорость мешалки, равная 800 об/мин, обеспечивала исключение внешнедиффузионного торможения. По ходу опыта отбирали пробы раствора для определения концентрации молибдена, общее количество отбираемой жидкости не превышало 5%.

В общем виде скорость растворения MoO_3 можно описать уравнением

$$d(1-\alpha)/d\tau = -K' S C_{\text{NH}_3}^n \quad (5.42)$$

где α и $(1-\alpha)$ — соответственно доля молибдена, перешедшего в раствор и оставшегося в твердой фазе; S — поверхность твердой фазы, изменяющаяся во времени; C_{NH_3} — концентрация аммиака; n — порядок реакции по концентрации аммиака; K' — константа скорости реакции.

В уравнение (5.42) не входит концентрация ионов MoO_4^{2-} в растворе, так как экспериментально доказано, что в пределах концентрации молибдена 0—120 г/л реакция имеет нулевой порядок по молибдену (т. е. скорость растворения не зависит от концентрации молибдена в растворе). Для учета изменения поверхности во времени было принято, что в процессе выщелачивания поверхность изменяется пропорционально доле молибдена в твердой фазе в степени β [$S = S_0(1-\alpha)^\beta$]. В этом случае

$$d(1-\alpha)/d\tau = -K''(1-\alpha)^\beta C_{\text{NH}_3}^n \quad (5.43)$$

где $K'' = K'S_0$, S_0 — исходная удельная поверхность (50 $\text{дм}^2/\text{г}$).

Экспериментально установлено, что при различных температурах и концентрациях аммиака (постоянных в течение опыта) содержание молибдена в твердой фазе уменьшается во времени по экспоненциальному закону (рис. 5.7) [16]:

$$(1-\alpha) = e^{-K\tau} \quad (5.44)$$

или $\alpha = 1 - e^{-K\tau}$, где K — коэффициент, определяемый экспериментально как тангенс угла наклона прямой в координатах $\ln(1-\alpha) - \tau$; величина его зависит от температуры, концентрации аммиака и удельной поверхности материала.

После логарифмирования и дифференцирования уравнения (5.44) получаем:

$$d(1-\alpha)/d\tau = -K(1-\alpha).$$

Сравнив это выражение с уравнением (5.43), видим, что $\beta = 1$. В интервале $C_{\text{NH}_3} = 20-80$ г/л, который соответствует реальному изменению концентраций аммиака в производственном процессе, величина K линейно зависит от C_{NH_3} : $K = k(A + C_{\text{NH}_3})$, где A — постоянная величина, равная 24,62 г/дм³; k — коэффициент, зависящий от температуры и удельной поверхности.

Зависимость константы скорости K от температуры описывается уравнением Аррениуса (рис. 5.8): $\ln K = -9600/T + \text{const}$, откуда энергия активации $E = R \cdot 9600 = 79800$ Дж/моль, что отвечает протеканию выщелачивания в кинетической области.

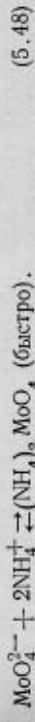
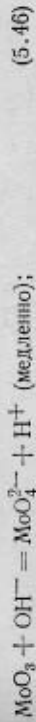
На основании установленных закономерностей и с учетом того, что величина K прямо пропорциональна удельной поверхности материала, выведено обобщенное уравнение кинетики процесса:

$$d(1-\alpha)/d\tau = -K(1-\alpha) = -k_0 S_0 (A + C_{\text{NH}_3}) e^{-E/(RT)} (1-\alpha), \quad (5.45)$$

где k_0 — постоянная величина, равная 10^{10} $\text{дм}^3/\text{мин}$; S_0 — исходная удельная поверхность, $\text{дм}^2/\text{г}$.

При $C_{\text{NH}_3} = 80$ г/л, $S_0 = 50$ $\text{дм}^2/\text{г}$ и температурах 20 и 50 °С K имеет значения соответственно 0,349 и 7,4 мин^{-1} .

Реакция (5.41), по всей вероятности, протекает через следующие стадии:



Лимитирующей является реакция (5.46).

При интенсивном перемешивании полное выщелачивание молибдена из огарков растворами аммиака (80 г/л) достигается за 10—12 мин при 20 °С и за 2—3 мин при 50 °С. Практически в производственных условиях продолжительность выщелачивания равна

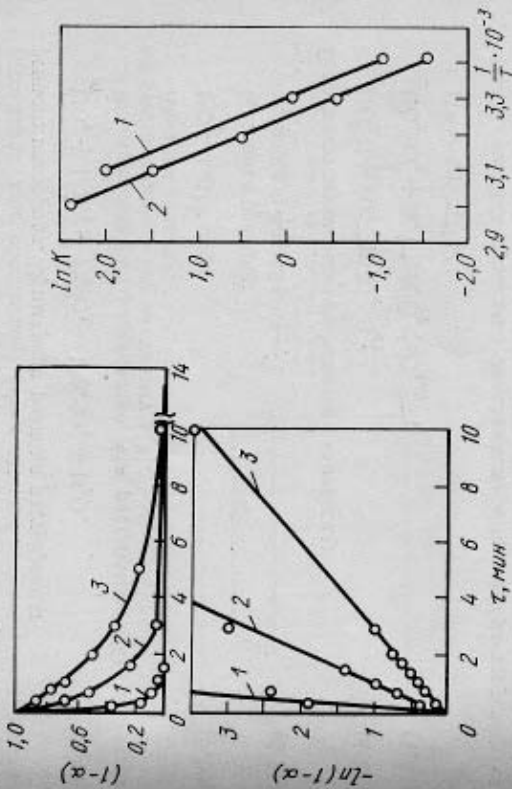


Рис. 5.7. Кинетические кривые выщелачивания молибденового огарка раствором аммиака ($C_{\text{NH}_3} = 80$ г/л) при 1, 2, 3: 1 — 20; 2 — 30; 3 — 50

Рис. 5.8. Зависимость константы скорости растворения молибденового огарка от температуры в координатах Аррениуса: 1 — $C_{\text{NH}_3} = 80$ г/л; 2 — $C_{\text{NH}_3} = 40$ г/л

60—120 мин, что объясняется главным образом схватыванием (комкованием) материала при быстрой загрузке огарка в аммиачный раствор, обусловленным значительным местным разогревом (температура растворения MoO_3 в растворе NH_3 равна 160 кДж/моль). При образовании конгломератов скорость растворения определяется скоростью диффузии растворителя через поры конгломерата.

Выщелачивание окислов урана из урановых руд

Растворение минералов урана — уранинита UO_2 и урановой смолки U_2O_5 возможно лишь в присутствии окисляющих агентов. Урановые руды обычно бедные, они содержат примерно 0,1—0,5% U_2O_5 . Выщелачивание ведут серной кислотой или растворами соды. В качестве окислителей используют кислород, MnO_2 (пирролюзит), хлорат натрия ($NaClO_3$) и др.

Сернокислотное выщелачивание урановых руд широко распространено в промышленной практике. Однако кислотное выщелачивание невыгодно применять к рудам, которые содержат большое количество карбонатов (кальцита, сидерита, родохрозита, доломита, магнезита), что сильно повышает расход кислоты. В этом случае используют выщелачивание растворами соды.

Поскольку закономерности окислительного выщелачивания U_3O_8 и UO_2 одинаковы, ниже рассмотрены только реакции растворения UO_2 .

Выщелачивание растворами H_2SO_4 . При использовании в качестве окислителя кислорода выщелачивание окислов урана ведут в автоклавах для обеспечения более высокой концентрации растворенного кислорода. Суммарная реакция растворения:



Экспериментально установлено, что растворение UO_2 протекает по электрохимическому механизму [13].

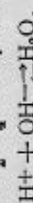
Анодная реакция:



Катодная реакция:



В растворе затем устанавливаются равновесия:



На рис. 5.9 приведена зависимость скорости растворения от концентрации серной кислоты [18]. Характер кривых типичен для случая растворения во внешнедиффузионном режиме при участии двух реагентов (см. § 4.5).

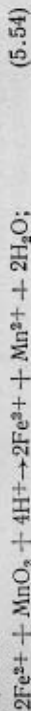
До критических точек (наклонные участки) скорость растворения лимитируется диффузионным подводом кислоты к поверхности минерала, а при более высоких концентрациях H_2SO_4 (выше 0,005 моль/л) — диффузионным подводом кислорода к поверхности.

Для данного случая в критической точке, когда $C_{O_2} = 0$ и $C_{H_2SO_4, пов} = 0$:

$$C_{H_2SO_4} / C_{O_2} = (2D_{O_2} / D_{H_2SO_4}) (\delta_{H_2SO_4} / \delta_{O_2}) (s / s_a).$$

Если в качестве окислителей используют MnO_2 или $NaClO_3$, эффективность их действия повышается в присутствии ионов железа.

Механизм окисления в этом случае можно представить следующими реакциями:



Расход окислителя (MnO_2 или $NaClO_3$) зависит от отношения концентраций ионов Fe^{3+} : Fe^{2+} в исходном растворе. Обычно это отношение поддерживают равным или большим единицы. Поэтому

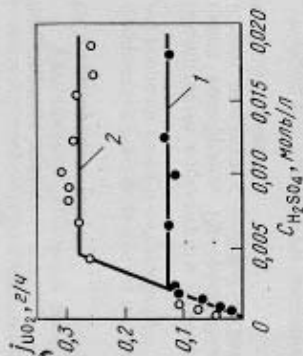


Рис. 5.9. Зависимость скорости растворения UO_2 от концентрации серной кислоты при различных давлениях кислорода и температуре 100 °С:
1 — $P_{O_2} = 0,68$ МПа; 2 — $P_{O_2} = 0,34$ МПа

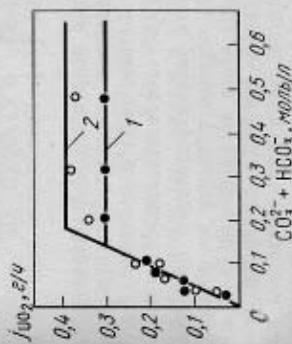
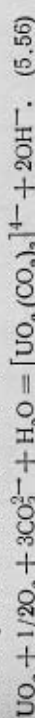


Рис. 5.10. Зависимость скорости растворения UO_2 от концентрации смеси $Na_2CO_3 + NaHCO_3$ при различных давлениях кислорода и температуре 100 °С:
1 — $P_{O_2} = 0,17$ МПа; 2 — $P_{O_2} = 0,34$ МПа

необходимое количество окислителя можно контролировать потенциометрически по величине окислительно-восстановительного потенциала, зависящего в основном от отношения концентраций Fe^{3+} : Fe^{2+} .

Выщелачивание растворами соды. Выщелачивание UO_2 растворами соды в присутствии окислителя (обычно кислорода) основано на образовании прочного карбонатного комплекса $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ (константа устойчивости $K \approx 2 \cdot 10^{18}$):



Как видно из реакции (5.56), в процессе растворения накапливается щелочь, что может привести к осаждению диурата натрия. Для нейтрализации щелочи выщелачивание ведут смесью соды с бикарбонатом натрия: $HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$.

Зависимость скорости растворения от концентрации смеси соды и карбоната натрия показана на рис. 5.10.

Выше критической концентрации реагентов (равной 0,2 моль/л) скорость растворения лимитируется подводом кислорода к реакционной поверхности и пропорциональна давлению кислорода (или его концентрации в растворе). Однако при интенсивном перемешивании возможен переход в кинетическую область. В этом случае скорость растворения пропорциональна концентрации кислорода в степени $1/2$

$$[19]: j = K C_{O_2}^{1/2}$$

Энергия активации процесса в этом случае равна 50,2 кДж/моль. Помимо кислорода, окислителями могут служить перекись водорода, перманганат калия.

Установлено, что ионы меди каталитически ускоряют окисление UO_2 кислородом [20].

Выщелачивание вольфрама из шеллита $CaWO_4$ растворами соды в автоклавах

Шеллитовые концентраты — основное сырье для производства трехокиси вольфрама. Распространенный промышленный способ разложения шеллита с переводом вольфрама в раствор основан на об-
мешной реакции



Этот процесс впервые предложен в СССР В. С. Сырокожским и разработан И. Н. Масленицким [21]. Разложение ведут в автоклавах при 200—225 °С.

Константа равновесия реакции возрастает с температурой, однако даже при 225—250 °С ее значения невелики. Так, при 225 °С и расходах соды 1 и 2 моля на 1 моль $CaWO_4$ значения K_C ($K_C = [WO_4^{2-}][CO_3^{2-}]$) равны 1,49 и 0,99 соответственно.

Кинетика гетерогенной реакции рассматриваемого типа включает ряд последовательных стадий: перенос реагента из объема раствора к поверхности твердой фазы через пограничный слой жидкости, диффузию реагента через слой твердого продукта реакции (слой $CaCO_3$ на частицах шеллита), химическую реакцию на поверхности минерала и перенос продукта в объем раствора. При интенсивном перемешивании пульпы внешнедиффузионное сопротивление обычно не лимитирует массопередачу. В этом случае скорость процесса определяется либо диффузией через слой твердого продукта, либо скоростью химической реакции.

В общем виде уравнение скорости обратной реакции взаимод-
действия шеллита с содой (малая величина константы равновесия) можно получить как частный случай выражения (4.12):

$$i = \left(C_0 - \frac{C_0'}{K_C} \right) \left(\frac{\delta}{D_1} + \frac{1}{K_1} + \frac{\delta}{D_2} + \frac{1}{K_C} \right). \quad (5.58)$$

где C_0 — концентрация Na_2CO_3 в объеме раствора; C_0' — концентрация Na_2WO_4 в объеме раствора; δ — толщина слоя $CaCO_3$ на частице шеллита; D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии Na_2CO_3 и Na_2WO_4 через слой $CaCO_3$.

Исследования кинетики взаимодействия шеллита (в форме пластинок с известной поверхностью, а также крупнозернистого порошка) с растворами соды в интервале 150—250 °С показали, что пленка карбоната кальция пористые и до толщины 0,1—0,13 мм не вынужают на скорость процесса. Так, при 200 °С в течение первых 2 ч реакция протекала с постоянной скоростью $3,55 \cdot 10^{-8}$ моль/(см²·с), причём толщина пленки достигала 0,11 мм [22]. Пористость пленки объясняется тем, что отношение молярных объемов $V_{CaCO_3}/V_{CaWO_4} \approx 0,77$.

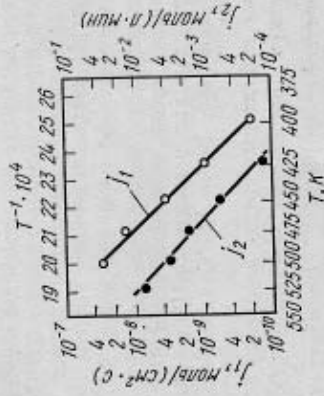


Рис. 5.11. Зависимость скорости реакции взаимодействия шеллита с растворами соды от температуры T :

j_1 — скорость растворения пластинок шеллита; j_2 — скорость растворения порошка шеллита (0,125—0,15 мм)

Отсутствие существенного внутридиффузионного торможения подтверждается высоким значением энергии активации, равным 75—92 кДж/моль, определенным из температурной зависимости скорости растворения (рис. 5.11). Из этого следует, что процесс протекает в кинетическом режиме и описывается уравнением:

$$i = K (C_0 - C_0'/K_C). \quad (5.59)$$

В первом приближении скорость реакции обратно пропорциональна отношению молярных концентраций Na_2WO_4 и Na_2CO_3 в растворе. Падение скорости реакции с возрастанием отношения $C_{Na_2WO_4}/C_{Na_2CO_3}$ обуславливает необходимость применения значительного избытка соды для обеспечения полного разложения шеллита. Практически используют 2,5—2,7 моля Na_2CO_3 на 1 моль шеллита.

Следует учитывать, что процесс протекает в кинетической области лишь при интенсивном перемешивании. В случае недостаточной скорости перемешивания раствора относительно твердых частиц (что наблюдается в горизонтальных вращающихся автоклавах) реализуется промежуточный режим: скорость процесса определяется и скоростью подвода реагента к поверхности, и скоростью химического взаимодействия.

§ 5.3. Кинетика и механизм выщелачивания сульфидов в присутствии кислорода

Общие положения

Выщелачивание сульфидов в присутствии кислорода как окислителя используются для извлечения меди, цинка, никели и кобальта в кислые или щелочные растворы из сульфидных концентратов и штейнов. Возможно применение окислительного выщелачивания для извлечения свинца и молибдена из сульфидных концентратов.

При отсутствии кислорода все сульфиды железа и цветных металлов практически нерастворимы в воде до 300 °С, однако в присутствии кислорода металлы переходят в раствор. В зависимости от температуры и pH раствора реакция выщелачивания протекает с образованием элементарной серы или ионов SO_4^{2-} .

Если процесс ведут при температуре до 120 °С (точка плавления серы) и в кислой среде, окисление ионов S^{2-} идет только до элементарной серы, так как реакция $S + 1/2 O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ ниже 120 °С протекает медленно. Выше 120 °С преимущественно образуются сульфат-ионы.

В нейтральных и щелочных средах окисление S^{2-} протекает до SO_3^{2-} через промежуточные степени окисления: $S_2O_2^{2-}$ (тиосульфит-ион) $\rightarrow S_2O_3^{2-}$ (тиосульфат-ион) $\rightarrow S_2O_4^{2-}$ (дитионит-ион) $\rightarrow S_2O_5^{2-}$ (пиросульфит-ион) $\rightarrow S_2O_6^{2-}$ (дитионат-ион) $\rightarrow S_2O_7^{2-}$ (пиросульфат-ион) $\rightarrow SO_4^{2-}$.

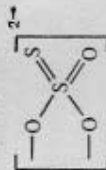
Гетерогенный процесс выщелачивания сульфида с участием кислорода включает следующие стадии: растворение (адсорбцию) кислорода в водной фазе; диффузию растворенного кислорода через внешедиффузионном, внутреннем диффузионном или кинетическом разуются) к реагирующей поверхности; химическое взаимодействие сульфида с кислородом на поверхности твердого тела; обратную диффузию продуктов реакции в объем раствора.

Общие закономерности и признаки протекания процесса во внешедиффузионном, внутреннем диффузионном или кинетическом режимах рассмотрены в гл. 4. Остановимся лишь на особенностях химической стадии выщелачивания сульфида с участием кислорода.

Химическая стадия — сложный процесс, включающий: 1) адсорбцию молекул кислорода на реагирующей поверхности; 2) образование активного комплекса; 3) распад комплекса с образованием конечных продуктов.

Известно, что сульфиды цветных и редких металлов обладают полупроводниковыми свойствами, на поверхности их имеются активные центры. Молекулы кислорода, которые являются сильными акцепторами электронов, хемосорбируются на активных участках поверхности сульфида.

Установлено, что силы связи между хемосорбированным кислородом на поверхности сульфида того же порядка, что связи S—O в тиосульфат-ионе



168

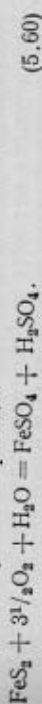
В результате хемосорбции одной или двух молекул кислорода с последующей структурной перегруппировкой (иногда с участием молекулы воды или OH-ионов) образуется активный комплекс. О составе и структуре последнего высказываются лишь предположения, поэтому условно его изображают в виде $[MeS \cdots nO_2]_{act}$ ($n=1$ или 2).

Окислительное выщелачивание сульфидов проводят в автоклавах при определенном парциальном давлении кислорода (большая часть в автоклаве вводит воздух, иногда кислород) и температурах выше 100 °С. Перемешивающие устройства должны обеспечивать хорошее диспергирование газа в жидкой фазе.

Обзор работ по изучению выщелачивания всех важнейших сульфидов содержится в публикации [23].

Окислительное выщелачивание пирита

В рудах и концентратах цветных и редких металлов часто содержится пирит FeS_2 . В водной пупле при 130—200 °С кислород взаимодействует с пиритом по реакции



Таким образом, в результате окисления пирита образуется серная кислота, которая в ряде случаев обеспечивает выщелачивание других ценных минералов (например, окислов урана из урановой руды). При избытке кислорода наряду с $FeSO_4$ образуется $Fe_2(SO_4)_3$. Последний в кислых растворах является сильным окислительным реагентом.

При низких температурах (100—130 °С) в умереннокислых средах (pH=0,5÷1) реакция протекает преимущественно с образованием элементарной серы и сульфата железа:



Однако и при низких температурах частично протекает реакция (5.60), причем в тем большей степени, чем выше pH раствора.

Скорость окисления пирита по реакции (5.61) имеет первый порядок по давлению кислорода, не зависит от концентрации ионов Fe^{2+} , H^+ и SO_4^{2-} и описывается уравнением [24]

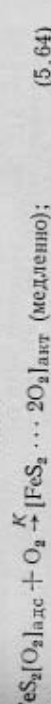
$$dG_{FeS_2}/dt = KSpO_2 \quad (5.62)$$

где G_{FeS_2} — количество растворившегося пирита, моль; S — поверхность пирита.

Величина константы скорости в этом уравнении определяется выражением $K=0,125 \exp(-55650/RT)$, моль/(см²·ат·мин).

Кинетические данные можно объяснить, если представить протекание реакции (5.61) через следующие стадии [24]:

- 1) хемосорбция молекулы кислорода на активных участках поверхности $FeS_2 + O_2 \rightarrow FeS_2 [O_2]_{ads}$ (быстро); (5.63)
- 2) адсорбция второй молекулы на уже покрытых участках и образование активного комплекса:



- 3) распад комплекса с образованием конечных продуктов: $[FeS_2 \cdots 2O_2]_{act} \rightarrow FeSO_4 + S$ (быстро). (5.65)

169

дается одинаковой концентрацией меди по сечению частиц (концентрация меди определяли с помощью рентгеновского микроанализатора) [5]. Из этого следует, что первая стадия реакции происходит во всем объеме частицы, тогда как вторая — преимущественно на ее поверхности.

Высокая скорость диффузии ионов меди через халькозин и ковеллин объясняется структурными особенностями и дефектами в решетках соединений. Так, халькозин имеет широкую область гомогенности. Его формула в общем виде Cu_xS_{2-x} , где x изменяется от нуля до 0,22. Кроме того, при температуре около 93 °C протекает с высокой скоростью и изменением объема перитектонная реакция с образованием дюрлита. Ковеллин претерпевает полиморфное превращение при 120 °C.

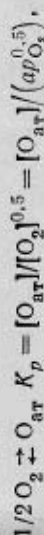
Как показано в ряде исследований, общая скорость растворения меди при выщелачивании халькозина прямо пропорциональна концентрации серной кислоты и $P_{O_2}^{0.5}$. Кажущаяся энергия активации процесса $E=42 \div 50$ кДж/моль. Следовательно, выщелачивание протекает в кинетической области, а элементарная стадия не образует плотных пленок, затрудняющих диффузию кислорода в реакционной поверхности.

В результате обработки экспериментальных данных по скорости растворения компактных образцов Cu_2S (белый штейн) Г. Н. Добрых и Е. В. Майорова [27] вывели следующее общее уравнение скорости растворения халькозина:

$$i_{Cu} = K_{Cu}^* (1,25 + 6,22 C_{H_2SO_4})^{0.5} P_{O_2} \exp(-5745/T), \quad (5.68)$$

где i_{Cu} — удельная скорость растворения, моль/(м²·ч); K_{Cu}^* — абсолютная суммарная константа скорости, л/(м²·ч·ат^{0.5}); $C_{H_2SO_4}$ — концентрация H_2SO_4 , моль/л; P_{O_2} — давление кислорода, ат.

Значение кажущейся энергии активации $E=47,75$ кДж/моль. Порядок реакции по давлению кислорода, равный 0,5, позволяет сделать заключение о том, что в лимитирующей стадии кислород участвует в атомарной форме. Действительно, для реакции диссоциации

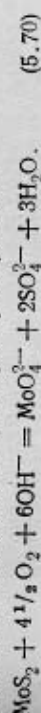


отсюда $[O_{ar}] = K' p_{O_2}^{0.5}$.

Окисление молибдена

Молибденит MoS_2 — основной рудный минерал молибдена. Стандартные молибденитовые концентраты содержат 48—50 % Мо. Наряду со стандартными концентратами в результате обогащения руд получают бедные концентраты — промпродукты, содержащие 5—20 % Мо, которые поступают на гидрометаллургическую переработку. Для промпродуктов представляется интерес окислительное выщелачивание в щелочных средах с получением растворов молибдата натрия [16, 23].

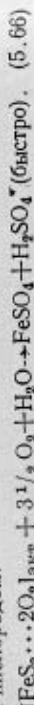
MoS_2 окисляется кислородом при 120—150 °C в щелочной среде (KOH, NaOH, Na_2CO_3 , NH_4OH) по суммарной реакции



171

Контролирующей является стадия (5.64), что объясняет первый порядок реакции по давлению кислорода.

По всей вероятности, при температурах выше 130 °C распад комплекса сопровождается одновременным быстрым окислением серы кислородом:

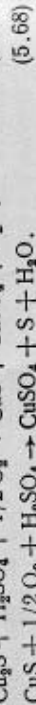
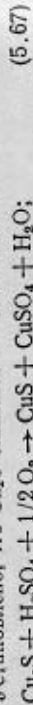


Окислительное выщелачивание халькозина Cu_2S

В рудах и рудных концентратах медь большей частью содержится в виде халькопирита $CuFeS_2$, реже борнита Cu_5FeS_4 . Однако в некоторых полупродуктах пирометаллургии меди и никеля присутствует полусернистая медь Cu_2S . Так, Cu_2S — основной компонент штейнов, файштейнов, белого штейна. В подчиненных количествах Cu_2S встречается и в концентратах.

Данные различных исследователей о стадиях процесса окисления Cu_2S кислородом в кислой среде сильно расходятся, что объясняется различиями в методике экспериментов: одни авторы изучали процесс на крупных кусках (которые лишь в малой степени расходувались), а другие — на мелкозернистом материале. В последнем случае получена более правильная картина протекания процесса [25, 26].

Установлено, что Cu_2S окисляется в две стадии:



Первая стадия (5.67) протекает быстро, вторая (5.68) — медленно. Это иллюстрирует рис. 5.12. Начальные ветви кривых соответствуют быстрому протеканию первой стадии (10—15 мин), полные, близкие к линейным участки (до 8 ч) — второй, медленной стадии. Таким образом, в конечном итоге вся сульфидная сера, содержащаяся в Cu_2S , переходит в элементарную серу.

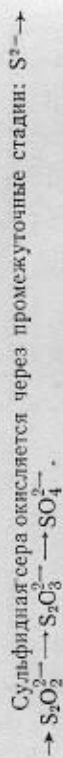
Согласно приведенной выше схеме, в ходе окислительного выщелачивания происходят структурные превращения с переходом решетки Cu_2S в решетку CuS — ковеллина. При этом в твердом теле протекают три процесса: 1) удаление ионов меди из решетки Cu_2S ; 2) передача электронов от твердого тела к акцептору электронов — кислороду; 3) перегруппировка атомов меди и серы с образованием решетки CuS .

Поскольку движение электронов происходит быстро, скорость реакции может определяться диффузией ионов меди в твердой фазе.

Установлено, что частицы халькозина размером 0,1—0,15 мм можно превратить в CuS за ~30 мин при 90—100 °C. Следовательно, скорость диффузии ионов меди должна быть очень велика, что подтверж-



Рис. 5.12. Скорость извлечения меди из мелкозернистого (<0,044 мм) белого штейна (Cu_2S) при окислительном выщелачивании в серной кислоте при 110 °C (по С. И. Соболю с сотр. [26]): 1 — содержание Cu в растворе; 2 — содержание H_2SO_4 в растворе

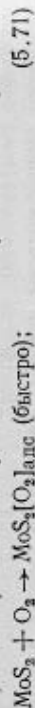


Ион $S_2O_3^{2-}$ действительно обнаруживается в растворе; концентрация его убывает во времени.

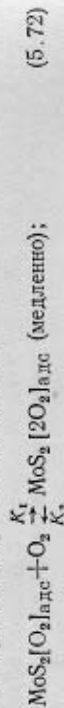
Кинетику выщелачивания MoS_2 в растворе КОН изучали Дрейшер, Водворс и Фэссел по методу вращающегося диска (образцы прессовали в таблетки) [28]. Скорость реакции не зависела от скорости вращения диска в интервале 500—1000 об/мин. В этих условиях процесс протекает в кинетической области (контролирующая стадия — химическое взаимодействие).

На основе установленных кинетических закономерностей предложен механизм окисления, включающий следующие стадии:

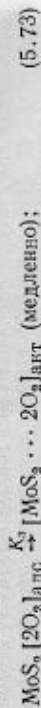
1) хемосорбцию молекулы O_2 на активных участках поверхности:



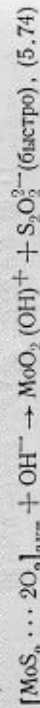
2) сорбцию второй молекулы O_2 :



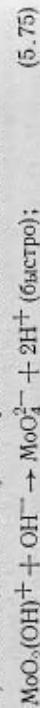
3) образование активного комплекса:



4) взаимодействие активного комплекса с OH^- :



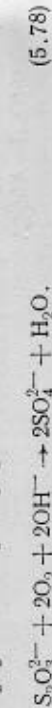
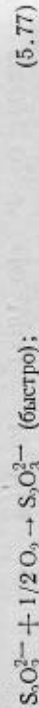
5) взаимодействие промежуточного оксоаниона с OH^- :



6) взаимодействие ионов H^+ и OH^- :



7) окисление в растворе иона $S_2O_3^{2-}$ до $S_2O_8^{2-}$ и затем до SO_4^{2-} :



Если долю всех активных участков, покрытых двумя молекулами кислорода, т. е. $MoS_2[2O_2]_{адс}$, обозначить θ , то в условиях равновесия скорости образования и исчезновения этих участков равны.

Скорость образования покрытых участков пропорциональна свободной поверхности $(1-\theta)$ и концентрации кислорода:

$$(d\theta/dt)_{обр} = K_1(1-\theta)[O_2]. \quad (5.79)$$

Скорость исчезновения участков складывается из скорости десорбции кислорода вследствие обратимости реакции (5.72) и скорости образования активного комплекса по реакции (5.73):

$(d\theta/dt)_{исч} = K_2\theta + K_3\theta$ [активный комплекс быстро разлагается по реакции (5.74), поэтому реакция (5.73) необратима].

При равновесии $K_1(1-\theta)[O_2] = K_2\theta + K_3\theta = 0$, откуда

$$\theta = \left(\frac{K_1}{K_2 + K_3} [O_2] \right) / \left(1 + \frac{K_1}{K_2 + K_3} [O_2] \right). \quad (5.80)$$

Скорость реакции окисления MoS_2 контролировалась по возрастанию концентрации MoO_4^{2-} в растворе.

Скорость реакции определяется скоростью образования активного комплекса по реакции (5.73): $dC_{MoO_4^{2-}}/dt = K_3\theta$.

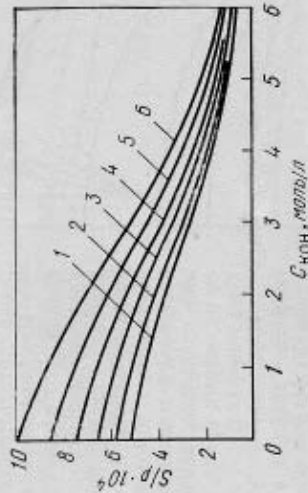


Рис. 5.13. Зависимость растворимости кислорода от концентрации КОН (S — растворимость кислорода, моль/л; P — давление кислорода, МПа) при температуре, °С:

1 — 100; 2 — 112; 3 — 125; 4 — 140; 5 — 156; 6 — 175

Подставив θ из уравнения (5.80), получаем:

$$\frac{dC_{MoO_4^{2-}}}{dt} = \left(\frac{K_1}{K_2 + K_3} [O_2] \right) / \left(1 + \frac{K_1}{K_2 + K_3} [O_2] \right). \quad (5.81)$$

Обозначим $K_1/(K_2 + K_3) \equiv B$, тогда

$$dC_{MoO_4^{2-}}/dt = K_3 B [O_2] / (1 + B [O_2]). \quad (5.82)$$

Можно принять, что при интенсивном перемешивании и дисперировании кислорода раствор насыщен им, причем растворимость кислорода зависит от давления, температуры и концентрации едкого кали в растворе.

Пользуясь данными рис. 5.13, можно выразить концентрацию кислорода через давление и ввести в уравнение (5.82) P_{O_2} вместо $[O_2]$.

Уравнение (5.82) удовлетворительно описывает кривые зависимости скорости реакции от давления кислорода (рис. 5.14). Горизонтальные участки кривых (скорость реакции мало зависит от давления кислорода) отвечают полному покрытию активных участков поверхности кислородом, т. е. $\theta \approx 1$. В этом случае скорость реакции

равна K_3 , т. е. определяется скоростью образования активных комплексов по реакции (5.73).

Для каждой температуры по горизонтальным участкам кривых рис. 5.14 можно найти значения K_3 . Зная K_3 , по экспериментальным точкам каждой изотермы можно определить значения констант K_1 , а затем значения констант K_1 и K_2 по уравнению $V = K_1/(K_2 + K_3)$. Рассчитанные по экспериментально изученной зависимости K_3 и K_1 от температуры энергии активации комплекса [реакция (5.73)] и сорбции кислорода [реакция (5.72)] равны 27,6 и 49,5 кДж/моль соответственно.

Приближенная оценка показала, что площадь активных участков поверхности, покрываемых кислородом, равна лишь ~0,26% от общей поверхности, т. е. молибденит относительно малоактивен, реакция преимущественно протекает на острых краях, ребрах частиц минерала.

Интересна зависимость скорости реакции от концентрации КОН при высоких давлениях кислорода (рис. 5.15). При концентрации КОН в растворе 0—1 моль/л растворимость кислорода высокая, доля активных участков, покрытых кислородом, $\theta \approx 1$, и поэтому при низкой концентрации КОН скорость лимитируется не реакцией (5.73), а одной из последующих реакций, протекающих с участием ионов OH^- . В этих условиях скорость реакции прямо пропорциональна концентрации OH^- . Однако дальнейшее повышение концентрации ионов OH^- сопровождается уменьшением растворимости кислорода и доли участков, покрытых кислородом. Вследствие этого по мере увеличения концентрации КОН (выше 1 моль/л) скорость процесса линейно уменьшается и определяется скоростью образования покрытых кислородом участков.

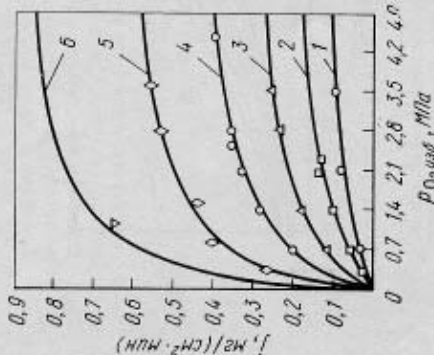


Рис. 5.14. Зависимость скорости окисления молибденита j от давления кислорода P_{O_2} изб. Концентрация КОН 2,6 моль/л, скорость перемешивания 750 об/мин (кривые 1—6 — расчетные, обозначения см. на рис. 5.13; точки — экспериментальные)

Каталитическое действие ионов меди при окислении сульфидов кислородом [23]

Реакое ускорение процесса в присутствии ионов Cu^{2+} установлено при изучении выщелачивания сульфидов ZnS , CdS , MoS_2 и др. Вообще известно, что соединения меди катализируют окислительные процессы с участием кислорода и хлора. Так, добавки 0,5 г/л CuSO_4 при окислении ZnS в кислой среде при $P_{\text{O}_2} = 0,7$ МПа и $t = 150^\circ\text{C}$ увеличивают скорость выщелачивания шихты примерно от 0,03 до 0,13 моль $\text{Zn}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, т. е. в 4,3 раза. Для MoS_2 в щелочном растворе до-

бавки 1 г/л Cu^{2+} при 140°C и $P_{\text{O}_2} = 0,9$ МПа повышают скорость выщелачивания от $0,15 \cdot 10^{-3}$ до $0,6 \cdot 10^{-3}$ моль $\text{Mo}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, т. е. в 4 раза. Добавки меди позволяют проводить выщелачивание при более низких температурах и давлениях.

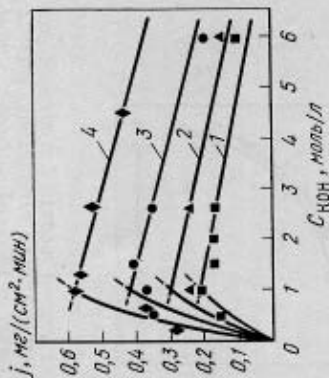
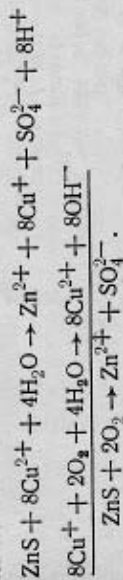


Рис. 5.15. Зависимость скорости окисления молибденита j кислородом от концентрации КОН (P_{O_2} изб. = 2,8 МПа, скорость перемешивания 750 об/мин): 1 — 112°C ; 2 — 125°C ; 3 — 140°C ; 4 — 156°C

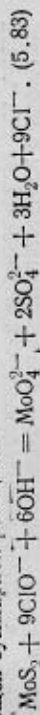
Механизм каталитического действия меди изучен недостаточно. По всей вероятности, катализ основан на электронных переходах $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$. Так, окисление ZnS в присутствии меди может протекать по схеме:



§ 5.4. Выщелачивание сульфидов растворами гипохлорита натрия

Гипохлорит натрия NaClO , обладающий высоким окислительным потенциалом, окисляет в щелочных средах все сульфидные минералы. В зависимости от концентрации гипохлорита в результате реакции сульфида с NaClO образуются элементарная сера или сульфат-ионы. Наиболее изучено выщелачивание молибденита MoS_2 растворами гипохлорита натрия, так как это представляет интерес для извлечения молибдена из руд и бедных промпродуктов.

Окисление молибденита гипохлоритом натрия описывается следующей суммарной реакцией:



Изменение энергии Гиббса реакции велико ($\Delta G_{298}^\circ = -1400$ кДж/моль), и, следовательно, эта гетерогенная реакция практически необратима.

Кинетику окисления молибденита гипохлоритом натрия исследовали Хр. Йорданов и А. Н. Зеликман [29] на плотных цилиндрических образцах молибденита, полученных прессованием под давлением 1,2 ГПа/см³ порошка чистого минерала. Опыты проводили в интервале температур 20—80°C, концентрации раствора гипохлорита 15—

60 г/л при интенсивном перемешивании мешалкой (300—600 об/мин). Контролировали нарастание во времени концентрации молибдена в растворе и убыль гипохлорита. Было установлено, что молибден окисляется с постоянной скоростью, возрастающей с повышением температуры (рис. 5.16). Энергия активации процесса $E=22$ кДж/моль. Скорость реакции линейно возрастает с увеличением концентрации гипохлорита натрия и мало зависит от концентрации свободной щелочи в растворе. Расход гипохлорита при окислении молибдена приблизительно соответствует теоретически необходимому по написанной выше реакции (5.83). Окисление молибдена протекает через стадию образования иона гипосульфата $S_2O_3^{2-}$, концентрация которого во времени проходит через максимум и к концу реакции снижается до нуля.

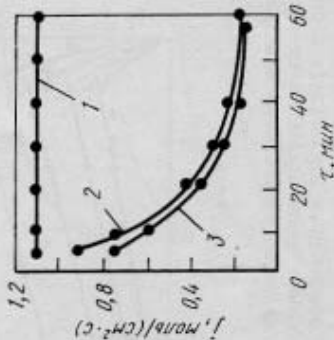


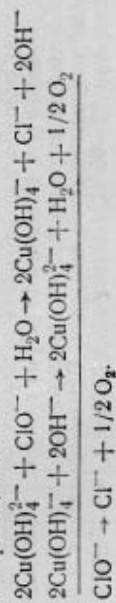
Рис. 5.16. Изменение скорости окисления сульфидов железа гипохлоритом натрия во времени ($C_{NaClO} = 20$ г/л, $t = 20^\circ C$, скорость перемешивания 300 об/мин):
1 — MoS_2 ; 2 — $CuFeS_2$; 3 — FeS_2 .

При обработке результатов опытов с плотными образцами была вычислена средняя линейная скорость окисления молибдена при $20^\circ C$ — 0,00045 мм/мин.

Поскольку окисление гипохлоритом натрия представляет интерес преимущественно для бедных молибденитовых концентратов или руд, обычно содержащих сульфиды меди и железа, необходимо рассмотреть взаимодействие последних с гипохлоритом натрия. Эти сульфиды окисляются гипохлоритом в щелочном растворе с образованием гидроокисей. Вследствие этого скорость реакции уменьшается во времени (рис. 5.16) [30].

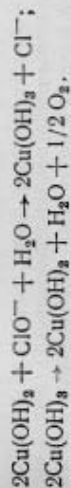
Известно, что в присутствии соединений меди, кобальта, железа, в частности гидроокисей этих элементов, гипохлорит натрия в щелочной среде каталитически разлагается в основном с выделением хлора по реакции $NaClO \rightarrow NaCl + 1/2 O_2$, тогда как реакция образования хлората $3NaClO \rightarrow 2NaCl + NaClO_3$ протекает лишь в незначительной степени (у хлората натрия окислительные свойства в щелочных растворах мало выражены). А. Ю. Прокопчик [31] установил, что каталитическое разложение гипохлорита в щелочных растворах в присутствии меди обусловлено образованием и разложением соединений трехвалентной меди — куприта, причём имеет место и гомогенный, и гетерогенный катализ.

Механизм гомогенного каталитического действия можно представить реакциями:



Обе реакции-стадии необратимы и в щелочной среде ведут к разложению гипохлорита с выделением кислорода.

Гетерогенное каталитическое разложение связано с образованием неустойчивых гидроокисей меди высшей валентности:



Скорость каталитического разложения гипохлорита в присутствии гидроокиси меди сравнительно медленная при $20^\circ C$, с ростом температуры она повышается и зависит от количества меди. При $80^\circ C$ каталитическое разложение гипохлорита протекает быстро, поэтому его расход значительно выше теоретически необходимого для окисления сульфидов, так как часть выделяющегося при разложении гипохлорита кислорода удаляется из раствора и не участвует в процессе окисления. Поэтому обработку концентратов растворами гипохлорита натрия целесообразно проводить при температурах не выше $40^\circ C$, когда каталитическое разложение гипохлорита протекает медленно и его расход близок к теоретически необходимому для окисления сульфидов.

Разложение растворами гипохлорита натрия в щелочных средах начали применительно к труднообогатимым молибденитовым рудам и медно-молибденовым продуктам [2, 7, 8]. Щелочные растворы гипохлорита для практических целей приготавливают пропусканием хлора через концентрированный раствор щелочи с последующим разбавлением раствора до нужной концентрации гипохлорита.

Преимущество применения гипохлорита натрия для выщелачивания молибдена из бедных сульфидных концентратов и руд — высокая избирательность реагента в отношении окисления молибденита и достижение полного извлечения молибдена в раствор при низких температурах обработки ($20-40^\circ C$).

§ 5.5. Бактериальное выщелачивание [32, 33]

Общепризнана большая роль микроорганизмов в образовании и изменении руд, особенно образовании болотных, озерных и морских железных руд, в окислении и растворении сульфидных минералов в природных условиях.

В 1887 г. С. Н. Виноградский открыл бактерии, способные окислять элементарную серу до серной кислоты, а в 1922 г. В. Рудольф исследовал влияние некоторых видов бактерий на окисление и растворение сульфидных минералов, в частности пирита.

В последующие годы было установлено, что содержание железа, меди и других элементов в шахтных и рудничных водах объясняется деятельностью микроорганизмов, ускоряющих процессы окисления сульфидов с образованием слабых растворов, в которых растворяются сульфиды и окислы. Это стимулировало проведение исследований по использованию микроорганизмов для интенсификации процессов выщелачивания металлов (меди, урана и др.) из бедных руд.

В настоящее время бактериальное выщелачивание применяют при кучном выщелачивании меди из бедных руд и отвалов, подземном выщелачивании медных и урановых руд. Установлена возможность использования бактериального выщелачивания сульфидных

минералов цинка, никеля, сурьмы и мышьяка, свинца, олова, молибдена, а также золотосодержащих руд.

Типы бактерий

Бактерии широко распространены в почве, воде и воздухе. Они отличаются исключительным многообразием процессов обмена веществ, способов получения энергии и материалов, необходимых для построения составных частей тела клетки.

В зависимости от потребляемых строительных материалов клетки делятся на два класса: *гетеротрофные* и *автотрофные*.

Гетеротрофные бактерии используют готовые органические вещества (жиры, углеводы, протеин), тогда как автотрофные бактерии живут за счет потребления неорганических веществ. Единственным источником углерода, необходимым для построения клеточной ткани автотрофных бактерий, является атмосферный углекислый газ. При этом источником энергии, необходимой для жизнедеятельности бактерий, служат процессы окисления простейших неорганических веществ (NH_3 , H_2S , S , H_2 , соединений двухвалентного железа и др.). К классу автотрофных относятся бактерии, используемые в процессах выщелачивания:

1. Тионовые бактерии, например типа *thiobacillus thiooxidans* (th. th.), способные окислять серу и тиосульфаты до серной кислоты.

2. Железобактерии (*ferrobacillus*), источником энергии которых служат реакции окисления соединений двухвалентного железа, в частности реакция $4\text{FeCO}_3 + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{CO}_2$; гидроокись железа выделяется из клеток и откладывается на их поверхности.

3. Тионовые железобактерии *thiobacillus ferrooxidans* (th. fer.), обладающие свойствами как тионовых, так и железобактерий. Этот тип бактерий представляет наибольший интерес для использования в процессах выщелачивания. Они способны окислять сульфиды металлов, сульфат закиси железа, тиосульфаты, элементарную серу.

На жизнедеятельность бактерий сильно влияют условия внешней среды. Так, максимальная бактериальная активность наблюдается при $30-35^\circ\text{C}$. При температурах выше 50°C белки коагулируют, а ферменты инактивируются, что приводит клетку к гибели. Гибельно действует на микроорганизмы ультрафиолетовое излучение, которое вызывает химические изменения белков и нуклеиновых кислот.

Некоторые типы автотрофных бактерий (например, th. fer.) способны жить и расти в кислых средах (рН = 1,5-3) в присутствии многих ионов тяжелых металлов, которые ядовиты для большинства других видов бактерий. Другие (например, th. th.) обитают в щелочных и нейтральных водах. Максимальный рост бактерий какого типа наблюдается при некоторой оптимальной концентрации питательных веществ и значения рН среды. Как и всем другим микроорганизмам, бактериям рассматриваемого вида необходим кислород.

Необходимые культуры бактерий выделяют из почвы, рудничных вод и других источников, создавая условия, при которых выживает данный вид, тогда как другие виды погибают. После накопления необходимой культуры выделяют, используя различные микробиологические методы, чистую культуру. Для культивирования бактерий типа th. fer. применяют различные питательные среды, рекомендуемые составы приведены в работе [33].

Применение бактериального выщелачивания ограничивается сравнительно низкими предельно допустимыми концентрациями ио-

нов тяжелых металлов в растворах. Однако выносимость бактерий в отношении ионов металлов может быть повышена путем последовательных пересевов культуры на среды с более высокой концентрацией этих ионов. Так, возможно получение культуры бактерий th. fer., жизнедеятельных в растворе с концентрацией ионов меди и цинка до 20 г/л .

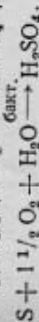
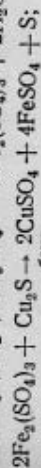
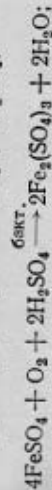
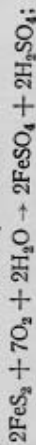
Механизм действия бактерий при выщелачивании

Многие окислительно-восстановительные реакции, которые бактерии используют как источник энергии, в природе в обычных условиях протекают очень медленно. Из этого следует, что бактериальные клетки содержат ферменты, которые являются биокатализаторами реакций.

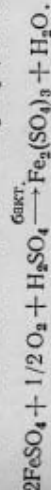
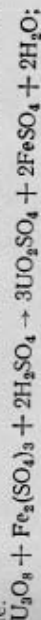
Ферменты большей частью представляют собой высокомолекулярные белки. Они отличаются высокой специфичностью, катализируют образование или разрыв одной или нескольких химических связей определенного типа.

Каталитическое действие фермента обусловлено главным образом частью его молекулы — активным центром. Ферменты образуют с молекулами среды (субстрата) активный комплекс, последующий распад которого дает конечные продукты. Благодаря образованию активного комплекса понижается энергия активации реакции, существенно также изменение энтропии активации. Участвие ферментов приводит к ускорению некоторых реакций в 10^9-10^{14} раз.

Для гидрометаллургии наибольший интерес представляют процессы выщелачивания, в которых используется способность бактерий типа th. fer. окислять сульфат двухвалентного железа до сульфата трехвалентного железа. Последний, как сильный окислитель, вступает в реакцию с сульфидом меди или цинка, превращая их в сульфаты. Образующийся при этом FeSO_4 снова окисляется бактериями до $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Таким образом, роль бактерий сводится к регенерации сульфата трехвалентного железа. Кроме того, бактерии могут окислять элементарную серу, образующуюся при окислительном бактериальном выщелачивании сульфидов. Можно представить процесс бактериального выщелачивания сульфида меди в присутствии пирита и кислорода следующими реакциями:



В присутствии пирита как источника FeSO_4 возможно бактериальное выщелачивание сульфидов цинка, молибдена, а также урана из руд, содержащих U_3O_8 . В последнем случае процесс протекает по схеме:



Бактерии вида th. fer. окисляют не только FeSO_4 , но и серу. Однако более эффективными окислителями элементарной серы являются бактерии вида th. th. Поэтому целесообразно использовать при выщелачивании смесь двух культур — th. fer. и th. th.

Представление о бактериальном выщелачивании дает рис. 5.17, где дана схема установки выщелачивания меди на Дегтярском руднике. Для организации выщелачивания использованы старые подземные выработки.

Растворы для выщелачивания готовят в бактериальном регенерационном прудке, куда подается воздух. В прудке с помощью бак-

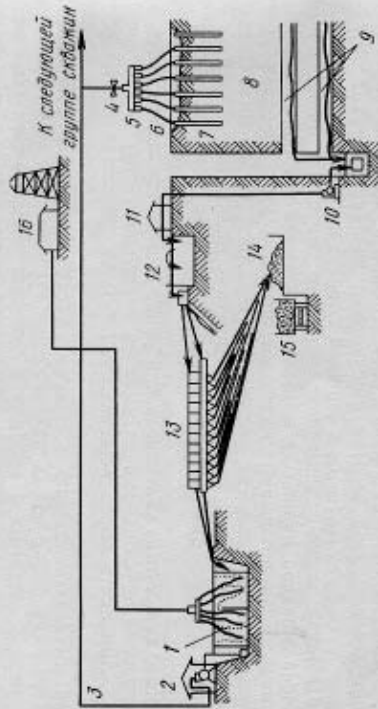


Рис. 5.17. Схема опытно-промышленной установки бактериального подземного выщелачивания на Дегтярском руднике [33]:

- 1 — бактериальный регенерационный прудок; 2 — насосная установка;
- 3 — трубопровод для подачи растворителя в рудный пласт; 4 — задвижка;
- 5 — коллектор; 6 — гибкие шланги; 7 — скважины для нагнетания раствора;
- 8 — рудный пласт; 9 — горизонты шахты; 10 — насос для подачи обогащенных растворов на цементацию; 11 — лимитирующий будок;
- 12 — отстойник растворов; 13 — цементационная ванна или желоб; 14 — сушка и складирование меди; 15 — траншея; 16 — компрессорная станция.

терий th. Fe , часть закисного железа переводится в окисное. Растворы с $\text{pH} = 2,5 - 2,9$, содержащие $\sim 0,2$ г/л Fe^{2+} и $\sim 2,0$ г/л Fe^{3+} , качают насосами в скважины, через которые раствор поступает в рудоносный пласт. Обогащенные растворы стекают по торсионным шахтам и из накопителя подаются на цементацию в ванны или желоба. Медь цементуют железом (в виде скрапа). Растворы после цементации возвращают в регенерационный прудок.

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ И ИОНООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Раздел II

Глава 6

ОСНОВЫ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

§ 6.1. Общие понятия и терминология процессов экстракции

Экстракция (жидкостная экстракция) — процесс извлечения вещества, в частности соединений металлов, из водного раствора в жидкую органическую фазу, не смешивающуюся с водой. Последующей *реэкстракцией* извлекают из органической фазы экстрагированный металл в водный раствор. Органическая фаза возвращается в цикл экстракции (рис. 6.1).

Экстракцией в гидрометаллургических схемах переработки рудного сырья решают следующие задачи: извлечение металла из бедных растворов с отделением его от сопутствующих элементов и получением концентрированного раствора; глубокая очистка соединений; разделение близких по свойствам элементов.

Экстракцию проводят в сравнительно простых аппаратах, работающих в непрерывном режиме. Процесс легко автоматизировать. Многократность использования экстрагента обеспечивает экономичность применения экстракции.

В настоящее время экстракцию используют в гидрометаллургии для извлечения и очистки урана, индия, таллия, германия, теллура; извлечения меди, разделения кобальта и никеля; извлечения и разделения тантала и ниобия, циркония и гафния, молибдена и рения; извлечения вольфрама; извлечения, разделения и очистки редкоземельных и платиновых металлов.

Применение экстракции упрощает технологические схемы, позволяет во многих случаях повысить извлечение металлов и комплексность использования сырья.

Для понимания дальнейшего использования необходимо привести значения некоторых терминов.

Экстрагент — органическое вещество, образующее с извлекаемым металлом комплекс или соль, способные

растворяться в органической фазе. Экстрагентами служат органические кислоты, спирты, эфиры, кетоны, амины и др.

Разбавитель — органическое жидкое вещество, не смешивающееся с водой, служащее растворителем экстрагента. Распространенные разбавители — керосин, ксилол, уайт-спирит¹ и др. Благодаря применению разбавителя можно использовать твердые экстрагенты или улучшить

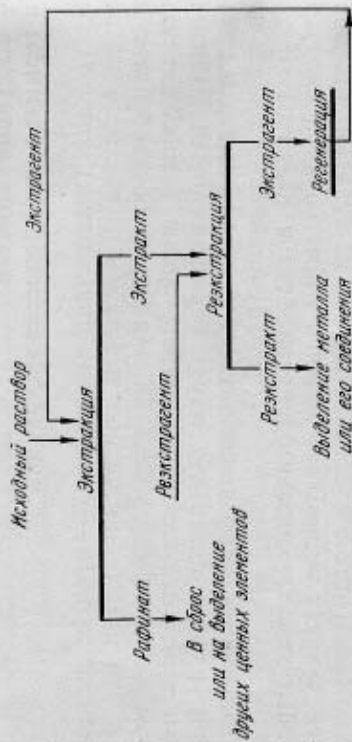


Рис. 6.1. Принципиальная схема экстракционного извлечения металла из раствора

шить физические характеристики жидких экстрагентов (вязкость, плотность). Разбавитель большей частью химически не взаимодействует с извлекаемым металлом (отсюда часто используемый термин «инертный разбавитель»), но он существенно влияет на показатели экстракции (избирательность, коэффициент распределения и др.).

Высаливатель — неорганическое вещество (обычно электролит), улучшающее показатели экстракции. Добавление в водный раствор высаливателя способствует образованию легче экстрагируемых недиссоциированных молекул или приводит к образованию экстрагируемых комплексов.

¹ Уайт-спирит — низкокипящая (интервал перегонки 150—190 °С) фракция керосина, состоящая из алифатических углеводородов с незначительным содержанием ароматических углеводородов и циклических парафинов.

Экстракт и рафинат — соответственно органическая и водная фазы после экстракции.

Резэкстракт — водная фаза, полученная после реакции, т. е. извлечения металла из экстракта в водный раствор.

Экстрагент должен обладать хорошей экстракционной способностью и селективностью по отношению к извлекаемому металлу, малой растворимостью в воде, водных растворах кислот и щелочей (высокая растворимость ведет к значительным потерям экстрагента). Важным условием является легкость регенерации экстрагента с возвращением его в цикл экстракции и устойчивости его в водных растворах (экстрагент не должен гидролизироваться, окисляться или восстанавливаться компонентами раствора).

Для лучшего разделения фаз после их перемешивания необходимо, чтобы экстрагент (если его используют без разбавителя) имел низкую вязкость и отличался от водной фазы по плотности.

В целях безопасности экстрагент должен быть относительно малолетучим, трудновоспламеняемым и нетоксичным.

Разбавители применяют для уменьшения плотности и вязкости экстрагента, снижения его потерь. Естественно, что они должны обладать низкой плотностью и вязкостью. Обязательные дополнительные условия — низкая стоимость разбавителя и безопасность работы с ним в отношении воспламеняемости и токсических свойств.

Чаще всего в качестве разбавителя применяют керосин (лучше гидрированный керосин). В случае экстракции аминами разбавителем обычно служит смесь керосина с дециловым или октиловым спиртом. Иногда используют в качестве разбавителей дибутиловый эфир, триэтилглицерин, диизопропиловый эфир, полналкилбензолы и др.

В табл. 6.1 приведены свойства распространенных экстрагентов и разбавителей.

Основные количественные характеристики экстракционного процесса: коэффициент распределения элемента D , константа распределения соединения K_d , коэффициент разделения (или фактор разделения) β , степень извлечения E .

Коэффициент распределения D — отношение общей (аналитической) концентрации элемента в органической

Таблица 61. Физические свойства некоторых экстрагентов и растворителей

Экстракт или растворитель	Формула	Молекулярная масса	Плотность d_{20}^{20}	Вязкость, мПа·с	Кипение	Растворимость в воде, %	
						температура, °С	воспламеняется
Трибутилфосфат (ТБФ)	<chem>(C4H9)3PO</chem>	266,32	0,977	3,41	289	145	0,6*
Метилпиридопиримидин (МПИП)	<chem>C5H5N2</chem>	100,15	0,80	—	115	27,2	0,7—2,2
Каприловая кислота	<chem>C16H32O2</chem>	144,21	0,908	5,82	239,3	—	0,079
Циклогексанон	<chem>C6H10O</chem>	98,14	0,95	2,45	155,6	33,9	~2,4
Триоктилэтилендиамин (ТОЭД)	<chem>(C8H17)2N2</chem>	353	0,805	—	~340	~145	~1,0
Октиловый спирт	<chem>C8H17OH</chem>	130,22	0,82	10,64	196,3	—	0,06
Ксилол-мета	<chem>C8H10</chem>	106,16	0,86	0,61	139,1	27	~0,02
Керосин	—	—	0,78—0,82	—	150—250	~65	—
Вал-спирит	—	—	—	—	150—190	25,6	—

* Растворимость в кислотах примерно на порядок ниже.

и водной фазе при установлении равновесия:

$$D = \frac{\sum C_{i(орг)} + C_{1(орг)} + C_{2(орг)} + C_{3(орг)} + \dots + C_{i(орг)}}{\sum C_{i(водн)} + C_{1(водн)} + C_{2(водн)} + C_{3(водн)} + \dots + C_{i(водн)}}, \quad (6.1)$$

где C_1, C_2, \dots, C_i — концентрации элемента в различных его химических формах в органической и водной фазах. Индекс «орг» обозначает органическую фазу, индекс «водн» — водную.

В частном случае, когда в органической и водной фазах соединение экстрагируемого элемента имеет одинаковый состав, выражение упрощается:

$$D = K_d = C_{1(орг)} / C_{1(водн)}. \quad (6.2)$$

Таким образом, K_d — частный случай D ; K_d выражает известный закон распределения Нернста.

При постоянных температурах и давлении условием равновесия является равенство химических потенциалов распределяемого вещества в обеих фазах: $\mu_{водн} = \mu_{орг}$ или $\mu_{водн}^0 + RT \ln a_{водн} = \mu_{орг}^0 + RT \ln a_{орг}$, где $\mu_{водн}^0$ и $\mu_{орг}^0$ — стандартные химические потенциалы в водной и органической фазах; $a_{водн}$ и $a_{орг}$ — активности соединений в водной и органической фазах.

Отсюда:

$$K_p = a_{орг} / a_{водн} = C_{орг} \gamma_{орг} / (C_{водн} \gamma_{водн}) = \exp [(\mu_{водн}^0 - \mu_{орг}^0) / (RT)]; \quad (6.3)$$

$$K_d = C_{орг} / C_{водн} = (\gamma_{водн} \gamma_{орг}) \exp [(\mu_{водн}^0 - \mu_{орг}^0) / (RT)]. \quad (6.4)$$

Константы распределения и равновесия связаны между собой выражением

$$K_d = K_p \gamma_{водн} / \gamma_{орг}. \quad (6.4)$$

Для разбавленных растворов $\gamma_{водн} = \gamma_{орг} = 1$. В этом случае $K_d = K_p$ не зависит от концентрации:

$$K_d = K_p = C_{орг} / C_{водн}. \quad (6.5)$$

Для случая, когда $\gamma_{водн} \neq \gamma_{орг} \neq 1$, зная коэффициент активности в водной фазе, можно экспериментально определить из уравнения (6.4) коэффициент активности в органической фазе.

Поскольку большей частью $\gamma_{\text{водн}} \neq \gamma_{\text{орг}} \neq 1$, K_d и D не являются постоянными величинами и зависят от концентрации элемента, а также от ионного состава раствора, кислотности. Поэтому приводимые в литературе значения коэффициентов распределения имеют ценность лишь в том случае, если указаны все условия экстракции (концентрация элемента в водной фазе и состав ее по другим компонентам, состав органической фазы и др.).

Коэффициент разделения β — отношение коэффициентов распределения двух разделяемых металлов: $\beta = D_1/D_2$. Практически применяют экстракционные системы с $\beta \geq 2$.

Степень извлечения E — процент извлечения вещества в органическую фазу от общего его количества в обеих фазах.

При одинаковых объемах водной и органической фаз

$$E = \frac{C_{\text{орг}} \cdot 100}{C_{\text{орг}} + C_{\text{водн}}} = \frac{(C_{\text{орг}}/C_{\text{водн}}) \cdot 100}{(C_{\text{орг}}/C_{\text{водн}}) + 1} = \frac{D \cdot 100}{D + 1}.$$

При разных объемах водной $V_{\text{водн}}$ и органической $V_{\text{орг}}$ фаз

$$E = \frac{C_{\text{орг}} V_{\text{орг}} \cdot 100}{C_{\text{орг}} V_{\text{орг}} + C_{\text{водн}} V_{\text{водн}}} = \frac{C_{\text{орг}} \cdot 100}{C_{\text{орг}} + C_{\text{водн}} V_{\text{водн}}/V_{\text{орг}}} = \frac{100 D}{D + V_{\text{водн}}/V_{\text{орг}}}. \quad (6.6)$$

§ 6.2. Классификация экстрагентов [1—4]

В водных растворах ионы гидратированы и прочно удерживаются в водной фазе. Их извлечение в органическую фазу происходит лишь в том случае, если процесс сопровождается убылью энергии Гиббса экстракционной системы.

Эте условие может быть выполнено при использовании в качестве экстрагентов органических соединений, при взаимодействии с которыми извлекаемого иона будет компенсирована энергия гидратации. Отвечающие этому условию органические вещества можно подразделить на две группы. К первой относятся *нейтральные экстрагенты* — органические вещества, молекулы которых способны к образованию координационных связей (донорно-акцепторного типа) с извлекаемым ионом, более прочных, чем связи молекул воды (т. е. энергия

сольватации молекулами экстрагента превышает энергию гидратации).

Ко второй группе относятся органические кислоты и их соли или органические основания и их соли, способные при контакте с водным раствором к обмену неорганического катиона или аниона, входящего в состав экстрагента, на одноименный ион, находящийся в растворе. В этом случае условием протекания экстракции является более высокая энергия гидратации ионов, переходящих из органической фазы в водную, по сравнению с извлекаемыми из водного раствора ионами. Экстрагенты этой группы называют жидкими ионообменниками. Их подразделяют на *катионообменные* и *анионообменные* в зависимости от вида обмениваемых ионов. На основании изложенного по типу применяемых экстрагентов экстракционные процессы можно классифицировать на три основные группы:

1. Экстракция нейтральными экстрагентами.
2. Анионообменная экстракция.
3. Катионообменная экстракция.

Кроме того, следует упомянуть сравнительно редкие случаи, когда экстракция не сопровождается химическим взаимодействием и ее можно рассматривать как случай *простого физического распределения*. Так экстрагируются симметричные ковалентные молекулы (например, I_2 или $GeCl_4$), растворимость которых в органическом растворителе (например, в керосине) обычно на порядок выше, чем в воде. К этому типу примыкает также экстракция слабых кислот, если их диссоциация полностью подавлена в присутствии сильной кислоты. Так, например, в присутствии минеральной кислоты нейтральная молекула уксусной кислоты CH_3COOH мало гидратирована и экстрагируется по типу простого физического распределения.

§ 6.3. Экстракция нейтральными экстрагентами

Характеристика типов нейтральных экстрагентов

К нейтральным экстрагентам относятся органические соединения, в составе которых имеются активные атомы, обладающие электронно-донорной способностью. Их можно подразделить на кислородсодержащие (активный

атом $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{matrix}$, азотсодержащие (активный атом $\begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{matrix}$) и серосодержащие (активный атом $\begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{matrix}$).

Кислородосодержащие экстрагенты. Это наиболее многочисленная группа экстрагентов, используемых в гидрометаллургии. К ним относятся следующие.

Спирты $R-O-H$, из которых обычно применяют соединения с числом атомов углерода в радикале R , равным 6—12. Часто используют техническую фракцию C_7-C_8 ; простые эфиры $R-O-R$; кетоны

$R_2C=O$. Среди кетонов, широко распространенных в промышленной практике, — МИБК и циклогексанон (см. табл. 6.1).

Экстрагенты с центральным атомом $P(=P=O)$. Среди них нейтральные эфиры ортофосфорной кислоты, к которым относится самый распространенный из нейтральных экстрагентов — ТБФ (RO_3) $P=O$ (где $R=C_4H_9$). К этому классу относится ряд производных, в которых эфирные группы $R-O$ замещены алкильным радикалом. Так, при замене трех эфирных групп образуются триалкилфосфиноксиды $R_3P=O$. К ним относятся, например, триоктилфосфиноксид $(C_8H_{17})_3P=O$.

Экстрагенты с центральным атомом $S(\begin{matrix} \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \end{matrix} = O) —$ диалкилсульфоксиды $\begin{matrix} R_1 \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ R_2 \end{matrix} = O$. К ним

относятся, например, диалкилсульфоксид $(C_8H_{17})_2S=O$ и циклические сульфоксиды — нефтяные сульфоксиды ($HCOS$), получаемые окислением сульфидов нефти.

Известны кислородсодержащие экстрагенты с центральными атомами N, As, Sb и активной группой

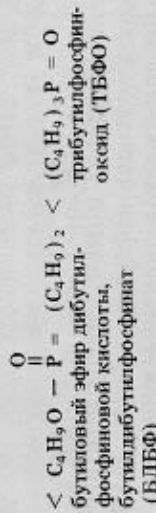
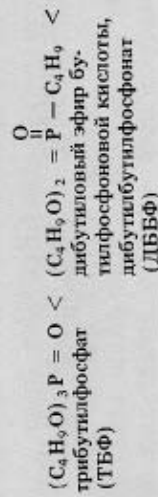
$\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{matrix} = O$. Органические N-оксиды, As-оксиды, Sb-окси-

ды. Они отличаются высокой экстракционной способностью, но в промышленной практике в настоящее время не используются.

Все рассмотренные выше типы экстрагентов имеют в составе молекулы полярные группы, содержащие кисло-

род. Электронное облако в молекуле экстрагента смещено к оксидному кислороду.

Экстракционная способность зависит от полярности группы, а также стерической (пространственной) доступности кислорода. Так, простые эфиры имеют меньшую возможность сольватации катиона в связи с трудной доступностью кислорода в молекуле эфира $R-O-R$. У кетонов и сложных эфиров фосфорной кислоты атомы кислорода на много доступнее, так как они связаны с углеродом или фосфором двойной связью (кетонная группа $C=O$ и фосфорильная группа $P=O$). Кроме того, экстракционная способность зависит от того, с какими группами (заместителями) связан центральный атом. Так, при замене в составе трибутилфосфата эфирных групп $R-O$ алкильными заместителями (т. е. при наличии связи $R-P$) полярность фосфорильной группы увеличивается в ряду.



Такая закономерность объясняется тем, что эфирный кислород оттягивает электронное облако от фосфорильного кислорода, что понижает полярность группы.

Влияние заместителей на экстракционную способность может быть количественно оценено на основе принципа «линейности свободных энергий» (ЛСЭ). Согласно этому принципу изменение энергии Гиббса какой-либо реакции, вызываемое заменой одного заместителя на другой, прямо пропорционально изменению энергии Гиббса любой другой реакции, связанному с аналогичной заменой (см. подробнее в [3]).

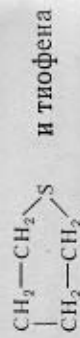
Экстрагенты с донорным атомом азота. Согласно принятой выше классификации, к нейтральным экстрагентам следует отнести амины — соединения, содержащие

донорный атом азота. Амины — алкильные производные аммиака. В зависимости от числа протонов, замещенных в аммиаке алкильными радикалами, различают первичные, вторичные и третичные амины: RNH_2 , R_2NH и R_3N .

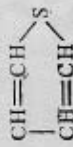
Вследствие высокой электроно-донорной способности азота амины легко насыщаются кислотами, образуя соли (подобно солям аммония) способные обменивать анион кислоты на металлосодержащие анионы в водных растворах. Поэтому амины обычно относят к классу аннонообменных экстрагентов (см. § 6.4).

Вместе с тем следует учитывать, что в ряде случаев, как показано ниже, амины экстрагируют по реакциям, характерным для нейтральных экстрагентов.

Экстрагенты с донорным атомом серы. К этому классу относятся различные органические сульфиды, например дибутилсульфид $(C_4H_9)_2S$, дифенилсульфид $(C_6H_5)_2S$ и циклические сульфиды. К последним, в частности, отно-



сятся производные тиофана



Органические сульфиды можно производить в больших количествах из отходов нефтепереработки. В настоящее время их не применяют в промышленности, но считают перспективными в качестве экстрагентов, особенно для халькофильных элементов, таких, как медь, серебро, золото и др.

Типы соединений, образующих нейтральными экстрагентами

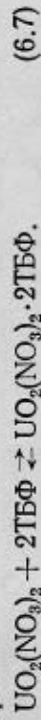
Активные группы молекул нейтральных экстрагентов реагируют только с катионами (H^+ или катионами металлов), так как положительный полюс диполя экранирован различными заместителями. Для сохранения электро-нейтральности катионы и анионы должны экстрагироваться в соотношении, соответствующем нейтральной молекуле.

Состав экстрагируемых соединений разнообразен и зависит от электронно-донорной способности активного

атома экстрагента и срoдства прoтона и аниона кислоты или катиона и аниона соли. Ниже рассмотрены наиболее типичные случаи экстракции солей и кислот нейтральными экстрагентами¹.

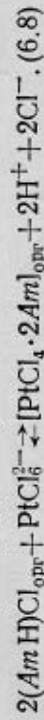
Экстракция солей. Наиболее распространены соли в атомный тип экстракции. В этом случае молекула экстрагента своей полярной группой присоединяется к катиону нейтральной недиссоциированной молекулы соли.

Число присоединенных молекул экстрагента определяется устойчивым координационным числом катиона металла (большой частью оно равно шести). Сольватный тип характерен для ТБФ, фосфиноксидов, сульфоксидов, N-оксидов, кетонов, содержащих высокополярные группы. По сольватному типу ТБФ экстрагирует уранилитрат, нитраты редкоземельных металлов, тория, циркония и др.:



Для нитратов редкоземельных элементов сольватное число равно трем: $Ln(NO_3)_3 \cdot 3ТБФ$. Сольват нитрата тория имеет состав $Th(NO_3)_4 \cdot 2ТБФ$.

Металлы, способные к образованию прочных координационных связей металл — азот, например платиновые металлы, образуют экстрагируемые комплексы, в координационную сферу которых входят молекулы аминов:



Способность молекулы аминов к участию в этом типе экстракции (в реакциях внедрения) уменьшается в ряду первичный — вторичный — третичный амины. Это объясняется увеличением стерических препятствий для взаимодействия атома азота с атомом металла при росте числа алкильных цепочек.

Затраты энергии при переходе молекул из водной фазы в органическую компенсируются энергией сольватации этих молекул экстрагентом. Лучшие условия для экстракции создаются, если в растворе присутствуют нейтральные молекулы, чему способствует высокая кон-

¹ В литературе по экстракции распространены неточный термин «механизм экстракции», тогда как в действительности речь идет о составе экстрагируемых соединений, т. е. о химизме процесса. Вместо термина «механизм» мы в дальнейшем употребляем термин «тип экстракции».

центрация одноименного иона в растворе, например в случае нитратов, ионов NO_3^- . Это достигается введением избытка азотной кислоты или нитратов, служащих вытеснителями.

В некоторых, более редких случаях, в экстрагируемом соединении молекулы нейтрального экстрагента входят в состав анионного комплекса, например $[\text{UO}_2\text{Cl}_3 \times m\text{TBФ}]^-$, где $m = 1-3$; $[\text{CuCl}_3 \cdot 2\text{TBФ}]^-$; $[\text{Me}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{TBФ}]^-$, где $\text{Me} - \text{La}, \text{Ce}$. С анионом соэкстрагируются протоны или катионы металлов, присутствующие в водной фазе.

Экстракция кислот нейтральными экстрагентами. Состав соединений, образуемых при экстракции нейтральными экстрагентами металлами содержащих кислот (HReO_4 , H_2TaF_7 , HFeCl_4 , H_2PtCl_6 и др.), зависит от силы кислоты и основности (электронно-донорной способности) экстрагента.

В водном растворе ионы H^+ присутствуют в составе гидратированного нонагидроксония $\text{H}_3\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}^+$, окруженного второй гидратной оболочкой (рис. 6.2).

При высокой основности экстрагента его молекула может вытеснить всю воду из гидратной оболочки протоина, образуя катион SH^+ ($\text{S} - \text{экстрагент}$). В случае вытеснения воды из первой гидратной оболочки образуются катионы $\text{H}_3\text{O} \cdot \text{S}^+$ и $\text{H}_3\text{O} \cdot 2\text{S}^+$, а при вытеснении воды только из второй оболочки — катион $\text{H}_3\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot q\text{S}^+$ (большая часть $q = 3$).

Полное вытеснение воды реализуется при использовании экстрагентов высокой основности, таких, как амины и N-оксиды. В этом случае при экстракции кислот образуются соли $[\text{R}_3\text{NH}]^+\text{A}^-$ и $[\text{R}_3\text{NOH}]^+\text{A}^-$. При экстракции слабых и средней силы кислот, когда средство протона и аниона кислоты велико, а основность

экстрагента относительно низкая, может образоваться соединение $\text{S} \cdot \text{HA}$ (например, $\text{TBФ} \cdot \text{HF}$). Образованию недиссоциированной молекулы кислоты в органической фазе способствует малая диэлектрическая постоянная последней ϵ и, следовательно, меньшая, чем у воды, диссоциирующая способность.

Таблица 6.2. Состав соединений при различных сочетаниях силы кислоты и основности экстрагента [3]

Сила кислоты pK_a	Основность экстрагента		
	низкая (ТВФ)	средняя (ТОФФ)	высокая (амины — Ам)
$pK_a < 3$ (HF)	$\text{S} \cdot \cdot \cdot \text{HA}$ (ТВФ·HF)	$\text{S} \cdot \cdot \cdot \text{HA}$ (ТОФФ·HF)	$[\text{SH}]^+\text{A}^-$ ((Ам·Н) ⁺ F ⁻)
$-2 < pK_a < 3$ (HNO ₃)	$\text{S} \cdot \cdot \cdot \text{HA}$ (ТВФ·HNO ₃)	$\text{S} \cdot \cdot \cdot \text{HA}$ и $[\text{H}_3\text{O} \cdot q\text{S}]^+\text{A}^-$ (ТОФФ·HNO ₃ , частично $[\text{H}_3\text{O} \times$ $\times 3\text{ТОФФ}]^+\text{NO}_3^-$)	$[\text{SH}]^+\text{A}^-$ ((Ам·Н) ⁺ F ⁻)
$pK_a < -2$ (HClO ₄)	$[\text{H}_3\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \times$ $\times q\text{S}]^+\text{A}^-$ ($[\text{H}_3\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \times$ $\times 4\text{ТВФ}]^+\text{ClO}_4^-$)	$[\text{H}_3\text{O} \cdot q\text{S}]^+\text{A}^-$ ($[\text{H}_3\text{O} \times$ $\times 2\text{ТОФФ}]^+\text{ClO}_4^-$)	$[\text{SH}]^+\text{A}^-$ ($[\text{АмН}]^+\text{ClO}_4^-$)

Среднеосновные экстрагенты типа фосфиноксидов, например триоктилфосфиноксид (ТОФФ), вытесняя воду из первой гидратной оболочки, образуют катионы $[\text{H}_3\text{O} \times \times \text{ТОФФ}]^+$ или $(\text{H}_3\text{O} \cdot 2\text{ТОФФ})^+$. Слабоосновные экстрагенты — ТВФ и кетоны в состоянии вытеснить воду только из второй гидратной оболочки. Поэтому для них характерны катионы состава $[\text{H}_3\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{ТВФ}]^+$ и $[\text{H}_3\text{O} \times \times 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Ket}]^+$.

Состав соединений при различных сочетаниях основности экстрагента и силы кислоты приведен в табл. 6.2 [3].

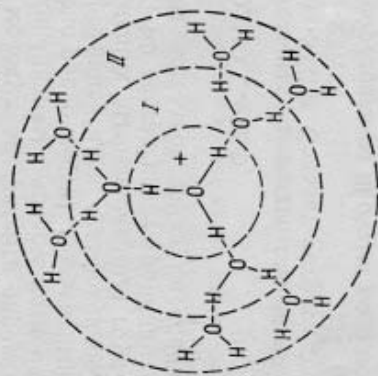
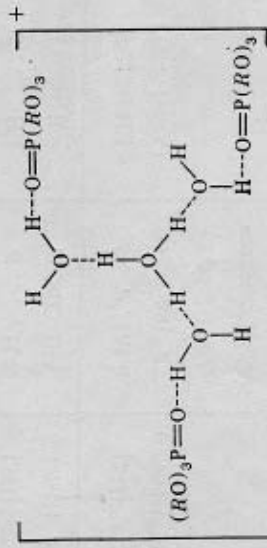


Рис. 6.2. Ион гидроксония H_3O^+ и окружающие его I и II гидратные оболочки

Экстракцию кислот с образованием катионов $[SH]^+$ относят к ониевому типу (аммониевому в случае аминов, оксониевому при экстракции кислородсодержащими экстрагентами).

Во всех других случаях ион водорода переходит в органическую фазу в виде гидратированного иона с определенным числом молекул воды, образуя катион $[HX \cdot nH_2O \cdot qS]^+$. Этот тип экстракции кислот нейтральными экстрагентами принято называть гидратно-солевой типом.

Как указано выше, при экстракции ТБФ большей частью образуется катион $[H_3O \cdot 3H_2O \cdot 3ТБФ]^+$. Его структурная формула:



В принципе к катиону гидроксония могли бы присоединиться шесть молекул ТБФ, однако вследствие стерических затруднений обычно присоединяются три молекулы, как показано выше, редко четыре молекулы. К образующемуся крупному катиону присоединяются анионы. По гидратно-солевому типу ТБФ экстрагируют из кислотных растворов рений, тантал и ниобий в составе анионов ReO_4^- , HTaF_7^- и HNBf_7^- и другие металлосодержащие анионы кислот.

Установлен гидратно-солеватный тип экстракции некоторых металлов кетонами. Так, из солянокислых растворов анионы $\text{MoO}_2\text{Cl}_3^-$ экстрагируются МИБК и ацетофеноном (метилфенилкетон) в составе соединения $[5]: [H_3O(H_2O)_3 \cdot 3Ket]^+ [MoO_2Cl_3(H_2O)]^-$.

Во всех случаях органическая фаза, насыщенная экстрагируемым металлом, содержит воду.

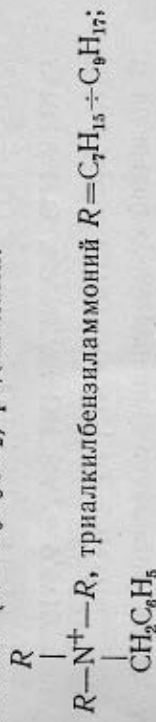
Иногда при экстракции кислот наблюдается сверхстехиометрическая экстракция. Образовавшаяся при экстракции соль нейтрального экстрагента может экстрагировать кислоты за счет образования во-

дородной связи между анионом соли и кислотой: $(SH^+)A^- \dots HA$. Анион присоединенной кислоты может образовывать водородную связь со следующей молекулой кислоты. Известно, например, что при концентрации HF выше 3 моль/л при экстракции ТБФ образуется соединенные ТБФ $(HF)_n$, $n=2 \div 4$. Аналогично протекает экстракция ТБФ азотной кислоты из растворов с высокой ее концентрацией. Известна также сверхстехиометрическая экстракция аминами серной кислоты: $(AmH)HSO_4 \dots HSO_4H \dots O_4SH(HAm)$.

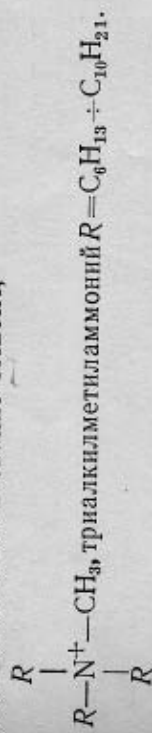
§ 6.4. Анионообменная экстракция [6]

Используемые в гидрометаллургии экстрагенты чисто анионообменного типа — соли четвертичных аммониевых оснований. Четвертичные аммониевые основания — производные иона аммония NH_4^+ , в котором четыре протона замещены на алкильные радикалы. Это сильные основания, которые в контакте с кислотами образуют соли, способные к анионному обмену.

Наиболее распространенные соли содержат катионы с алкильными ($R=C_7-C_9$ и др.), метильными и бензильными ($R=C_6H_5CH_2$) радикалами:

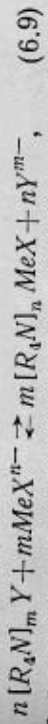


хлорид триалкилбензиламмония, выпускаемый в СССР, имеет техническое название ТАБАХ;



Соответствующие зарубежные марки хлоридов триалкилметиламмония имеют названия Аликват 336 ($R=C_8 \div C_{10}$) и Адоген 464 ($R=C_8 \div C_{10}$).

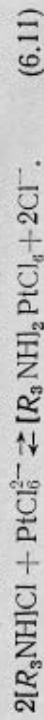
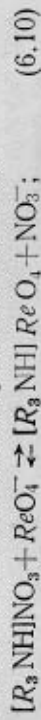
Соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) экстрагируют анионы металлов по реакции межфазного ионного обмена:



где n — заряд металлосодержащего аниона; m — заряд аниона соли ЧАО; Y — анион кислоты.

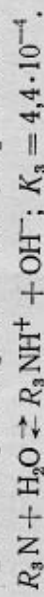
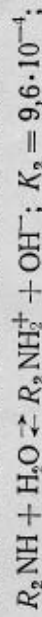
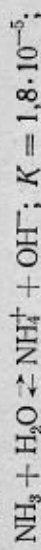
Поскольку ЧАО — сильные основания, экстракция их солями возможна и из кислот, и щелочных растворов (примерно до pH=12).

Как уже отмечалось, к анонообменным экстрагентам относятся также соли аминов, способные обменивать анион соли на анионы, содержащие металлы:



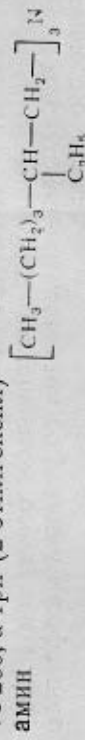
Используемые в гидрометаллургии амины содержат обычно углеводородные радикалы с числом углеродных атомов от 7 до 9. Наиболее широко применяют третичные амины, в частности триалкиламин (ТАА) $(C_3H_7)_3N$.

Первичные, вторичные и третичные амины имеют сравнительно низкую основность, близкую к основности аммиака, что видно из приведенных ниже констант реакций взаимодействия аммиака и аминов с водой ($R = C_2H_5$):



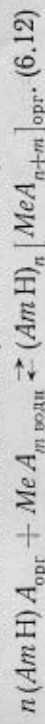
В щелочной среде реакция сдвигается влево, т. е. амин присутствует не в виде катиона соли, способной обменивать анион, а в виде нейтральной молекулы. Вследствие этого амины в отличие от солей ЧАО экстрагируют металлсодержащие анионы только в кислых средах.

Сильное влияние на экстракцию оказывает разветвление в углеводородной цепи, которое вызывает стерические затруднения, экранируя атом азота. Так, например, три-*n*-октиламин $(C_8H_{17})_3N$ экстрагирует молибден из слабокислого раствора с коэффициентом распределения $D \approx 200$, а три (2-этилгексил)

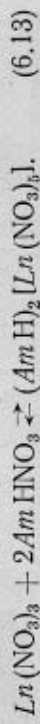


из-за экранирования азота этильными группами только с $D < 1$.

Помимо экстракции по типу реакций анионного обмена, соли металлов в ряде случаев извлекаются солями аминов и ЧАО по реакциям присоединения с образованием соли комплексного аниона (двойной соли):



Примером может служить экстракция нитрата лантана из азотнокислых растворов:



В зависимости от состава амина или ЧАО их молекулы в той или иной степени ассоциированы в органическом растворителе.

Соли первичных, вторичных и третичных аминов с нормальными алкильными радикалами, а также соли ЧАО имеют ограниченную растворимость в обычно используемых растворителях (керосин и другие углеводороды). Для улучшения растворимости (исключения выделения третьей фазы) в органическую фазу добавляют 5—15% или более спиртов с длинной прямой цепью. С той же целью вместо спиртов добавляют ТБФ. Большие концентрации спирта уменьшают степень экстракции, что объясняется взаимодействием спирта с амином.

Растворимость солей аминов уменьшается в следующем ряду (по аниону): $SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$.

§ 6.5. Катионообменная экстракция

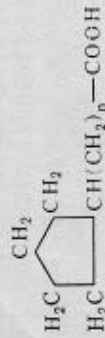
К этой группе относится экстракция катионов металлов органическими кислотами и их солями и хелатообразующими реагентами. Механизм экстракции состоит в обмене экстрагируемого металла на катион экстрагента, происходящем на границе раздела фаз (межфазный ионный обмен). Примером может служить экстракция катионов кобальта натриевой солью («натриевым мылом») кислоты жирного ряда:



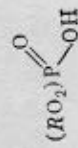
Затраты энергии при переходе катиона в органическую фазу в этом случае компенсируются переходом иона того же знака из органической в водную фазу.

Распространенными катионообменными экстрагентами («жидкими катионообменниками») являются кислоты жирного ряда (и их соли) с числом углеродных атомов

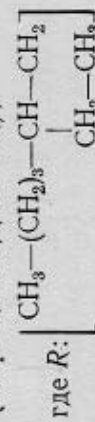
в целочке радикала от 7 до 9; нафтеновые кислоты и их соли



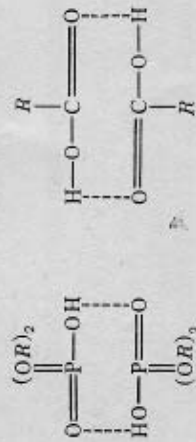
алкилфосфорные кислоты. Среди последних широко используется ди-2-этилгексилфосфорная кислота



(сокращенно ДЭГФК),



Органические кислоты применяют растворенными в инертном разбавителе (керосин и др.). Они находятся в органической фазе в димеризованной форме, что обусловлено водородными связями между протоном кислоты и кислородом групп $P=O$ и $C=O$:

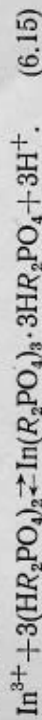


Димерная молекула ДЭГФК

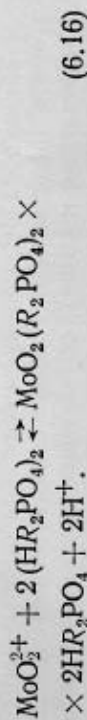
Димерная молекула кислоты жирного ряда

В слабокислой среде ДЭГФК экстрагирует катионы по катионообменному механизму. Однако вследствие того, что фосфорильная группа кислоты $P=O$ полярна и кислород является донором электронов, возможно дополнительное присоединение (сольватация) молекул кислоты к катиону до максимального координационного числа катиона (обычно равного 6)

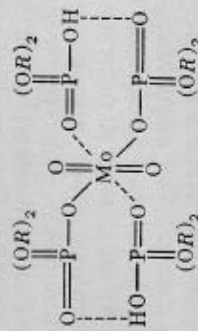
Так, например, катион In^{3+} экстрагируется ДЭГФК по реакции



Аналогично протекает экстракция катиона молибдена:



Структурная формула образующегося соединения



В случае дополнительной координации молекул затраты энергии при переходе катионов металла в органическую фазу компенсируются не только за счет эквивалентного перехода протона в раствор, но и за счет энергии сольватации катиона молекулами кислоты. Из структурной формулы можно видеть, что анион димера алкилфосфорной кислоты — бидентатный лиганд, что обуславливает образование внутрикомплексного соединения (хелата).

Как указано выше, к катионообменным экстрагентам могут быть отнесены хелатообразующие реагенты (вещества, в молекуле которых одновременно имеются группы, способные образовывать с катионом металла валентную и координационную связи).

К группам, взаимодействующие с которыми приводит к образованию валентной связи, относятся: $-COOH$; $-SO_3H$; $=POOH$; $=NOH$ (оксимная группа); $-OH$ (спиртовая группа или энольный гидроксил, результат



$-SH$ и некоторые другие. Все эти группы содержат подвижный атом водорода, замещаемый в процессе комплексообразования на металл.

К образованию координационной связи способны следующие группы: кетонные $\text{C}=\text{O}$; аминогруппы —NH_2 , =NH , $\equiv\text{N}$; оксимная группа =NOH ; кислород гидроксилы спирта и др.

Таким образом, молекулы всех хелатообразующих реагентов представляют собой полидентатные лиганды (бидентатные и выше), образующие внутрикомплексные (хелатные) соединения.

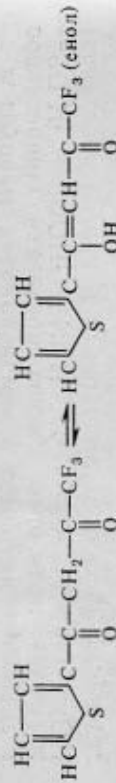
Если координационное число иона металла не превышает его удвоенной валентности, то хелат координационно насыщен (нет свободных координационных связей). Если же координационное число больше удвоенной валентности, то часть координационных мест свободна и обычно занята молекулами воды; эти молекулы могут вытесняться молекулами органического растворителя или блокироваться вследствие образования водородных связей между молекулами растворителя и воды. Большой частью для экстракции применяют хелатообразующие реагенты, являющиеся слабыми кислотами (константы диссоциации меньше 10^{-3} — 10^{-4}). Ниже рассмотрены некоторые наиболее важные хелатообразующие реагенты [3, 7].

1. Реагенты класса β -дикетонов:

а) ацетилацетон (НАА):

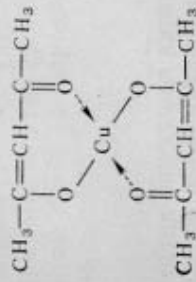


б) теноилтрифторацетон (НТТА):



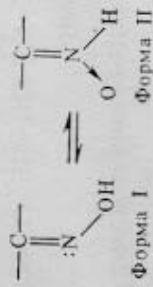
Особенность приведенных реагентов, относящихся к классу β -дикетонов, состоит в том, что внутрикомплексное соединение с металлом образует активная—енольная форма, содержащая гидроксильную группу. Так,

например, с энольной формой ацетилацетона Cu(II) образуется хелат:

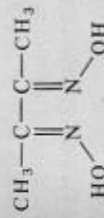


2. Оксимы:

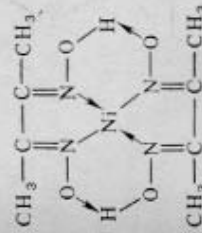
Оксимная группа, характерная для реагентов этого класса, существует в двух таутомерных формах:



Водород формы (II) может замещаться металлом. К классу оксимов относится диметилглиоксим (реактив Чугаева):

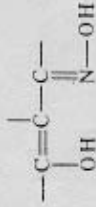


Этот реактив специфичен для Ni , Pd(II) , Fe(II) . Структурная формула хелата с никелем



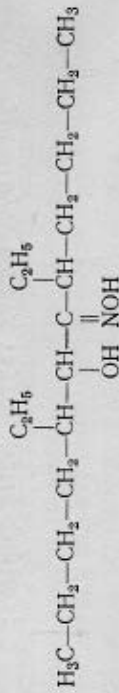
3. Оксиксимы:

В молекуле оксиксимов содержатся две активные группы — оксимная и гидроксильная:

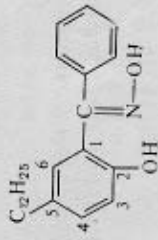


К классу оксиксимов относятся нашедшие практическое использование в гидрометаллургии экстрагенты типа LIX («Ликс»).

Так, для экстракции меди нашли применение экстрагенты: LIX-63 (5, 8-диэтил-7-гидрокси-6-додеканоксим):

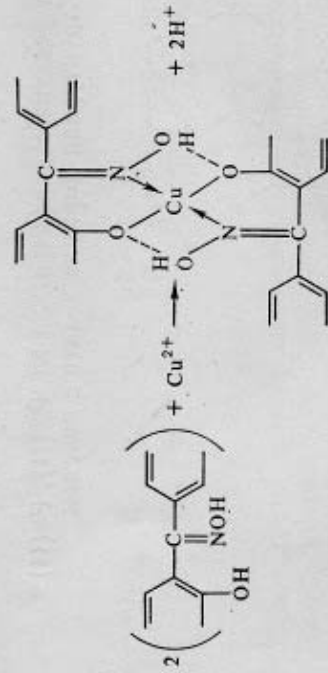


LIX-64 (смесь 2-гидрокси-5-додецил-бензофеноксима



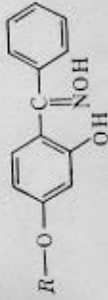
с LIX-63) и др.

Оксимы при взаимодействии с катионом меди (II) образуют хелаты:

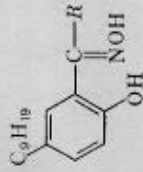


Медь экстрагируется с высокими показателями при экстракции растворами LIX в керосине (~6%) из слабых сульфатных растворов (рН=2÷2,5) и из аммиачных растворов [9].

В нашей стране производят экстрагенты аналогичного типа: АБФ [2-гидрокси-4-алк(смесь C₇-C₉)-оксибензофеноксим]:



ОМГ [2-гидрокси-5-алк (C₄—C₅)-алканофеноксим]:



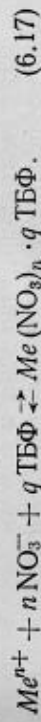
Хелатообразующие реагенты сложней и дороже обычных катионообменных экстрагентов. Однако их преимущество заключается в высокой селективности, так как прочный хелат образуется при строго определенном размере и валентности катиона металла.

Поэтому, хотя экстракцию хелатообразующими реагентами еще недавно использовали только в химическом анализе, в настоящее время показана экономическая целесообразность экстракции меди и других металлов из промышленных растворов реагентами типа оксиксимов [8].

§ 6.6. Равновесие при экстракции нейтральными экстрагентами

Рассмотрим этот случай на примере экстракции ТБФ.

При образовании сольвата экстракция из нитратного раствора описывается уравнением



В случае низких концентраций Me^{n+} в водном растворе и ТБФ в разбавителе $\gamma_{Me^{n+}} = \gamma_{ТБФ} = 1$:

$$K_C = [Me(NO_3)_n \cdot q \text{ ТБФ}]_{\text{орг}} / ([Me^{n+}]_{\text{водн}} \times [ТБФ]_{\text{орг}}^q [NO_3^-]^n).$$

Так как

$$[Me(NO_3)_n \cdot q \text{ ТБФ}]_{\text{орг}} / [Me^{n+}]_{\text{водн}} = D,$$

$$\text{то } K_C = D / ([ТБФ]_{\text{орг}}^q [NO_3^-]^n).$$

При $[NO_3^-] = \text{const } D = K' [ТБФ]_{\text{орг}}^q$ и

$$\lg D = \lg K' + q \lg [ТБФ]_{\text{орг}}, \quad (6.18)$$

где $K' = K_C [NO_3^-]^n$.

По углу наклона прямой, выражающей зависимость $\lg D - \lg [ТБФ]$, можно определить значение сольватного числа.

На показатели экстракции ТБФ из нитратных растворов сильно влияет присутствие высаливателя $[HNO_3]$ или нитратов — $NaNO_3$, $Al(NO_3)_3$ или др.].

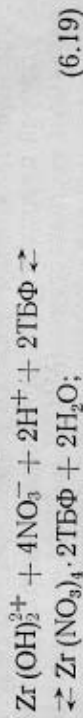
Действие высаливателя обусловлено двумя факторами: а) увеличением D вследствие повышения концентрации недиссоциированного комплекса (влияние одноименного иона); б) гидратацией иона высаливателя, что уменьшает концентрацию несвязанной воды и способствует дегидратации экстрагируемого иона и его сольватации молекулами экстрагента.

При экстракции ТБФ из азотнокислых растворов в органическую фазу извлекается также кислота. При концентрациях HNO_3 до 4 моль/л образуется соединение с одной молекулой кислоты ТБФ· HNO_3 , а при более высокой концентрации — с двумя молекулами кислоты ТБФ· $2HNO_3$ (сверхстехиометрическая экстракция азотной кислоты). Вследствие связывания экстрагента увеличение концентрации кислоты может сопровождаться уменьшением D (например, при экстракции U, Th).

В других случаях с увеличением концентрации HNO_3 непрерывно растет (Zr, Hf), так как преимущественное влияние имеет фактор предотвращения гидролиза и обеспечение образования недиссоциированных молекул.

При экстракции циркония и гафния из нитратных сред коэффициент распределения D зависит не только

от концентрации NO_3^- и ТБФ, но также от концентрации H^+ -ионов, что ясно из реакции экстракции:



$$K_C = \frac{[Zr(NO_3)_4 \cdot 2ТБФ]_{\text{орг}}}{[Zr(OH)_2^{2+}]_{\text{водн}} [NO_3^-]_{\text{водн}}^4 [H^+]_{\text{водн}}^2 [ТБФ]_{\text{орг}}^2}.$$

Аналогично предыдущему:

$$D = K_C [NO_3^-]_{\text{водн}}^4 [H^+]_{\text{водн}}^2 [ТБФ]_{\text{орг}}^2. \quad (6.20)$$

При $[NO_3^-] = \text{const}$ и $[H^+] = \text{const}$

$$D = K' [ТБФ]_{\text{орг}}^2 \text{ и } \lg D = \lg K' + 2 \lg [ТБФ].$$

В соответствии с уравнением (6.20) коэффициенты распределения циркония и гафния растут с увеличением концентрации HNO_3 . Наоборот, коэффициент распределения $\beta = D_{Zr}/D_{Hf}$ при этом уменьшается, так как D и увеличивается в большей степени, чем D_{Zr} (рис. 6.3). Поэтому распределение циркония и гафния выгодно осуществлять экстракцией ТБФ при концентрации $HNO_3 \approx 5$ н.

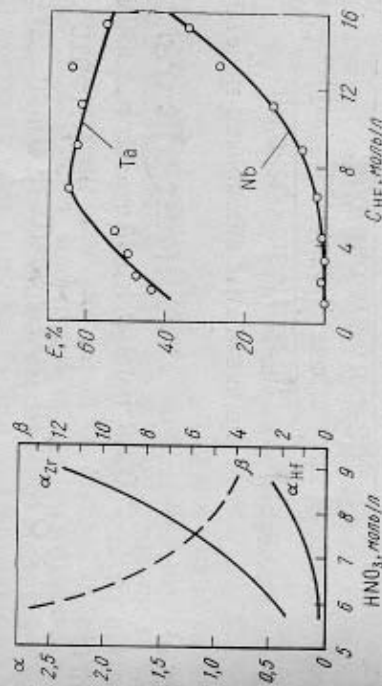


Рис. 6.3. Зависимость коэффициентов распределения α и коэффициентов распределения β циркония и гафния между органической фазой (20 %-ный раствор ТБФ в керосине) и водной фазой от концентрации HNO_3 . В исходной водной фазе 10 г/л Zr, 0,2 г/л Hf

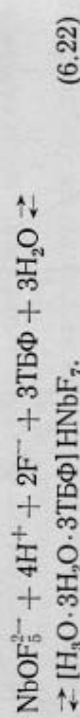
Рис. 6.4. Зависимость степени экстракции тантала и ниобия E металлизобутылкостом от концентрации плавиковой кислоты C_{HF} . В исходной водной фазе 16 г/л Ta, 19,2 г/л Nb

когда значение β еще велико (~ 12), и в то же время величина коэффициента распределения циркония уже достаточна для извлечения его в органическую фазу.

Другой важный случай применения экстракции нейтральными экстрагентами (МИБК и ТБФ) — разделение тантала и ниобия экстракцией из плавиково-кислых растворов. Закономерности экстракции для МИБК и ТБФ аналогичны.

Оба элемента при высокой концентрации HF (> 4 моль/л) присутствуют в растворах в виде комплексов кислот H_2TaF_7 , $HTaF_6$, H_2NbF_7 и $HNbF_6$. Из таких растворов ниобий и тантал экстрагируются по гидратно-солевому механизму с образованием комплексов состава $[H_3O(H_2O)_3 \cdot 3TbF] + A^-$, где A^- — $NTaF_7^-$ или $HNbF_6^-$.

Как видно из рис. 6.4, тантал хорошо экстрагируется ТБФ из слабо- и сильнокислых растворов, тогда как ниобий экстрагируется только при концентрации HF > 4 моль/л. Это объясняется тем, что в отличие от тантала ниобий при низких концентрациях кислоты находится в составе гидризованных ионов $NbOF_5^{2-}$. Вследствие этого реакции экстракции тантала и ниобия различны:



Константы равновесия этих реакций:

$$K_{Ta} = \frac{[H_3O \cdot 3H_2O \cdot 3TbF] NTaF_7]_{орг}}{[TaF_7^{2-}]_{водн} [H^+]_{водн}^2 [TbF]_{орг}^3};$$

$$K_{Nb} = \frac{[H_3O \cdot 3H_2O \cdot 3TbF] HNbF_7]_{орг}}{[NbOF_5^{2-}]_{водн} [H^+]_{водн}^4 [F^-]_{водн}^2 [TbF]_{орг}^3}.$$

Отсюда

$$D_{Ta} = K_{Ta} [H^+]_{водн}^2 [TbF]_{орг}^3;$$

$$D_{Nb} = K_{Nb} [H^+]_{водн}^4 [F^-]_{водн}^2 [TbF]_{орг}^3.$$

Из этого следует, что коэффициент распределения ниобия в большей степени зависит от концентрации водородных ионов, чем D_{Ta} . Поэтому ниобий экстрагируется только при концентрации HF > 4 моль/л.

Максимум на кривой экстракции тантала объясняется конкурирующим извлечением в органическую фазу фтористоводородной кислоты с образованием сольвата ТБФ · HF. В этом случае экстракция протекает по реакции



Отсюда

$$D_{Ta} = K_{Ta} [TbF \cdot HF]_{орг}^3 / ([H^+]_{водн} [F^-]_{водн}^3).$$

Таким образом, D_{Ta} уменьшается с увеличением концентрации ионов водорода и фтора.

Технология извлечения и разделения тантала и ниобия экстракцией ТБФ из плавиково-кислых растворов включает три стадии.

Первоначально из раствора с концентрацией HF ~ 12 моль/л экстрагируют совместно Ta + Nb, отделяя их от примесей (Fe, Mn, Ti, Si, Sn и др.), имеющих низкие коэффициенты распределения ($D = 0,001 \div 0,01$). Затем реэкстрагируют Nb небольшим количеством воды, взятым из расчета на получение реэкстракта с концентрацией HF ≈ 2 моль/л (плавиковая кислота реэкстрагируется вместе с Nb и, кроме того, образуется при гидролизе H_2NbF_7 до H_2NbOF_5). После этого реэкстрагируют тантал раствором NH_4F .

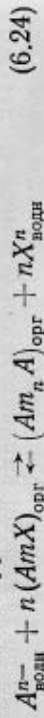
§ 6.7. Равновесие анионообменной экстракции [6]

Металлсодержащие анионы, извлекаемые в органическую фазу при анионообменной экстракции, имеют различную природу.

Такие металлы, как Re, Mo, W, находятся в водных растворах в форме простых или полимерных анионов ReO_4^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , $Mo_7O_{24}^{6-}$, $HW_6O_{21}^{5-}$, $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$, $H_2W_{12}O_{40}^{5-}$ и др., которые переходят в органическую фазу. Многозарядные анионы большей частью извлекаются в протонизированной форме с более низким зарядом.

Большое число металлов переходит в органическую фазу в форме комплексных анионов: CoCl_4^{2-} , FeCl_4^- , PtCl_6^{2-} , TaF_7^- и др., причем в водном растворе преобладающей формой могут быть не комплексные анионы, а катионы металлов.

Экстракция анионов, присутствующих в водной фазе, описывается уравнением



(здесь Am^+ обозначает NR_4^+ при экстракции солями ЧАО или $NR_xH_{4-x}^+$, $x=1 \div 3$, при экстракции аминами). Константа равновесия

$$K_C = \frac{[Am_n A]_{\text{орг}} [X^-]_{\text{водн}}^n}{[A^{n-}]_{\text{водн}} [AmX]_{\text{орг}}^n};$$

$$D = \frac{[Am_n A]_{\text{орг}}}{[A^{n-}]_{\text{водн}}};$$

$$\lg D = \lg K_C + n \lg [AmX]_{\text{орг}} - n \lg [X^-]_{\text{водн}}. \quad (6.25)$$

Таким образом, коэффициент распределения уменьшается по мере увеличения концентрации ионов X^- в водном растворе. Тангенс угла наклона прямой $\lg D = f\{\lg [X^-]_{\text{водн}}\}$ при $[AmX]_{\text{орг}} = \text{const}$ равен заряду аниона n .

Величина константы равновесия реакции экстракции, равная коэффициенту распределения при $[AmX]_{\text{орг}} = 1$ и $[X^-]_{\text{водн}} = 1$ и определяющая порядок, в котором анионы замещают друг друга, коррелируется с энергией гидратации аниона: чем больше энергия гидратации, тем труднее перевести анион из водной фазы в органическую и тем меньше константа равновесия.

Константа равновесия уменьшается в ряду: $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{OH}^-$ в соответствии с увеличением энергии гидратации:

Ион	ClO_4^-	NO_3^-	Cl^-	F^-	OH^-
$-\Delta G^\circ$ гидратации, кДж/моль	209	289	330	447	463

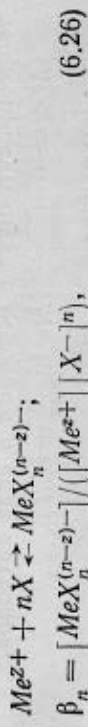
Примером практического использования экстракции металлодержакших анионов может служить извлечение рения из сернокислых растворов триоктилламином (ТООА) [5].

ТООА хорошо экстрагирует перренат-ион ReO_4^- в широком интервале концентраций серной кислоты (от 1 до

50 %); присутствие в растворе ионов Cl^- и NO_3^- до концентрации 150 г/л не влияет на экстракцию рения. Растворителем ТООА служит керосин в смеси со спиртом фракции C_7-C_9 . Резэкстракцию рения осуществляют 5—10 %-ным раствором аммиака.

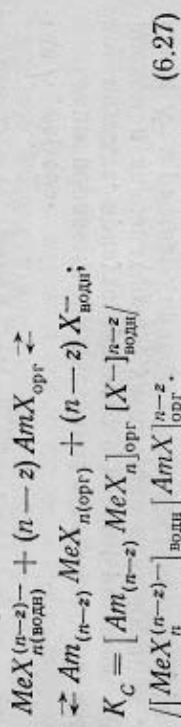
Процесс экстракции комплексных анионов более сложен; можно представить его протекающим в две стадии.

1. Образование комплексного аниона в водной фазе:



где β_n — константа образования комплекса.

2. Экстракция комплексного аниона



Выразим концентрацию анионного комплекса $\text{MeX}_n^{(n-z)-}$ через общую концентрацию металла в водной фазе, концентрацию аниона $X_{\text{водн}}^-$ и константу образования β_n , предполагая, что в водной фазе присутствуют только свободные катионы Me^{z+} металла и комплексные анионы $\text{MeX}_n^{(n-z)-}$:

$$[\text{Me}_\Sigma]_{\text{водн}} = [\text{MeX}_n^{(n-z)-}]_{\text{водн}} + [\text{Me}^{z+}]_{\text{водн}} =$$

$$[\text{MeX}_n^{(n-z)-}]_{\text{водн}} \left(1 + \frac{1}{\beta_n [X^-]_{\text{водн}}^n} \right);$$

$$[\text{MeX}_n^{(n-z)-}]_{\text{водн}} = \frac{[\text{Me}_\Sigma]_{\text{водн}} \beta_n [X^-]_{\text{водн}}^n}{1 + \beta_n [X^-]_{\text{водн}}^n}. \quad (6.28)$$

Подставив (6.28) в выражение (6.27), получаем

$$K_C = \frac{[Am_{(n-z)} \text{MeX}_{n(\text{орг})}]_{\text{водн}} [X^-]_{\text{водн}}^{n-z}}{[\text{Me}_\Sigma]_{\text{водн}} \beta_n [X^-]_{\text{водн}}^n + \beta_n [X^-]_{\text{водн}}^n [AmX]_{\text{орг}}^{n-z}}. \quad (6.29)$$

Поскольку $[AmX]_{орг}^{n-z} / [MeX_n]_{орг} / [Me]_{водн} = D$, из уравнения (6.29) получаем

$$D = K_c \frac{[AmX]_{орг}^{n-z} \beta_n [X^-]_{водн}^n}{1 + \beta_n [X^-]_{водн}^n} \frac{1}{[X^-]_{водн}^{n-z}} \quad (6.30)$$

При $\beta_n [X^-]_{водн}^n \ll 1$ (низкая концентрация ионов X^- в растворе, малая величина β_n) металл в водном растворе присутствует в основном в виде катионов:

$$[MeX_n^{(n-z)-}]_{водн} \ll [Me^{z+}]_{водн} \approx [Me]_{водн}$$

В этом случае

$$D = K_c [AmX]_{орг}^{n-z} \beta_n [X^-]_{водн}^n / [X^-]_{водн}^{n-z} \quad (6.31)$$

или $D = K_c [AmX]_{орг}^{n-z} [X^-]_{водн}^z$,

где $K_c = K_c \beta_n$.

Таким образом, при экстракции комплексных анионов металла, присутствующего в водном растворе в основном в виде катионов, увеличение концентрации лиганда X^- в растворе приводит к возрастанию коэффициента распределения.

При $\beta_n [X^-]_{водн}^n \gg 1$ (высокая концентрация ионов X^- в растворе, большая величина β_n) в водном растворе преобладают комплексные анионы и равновесие экстракции описывается выражением (6.27).

В этом случае

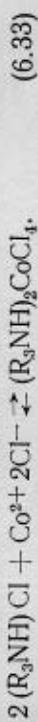
$$D = K_c [AmX]_{орг}^{n-z} / [X^-]_{водн}^{n-z} \quad (6.32)$$

т. е. коэффициент распределения так же, как при экстракции простых анионов, уменьшается по мере увеличения концентрации анионов X^- .

В общем случае, описываемом выражением (6.30), зависимость коэффициента распределения от концентрации X^- должна иметь максимум. При концентрациях X^- , меньших, чем соответствующая D_{max} , коэффициент распределения растет, а при больших падает по мере увеличения концентрации X^- . Положение максимума определяется величиной β_n и K_c , значениями n , z и концентрациями экстрагента и металла.

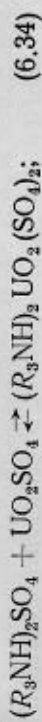
Одним из примеров экстракции солями аминнов с образованием в органической фазе комплексного аниона служит экстракция кобальта (II) из солянокислых рас-

воров с целью очистки его от примесей сопутствующих элементов. Реакция экстракции:



Экстракцию проводят из растворов с высокой концентрацией иона хлора, создаваемой введением хлористых солей (380—400 г/л $CaCl_2$), и содержанием кобальта 100—150 г/л хлористой солью триакилламмония (C_7-C_9). Состав органической фазы: 25 % ТАА, 25 % спиртов (C_7-C_9) и 50 % керосина. Из экстракта кобальт рекстрагирует водой.

Другой пример — извлечение урана из сернокислых растворов сульфатом триоктиламмония. В сернокислых растворах U(VI) может присутствовать в форме UO_2SO_4 и комплексных анионов $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ и $UO_2(SO_4)_3^{4-}$, соотношение между которыми определяется составом раствора. В зависимости от кислотности и концентрации ионов SO_4^{2-} экстракция может протекать по типу присоединения или анионного обмена:



Экстракцию проводят из растворов, содержащих до 1 г/л урана, при $pH < 3$. В качестве экстрагента используют 5 %-ный раствор третиного или разветвленного вторичного амина в керосине с добавкой 2—4 % н-децилового спирта. Содержание урана в рафинате после 3—5 ступеней противоточной экстракции при отношении объемов фаз $V_{орг} : V_{водн} = 1 : 4$ снижается до 5 мг/л (извлечение в экстракт ~99,5 %). Реэкстракцию проводят контактом органической фазы с раствором хлорида, нитрата или карбоната натрия при $V_{орг} : V_{водн} = (5 \div 10) : 1$, получая растворы с содержанием урана до 40 г/л.

§ 6.8. Равновесие катионообменной экстракции

Случай отсутствия полимеризации

Если в водной и органической фазах нет полимерных форм, то экстракция катионов органической кислотой описывается уравнением



где S — количество дополнительно сольватированных молекул кислоты; $(HR)_2$ — димеризованная молекула кислоты.

Концентрационная константа равновесия реакции

$$(6.36) \quad K_C = [MeR_n(HR)_s]_{орг} [H^+]_{водн}^n / ([Me^{n+}]_{водн} \times \times [(HR)_2]_{орг}^{(n+s)/2}), \quad (6.37)$$

причем в этом выражении $[MeR_n(HR)_s]_{орг} / [Me^{n+}]_{водн} = D$. Поэтому

$$K_C = D [H^+]_{водн}^n / [(HR)_2]_{орг}^{(n+s)/2} \quad (6.38)$$

$$\text{и } \lg D = \lg K_C + [(n+s)/2] \lg [(HR)_2]_{орг} + n pH. \quad (6.39)$$

Если $[(HR)_2]_{орг} \gg [Me^{n+}]_{водн}$, то $[(HR)_2]_{орг} \approx \text{const}$.

Из уравнения (6.38), обозначив K' произведение

$$K_C [(HR)_2]_{орг}^{(n+s)/2}, \text{ получим } K' = D [H^+]_{водн}^n, \text{ откуда} \quad (6.40)$$

$$\lg D = \lg K' + n pH.$$

Таким образом, $\lg D$ — линейная функция pH и не зависит от концентрации катионов $[Me^{n+}]$. Наклон прямой равен заряду катиона.

При равном объеме фаз и $D=1$ степень экстракции $E=50\%$. Подставив $\lg D=0$ в уравнение (6.40), можно

определить значение pH , при котором $E=50\%$ (так называемый pH полуэкстракции — $pH_{1/2}$):

$$pH_{1/2} = - \lg K' / n. \quad (6.41)$$

Так как $E = D \cdot 100 / (D+1)$, и при $[(HR)_2] = \text{const } D = K' / [H^+]_{водн}^n$, то $E = 100 K' \cdot 10^{n pH} / (K' \cdot 10^{n pH} + 1)$.

В сравнительно узком интервале pH значение $K' \times 10^{n pH}$ изменяется от $K' \cdot 10^{n pH} \ll 1$ до $K' \cdot 10^{n pH} \gg 1$, а значение E соответственно от $E \approx 0\%$ до $E = 100\%$.

Типичные кривые зависимости степени экстракции микроколичеств катионов двухвалентных металлов мо-

Me^{2+}	...	Bi	Fe	Ti	Sb	Ga	
$pH_{1/2}$...	0,46	0,99	1,3	2,3	2,58	
Me^{2+}	...	Cr	In	Al	Ce, Y	La	
$pH_{1/2}$...	2,64	3,13	3,19	3,42	3,59	
Me^{2+}	...	Sn	Pb	Cu	Cd	Zn	Ca
$pH_{1/2}$...	1,96	2,5	3,14	3,78	4,32	4,38
Me^{2+}	...	Ba	Ni	Co	Mn	Mg	

нокарбоновыми кислотами от pH показаны на рис. 6.5.

Для неразбавленных алифатических монокарбоновых кислот фракции C_7-C_9 изучена зависимость $E=f(pH)$ для 28 элементов и построены катионообменные ряды [9]:

$pH_{1/2}$...	4,39	4,56	4,68	4,74	4,92
Me^{+}	...	Ag	Cs, Rb, K	Na	Li	
$pH_{1/2}$...	3,...	4,60	5,10	5,74	

Экстрагируемость ионов металлов уменьшается с

возрастанием pH полуэкстракции, т. е. катион, стоящий в ряду выше, вытесняет

из органической фазы все нижестоящие катионы. Экстрагируемость, как правило,

снижается при переходе от Me^{3+} к Me^{2+} и Me^{+} . В ряду

катионов с одинаковым зарядом существенное значение имеют различия в энергиях гидратации ионов.

Разделение катионов экстракцией по типу обменных межфазных реакций металл—металл используют в гидрометаллургии. Этим

способом с помощью органических кислот жирного

ряда разделяют железо и кобальт, медь и кобальт, далеко отстоящие в катионооб-

менном ряду, и даже близко стоящие кобальт и никель. В последнем случае требуется проведение многоступенчатой экстракции.

Примеры разделения элементов на основе реакций межфазного катионного обмена (вверху органическая фаза, внизу водная):

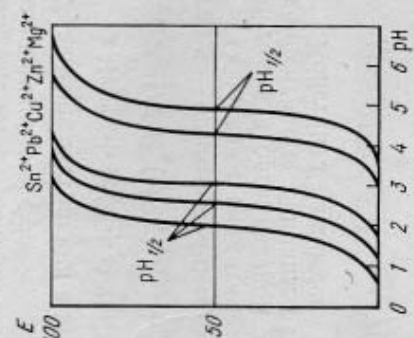
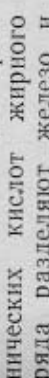
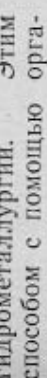
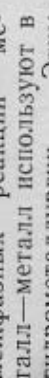
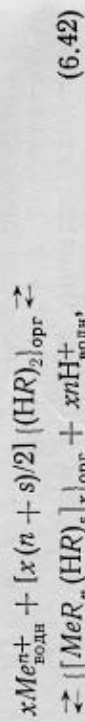


Рис. 6.5. Кривые зависимости степени экстракции E от pH раствора при экстракции катионов двухвалентных металлов алифатическими монокарбоновыми кислотами

Из смеси сульфатов кобальта и никеля, содержащей 42,4 % Co и 57,6 % Ni, в результате экстракционного разделения получают растворы, следующего состава: 1) 99,82 % Co, 0,18 % Ni и 2) 99,87 % Ni и 0,13 % Co.

Случай полимеризации соединений в органической фазе

Уравнение экстракции в этом случае имеет вид:



где x — степень полимеризации.

Обозначим аналитическую молярную концентрацию металла в органической фазе $[Me]_{орг}$. Тогда молярная концентрация полимера $[MeR_n(HR)_s]_x$ будет $[Me]_{орг} \cdot x$. Константа равновесия реакции экстракции равна

$$K_C = \frac{[Me]_{орг} [H^+]_{водн}^{xn}}{[Me^{n+}]_{водн} [(HR)_{2,орг}]^{x(n+s)/2}} \quad (6.43)$$

или

$$K_C x = [Me]_{орг} [H^+]_{водн}^{xn} / ([Me^{n+}]_{водн} [(HR)_{2,орг}]^{x(n+s)/2}) \quad (6.44)$$

Поскольку $[Me]_{орг} / [Me^{n+}]_{водн} = D$,

$$K_C x = D [H^+]_{водн}^{xn} / ([Me^{n+}]_{водн} [(HR)_{2,орг}]^{x(n+s)/2}) \quad (6.45)$$

$$\lg D = \lg K_C + \lg x + (x-1) \lg [Me^{n+}]_{водн} + [x(n+s)/2] \lg [(HR)_{2,орг}] + x \lg [H^+]_{водн} \quad (6.46)$$

Выразим $[Me^{n+}]_{водн}$ через исходную концентрацию $[Me]_{исх}$. При одинаковых объемах органической и водной фаз

$$D = ([Me]_{исх} - [Me^{n+}]_{водн}) / [Me^{n+}]_{водн} \quad (6.47)$$

Из уравнения (6.47) получаем $[Me]_{исх} = [Me^{n+}]_{водн} \times (D+1)$;

$$[Me^{n+}]_{водн} = [Me]_{исх} / (1 + D) \quad (6.48)$$

Подставив значение $[Me^{n+}]_{водн}$ из уравнения (6.48) в (6.46), получаем

$$\lg D = \lg K_C + \lg x + (x-1) \lg [Me]_{исх} - (x-1) \lg (D+1) + [x(n+s)/2] \cdot \lg [(HR)_{2,орг}] + x \lg [H^+]_{водн} \quad (6.49)$$

$$\lg [D(D+1)^{x-1}] = K_1 + (x-1) \lg [Me]_{исх} + [x(n+s)/2] \lg [(HR)_{2,орг}] + x \lg [H^+]_{водн} \quad (6.50)$$

где $K_1 = \lg K_C + \lg x$.

Таким образом, в случае полимеризации коэффициент распределения D зависит от pH, концентрации экстрагента и от исходной концентрации металла.

Уравнение (6.50) является более общим, чем (6.39); последнее можно получить из (6.50) при $x=1$ (т. е. при отсутствии полимеризации).

Если $D \gg 1$, то $D(D+1)^{x-1} \approx D^x$ и

$$\lg D = K_2 + [(x-1)/x] \lg [Me]_{исх} + [(n+s)/2] \lg [(HR)_{2,орг}] + n \lg [H^+]_{водн} \quad (6.51)$$

где $K_2 = K_1/x$, т. е. тангенс угла наклона прямой $\lg D = f(\text{pH})$ при $[Me]_{исх} = \text{const}$ и $[(HR)_{2,орг}] = \text{const}$ равен заряду катиона так же, как при отсутствии полимеризации.

В случае $D \ll 1$ $D(D+1)^{x-1} \approx D$, справедливо уравнение

$$\lg D = K_1 + (x-1) \lg [Me]_{исх} + [x(n+s)/2] \times \times \lg [(HR)_{2,орг}] + x \lg [H^+]_{водн} \quad (6.52)$$

и тангенс угла наклона прямой $\lg D = f(\text{pH})$ в x раз больше заряда катиона.

В случае полимеризации соединения в водной фазе при отсутствии полимеризации в органической фазе аналогичный сделанному выше вывод приводит к следующему уравнению зависимости D от исходной концентрации металла в водной фазе и концентрации экстрагента:

$$\lg [D^x / (D+1)^{x-1}] = K_1 - (x-1) \lg [Me]_{исх} + [x(n+s)/2] \lg [(HR)_{2,орг}] + x \lg [H^+]_{водн} \quad (6.53)$$

где x — число атомов металла в доминирующем в водном растворе катионе (заряд катиона $nx+$); $K_1 = \lg K_C - \lg x$.

При $x=1$ уравнение (6.53) превращается в (6.39), соответствующее отсутствию полимеризации.

§ 6.9. Синергетный эффект при использовании двух экстрагентов

При использовании смеси двух экстрагентов в ряде случаев наблюдаются отклонения от аддитивности экстрак-

ции. Эти отклонения могут быть положительными (синергетный эффект) и отрицательными (антисинергетный эффект). Явление синергизма, открытое в 1957 г., нашло использование в технологии. Синергизм наблюдается во многих экстракционных системах и обусловлен химическими взаимодействиями в органической фазе.

Эффект смешения экстрагентов (ЭС) равен [10]:

$$\text{ЭС} = D_{\text{экст}}/D_{\text{расч}} \quad (6.54)$$

где $D_{\text{экст}}$ и $D_{\text{расч}}$ — найденный экспериментально и вычисленный (из предположения аддитивности) коэффициент распределения.

Если ЭС = 1, синергетный или антисинергетный (антагонистический) эффект отсутствует; при ЭС > 1 имеет место синергетный эффект, при ЭС < 1 — антисинергетный эффект.

Для системы из смеси экстрагентов Э₁ и Э₂ расчет $D_{\text{расч}} \equiv D_{\text{Э}_1+\text{Э}_2}$ можно проводить по формуле:

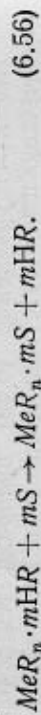
$$D_{\text{Э}_1+\text{Э}_2} = D_{\text{Э}_1} (1 - x_2)^{q_1} + D_{\text{Э}_2} x_2^{q_2} \quad (6.55)$$

где x_2 — мольная доля второго экстрагента; q_1 и q_2 — солявные числа для экстрагентов Э₁ и Э₂.

Синергетные эффекты наблюдаются в ряде систем с солеобразующим (органические кислоты, амины) и нейтральными экстрагентами (ТБФ, кетоны), двумя нейтральными экстрагентами, смесью катионообменного и анионообменного экстрагентов, в системах хелатный — нейтральный экстрагенты [11].

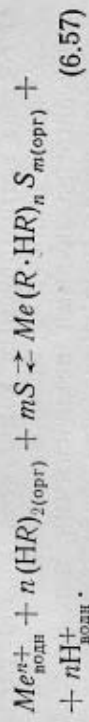
Рассмотрим в качестве примера лишь некоторые случаи синергизма.

В системах катионообменный экстрагент (кислота HR) — нейтральный экстрагент (S) синергизм может быть обусловлен замещением сольватно связанных молекул HR молекулами S:



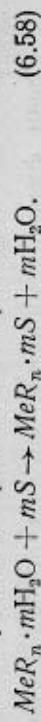
Выделение молекул свободного экстрагента HR, который обычно экстрагирует лучше, чем нейтральный, вызывает дополнительную экстракцию металла, что приводит к резкому возрастанию коэффициента распределения (иногда в 1000—10000 раз).

Кроме того, синергизм в системе органическая кислота — нейтральный экстрагент объясняется с помощью механизма присоединения по реакции



В этом случае вследствие повышения координационного числа и образования более крупной молекулы возрастает коэффициент распределения.

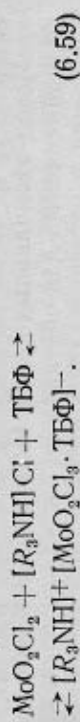
В других случаях синергизм в рассматриваемой системе объясняется вытеснением сольватно связанной воды молекулами нейтрального экстрагента:



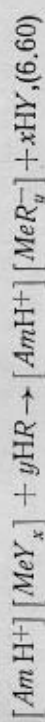
Это приводит к образованию лучше экстрагируемого комплекса.

Менее выражен синергизм при экстракции смесями анионообменного (соли ЧАО, аминов) и нейтрального (ТБФ или др.) экстрагентов. Некоторые исследователи считают, что синергизм в такой системе вызван частичным замещением сольватной воды в соли амина молекулами нейтрального экстрагента, аналогично уравнению (6.58).

В. С. Шмидт и соотр. [12] показали, что синергетный эффект при экстракции молибдена (VI) из солянокислых растворов смесью ТОА и ТБФ объясняется включением молекулы ТБФ в анионный комплекс молибдена. Экстракция протекает по уравнению



Синергизм экстракции смесью анионообменного и катионообменного экстрагентов можно объяснить замещением в комплексе неорганического аниона органическим, что приводит к образованию лучше экстрагируемого соединения:



где HR — органическая кислота; HY — минеральная кислота; $[AmH^+]$ — органический катон (алкиламмоний).

§ 6.10. Методы исследования состава экстрагируемых соединений

О составе экстрагируемых комплексов можно сделать достоверные заключения, лишь сопоставляя результаты, полученные различными независимыми методами. Для этой цели используют химические, физико-химические и физические методы исследования.

К химическим методам относится *метод насыщения*, который заключается в определении (на основе химического анализа) отношения числа молекул экстрагента и экстрагируемого соединения при насыщении последним органической фазы (раствора экстрагента в разбавителе).

Среди физико-химических методов наиболее часто используют *метод сдвига равновесия* (метод тангенса угла наклона) и *метод изомолярных серий*. В основе метода сдвига равновесия лежат приведенные выше зависимости коэффициента распределения от концентрации экстрагента, аниона, который входит в состав образующего соединения, ионов водорода и др. [Уравнения (6.18), (6.25), (6.39) и т. п.]. Так, в одном из вариантов метода — методе разбавления — сольватное число определяется как тангенс угла наклона зависимости логарифма коэффициента распределения от логарифма концентрации свободного экстрагента. Метод можно использовать при низких концентрациях экстрагента в органической фазе (когда коэффициент активности $\gamma_{орг} \approx 1$) и при отсутствии полимеризации экстрагента в органической фазе [1].

Метод изомолярных серий Остромысленского—Джоба, применяемый для определения состава сольватов, заключается в изучении зависимости некоторого свойства системы (оптическая плотность, температура замерзания и др.), связанного с концентрацией образующегося соединения, от ее состава при постоянной сумме числа молей исходных веществ, но переменном количестве каждого из них. Составу сольвата отвечает максимальное значение определяемого свойства [1, 13]. Как и в случае метода сдвига равновесия, исследования проводят при низких концентрациях взаимодействующих компонентов, когда можно принять, что их коэффициенты активности равны единице.

Следует учитывать, что методы насыщения, сдвига

равновесия и изомолярных серий дают надежные результаты при образовании в системе только одного соединения.

В исследованиях химизма экстракции важное место среди физических методов занимает инфракрасная спектроскопия (ИКС) [14, 15]. Изучение спектров поглощения в ИК-области дает информацию о наличии тех или иных групп и связей в молекуле экстрагируемого соединения и изменениях (сдвигах) полос поглощения, характерных для отдельных связей. Метод, в частности, позволяет выяснить, имеет ли место сольватный или гидратно-сольватный тип экстракции нейтрального экстрагентом.

Используют также методы *комбинационного рассеяния света* и *протонового магнитного резонанса*. Описание их можно найти в литературе [14, 15].

§ 6.11. Диаграммы распределения и разделения

А. В. Николаев для изображения экстракционных фазовых равновесий предложил диаграммы распределения и диаграммы разделения [16]. На диаграмму фазового равновесия (в прямоугольных координатах с участием воды) наносят величины коэффициентов распределения или коэффициентов разделения.

В качестве примера рассмотрим диаграмму распределения системы $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O—(C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (рис. 6.6). На диаграмме изображена изотерма системы в прямоугольных координатах $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$. Ветви насыщения относятся к следующим твердым фазам: NH_4NO_3 (I), $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (III). Для составов, отвечающих насыщенным растворам, и в поле ненасыщенных растворов нанесены величины коэффициентов распределения $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ между водной фазой и эфиром $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Они наносятся в точке состава равновесного водного раствора, полученного после контакта его с органической фазой. Точки с одинаковыми значениями коэффициента распределения соединяют линиями, получая диаграмму распределения. Такая диаграмма позволяет выявить области приемлемых для практики экстракционных извлечений и оптимальные условия экстракции.

Так, на диаграмме можно выделить большую область составов с относительно постоянными и достаточно высокими значениями D от 0,9 до 0,75. Области составов водных растворов с максимальной концентрацией уранилнитрата (в частности, вблизи эвтоникки — точка Э) отвечают составы органических фаз с высокой концентрацией урана. В области малых концентраций уранилнитрата и высоких концентраций NH_4NO_3 (высаливатель) находится наиболее высокие значения коэффициентов распределения ($D=2,26$).

Дополнительные данные об условиях экстракции можно получить, нанеся на диаграмму *луч экстракции*. Этим термином А. В. Николаев назвал геометрическое место равновесных составов водной фазы при проведении многократной экстракции из какого-либо исходного водного раствора. Луч экстракции прямолинейны и сходятся в точке состава вещества, извлекаемого из водной фазы.

На рис. 6.6 показаны три луча экстракции А, В и С. Высокое извлечение при относительно небольшом числе стадий экстракции будет в области составов, прилегающих к лучу А. В области луча В потребуется значительно больше ступеней экстракции для достижения удовлетворительного извлечения. В области луча С удовлетворительное извлечение в экстракт практически невозможно.

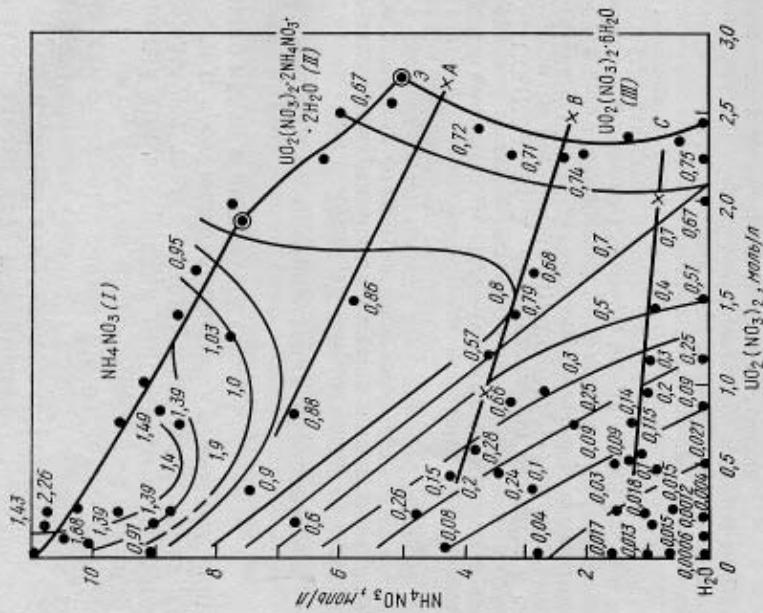


Рис. 6.6. Диаграмма распределения системы NH_4NO_3 — $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ — H_2O — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (прямые линии — лучи экстракции)

В качестве примера диаграмм распределения на рис. 6.7 приведена диаграмма для системы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ — HNO_3 — H_2O —ГБФ.

Область оптимального распределения урана и азотной кислоты лежит в пределах 10—40 % HNO_3 для всех концентраций соли урана. Максимальное значение β равно 222 при ~15 % HNO_3 и 3 % $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

Совместное рассмотрение диаграмм распределения, диаграмм разделения и лучей экстракции дает полное описание хода экстракционного процесса для любого исходного раствора.

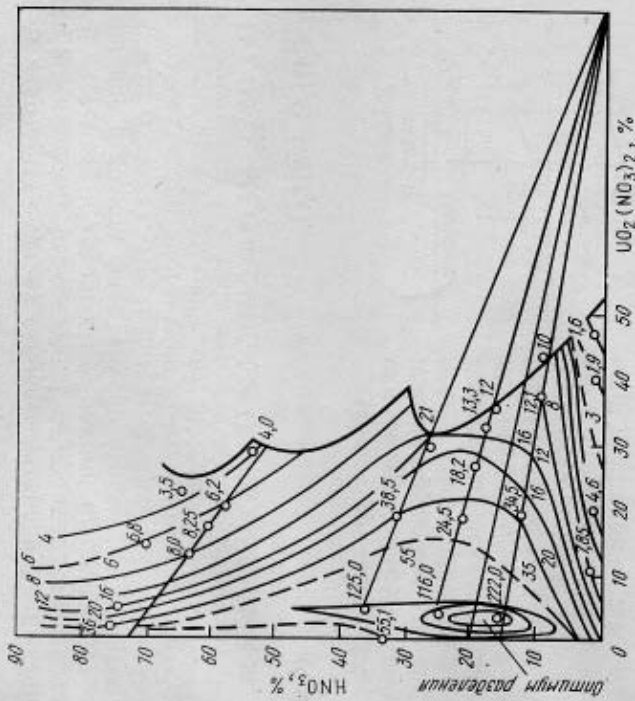


Рис. 6.7. Диаграмма разделения системы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ — HNO_3 — H_2O —ГБФ; $\beta = D_{\text{UO}_2}(\text{NO}_3)_2 / D_{\text{HNO}_3}$ (прямые линии — лучи экстракции)

Детально этот новый способ изображения экстракционных равновесий описан в работе [16].

§ 6.12. Кинетика процессов экстракции [4, 18]

Скорость установления равновесного распределения вещества между двумя контактирующими жидкими фазами — водной и органической определяется: а) скоростью массопереноса веществ внутри водной и органической фаз и через границу их раздела; б) скоростью химических реакций в каждой из фаз или на межфазной границе.

В условиях интенсивного перемешивания фаз, осуществляемого в экстракторах, массопереноса происходит с высокой скоростью. В экстракционных системах, используемых в гидрометаллургии, скорости химической реакции обычно также достаточно высокие. Поэтому большей частью равновесие устанавливается в течение 3—5 мин.

В некоторых случаях скорость экстракции лимитируется химическими реакциями. Как правило, это относится к системам, в которых экстракция предшествует образованию в водной фазе внутрикомплексного соединения или сольвата. Примером может служить образование сольвата при экстракции уранилнитрата, молекулы которого в воде гидратированы, МИБК:



Общее уравнение скорости экстракции, учитывающее диффузионные и химические сопротiwвления, можно вывести, исходя из модели, представленной на рис. 6.8. Согласно модели, у поверхности раздела фаз имеются тонкие пограничные слои толщиной δ_R и δ_E , в которых резко изменяется концентрация, и перенос вещества осуществляется преимущественно молекулярной диффузией (хотя имеет место и конвективный перенос). Принимается, что диффундируют только молекулы одного вещества (на схеме — от водной фазы — raffinate к органической — экстракту).

Примем следующие обозначения: R — рафинат; E — экстракт; C — концентрация распределяемого компонента; C_R и C_E — средние концентрации распределяемого компонента в рафинате и экстракте; C_{R_i} и C_{E_i} — концентрации на поверхности каждой из фаз; $C_{R_i}^*$ и $C_{E_i}^*$ — концентрации на поверхности фаз, равновесные соответственно с C_{E_i} и C_{R_i} ; C_R^* и C_E^* — концентрации в объеме фаз, равновесные соответственно с концентрацией C_E и C_R .

Если коэффициент распределения α принять постоянным, то $C_E^* = \alpha C_R$; $C_{E_i}^* = \alpha C_{R_i}$; $C_{R_i}^* = C_{E_i}^* / \alpha$; $C_R^* = C_E^* / \alpha$. Смысл этих соотношений более наглядно демонстрирует диаграмма равновесия в системе координат $C_R - C_E$ (рис. 6.9). Точка 1 с координатами (C_R, C_E) представляет состав обеих фаз; точка 2 (C_{R_i}, C_{E_i}) — концентрации на поверхности контакта фаз (точка 2 не лежит на кривой равновесия, как это имело бы место в случае отсутствия химической реакции). Примем, что протекающая на поверхности реакция — первого порядка, причем константы скорости прямой и обратной реакций равны K_1 и K_2 . Тогда при стационарном

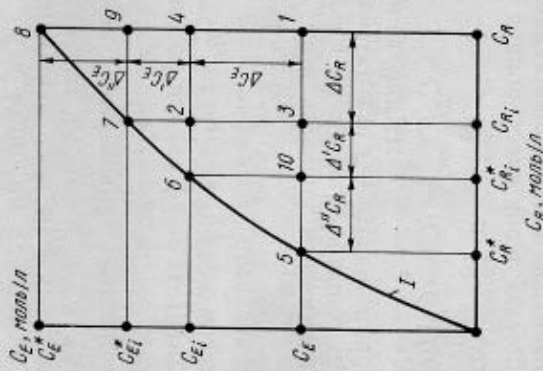


Рис. 6.9. Распределение концентраций в случае диффузии и гетерогенной химической реакции на поверхности раздела органической и водной фаз:

I — кривая равновесия

состоянии скорость химической стадии определяется уравнением

$$j = K_1 C_{R_i} - K_2 C_{E_i} = K_1 [C_{R_i} - (K_2/K_1) C_{E_i}] = K_1 (C_{R_i} - C_{E_i}^*),$$

$$j = (K_2/K_1) C_{E_i} - C_{R_i}^*$$

Действительно, при равновесии отношение констант скоростей прямой и обратной реакций равно коэффициенту распределения α . Поэтому $K_2/K_1 = 1/\alpha$; $C_{E_i}^* / \alpha = C_{R_i}^*$. Поток диффузии в слое рафината $j_2 = \beta_R (C_{R_i} - C_R)$, где $\beta_R = D/\delta_R$ — коэффициент массопередачи. Поток диффузии в слое экстракта

$$j_3 = \beta_E (C_{E_i} - C_E) = \beta_E (\alpha C_{R_i} - \alpha C_R) = \alpha \beta_E (C_{R_i} - C_R).$$

При установившемся режиме $j_1 = j_2 = j_3 = j$; после преобразований получаем

$$j = (C_R - R_R^*) / (1/\beta_R + 1/\alpha\beta_E + 1/K_1). \quad (6.62)$$

В зависимости от величины диффузионных сопротивлений $1/\beta_R$, $1/(\alpha\beta_E)$ и химического сопротивления $1/K_1$ процесс лимитируется массопередачей или химической реакцией.

Как видно на диаграмме равновесия (см. рис. 6.9), движущая сила массопередачи в фазе рафината представлена отрезком $I-3$ ($\Delta C_R = C_R - C_{R_i}$); движущая сила химической реакции — отрезком $3-10$ ($\Delta^* C_R = C_{R_i} - C_{R_i}^*$); движущая сила массопередачи в пограничной пленке фазы экстракта — отрезком $10-5$ ($\Delta'' C_R = C_{R_i}^* - C_R^*$). Суммарную движущую силу, отнесенную к фазе рафината, представляет отрезок $I-5$ ($\Delta^* C_R = C_R - C_R^*$).

При изучении кинетики экстракции протекание процесса во времени обычно характеризуют зависимостью $I = f(\tau)$, где I — степень приближения к равновесию (доли единицы):

$$I = C_E / C_{org}^* = (C^0 - C_R) / (C^0 - C_{водн}^*).$$

Здесь C_{org}^* и $C_{водн}^*$ — концентрации в органической и водной фазах после установления равновесия; C^0 — исходная концентрация водного раствора.

Выполнив несложные преобразования, из уравнения (6.62) можно получить

$$\frac{dI}{d\tau} = \frac{1}{1/\beta_R + 1/(\alpha\beta_E) + 1/K_1} \frac{1 + \alpha}{\alpha} S(1 - I),$$

где S — поверхность межфазного контакта, или, обозначив

$$\frac{1}{1/\beta_R + 1/(\alpha\beta_E) + 1/K_1} \frac{1 + \alpha}{\alpha} S \equiv a, \quad (6.63)$$

$$dI/d\tau = a(1 - I).$$

При постоянных коэффициентах массопередачи и расщепления, константе скорости и поверхности $a = \text{const}(I)$, и из выражения (6.63) следует:

$$\int_0^{1-I} \frac{1}{1-I} d(1-I) = \int_0^\tau a d\tau,$$

$$\ln(1 - I) = -a\tau. \quad (6.64)$$

Лимитирующую стадию процесса можно определить, изучив влияние условий экстракции на величину коэффициента a . Если основное значение имеют диффузионные сопротивления в водной или органической фазе, к увеличению a приводит более интенсивное перемешивание в соответствующей фазе; отсутствие влияния перемешивания и сильная зависимость a от температуры свидетельствуют о протекании экстракции в кинетической области. Следует, однако отметить, что в последнем случае обычно довольно трудно определить, какая именно реакция — в объеме одной из фаз или на поверхности их раздела — лимитирует процесс.

§ 6.13. Осуществление процессов экстракции [17]

Если коэффициенты распределения D велики, то в принципе можно осуществить полное извлечение металла за одну или две-три периодические операции экстракции.

При многократной периодической экстракции, зная величину D , можно найти оптимальное число операций экстракции и объема экстрагента в каждой из них для достижения максимального извлечения.

Примем $D = C_{орг} / C_{водн} = \text{const}$.

По балансу после одной операции

$$C_{org}^1 V_{org} + C_{водн}^1 V_{водн} = C_{водн}^0 V_{водн},$$

где V_{org} и $V_{водн}$ — объемы органической и водной фаз при каждой экстракции; $C_{водн}^1$ и C_{org}^1 — концентрации после одной операции; $C_{водн}^0$ — исходная концентрация в водном растворе.

Так как $C_{org}^1 = DC_{водн}^1$, то

$$DC_{водн}^1 V_{org} + C_{водн}^1 V_{водн} = C_{водн}^0 V_{водн},$$

$$\text{или } C_{водн}^1 (V_{водн} + DV_{org}) = C_{водн}^0 V_{водн};$$

$$C_{водн}^1 = C_{водн}^0 [V_{водн} / (V_{водн} + DV_{org})].$$

Аналогично после двух экстракций

$$C_{водн}^{II} = C_{водн}^I [V_{водн} / (V_{водн} + DV_{org})] = C_{водн}^0 [V_{водн} / (V_{водн} + DV_{org})]^2.$$

После n операций:

$$C_{\text{водн}}^n = C_{\text{водн}}^{\text{исх}} \left[\frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{водн}} + DV_{\text{орг}}} \right]^n \quad (6.65)$$

Анализ уравнения показывает, что при данном суммарном количестве экстрагента ($nV_{\text{орг}}$) наименьшая концентрация $C_{\text{водн}}^n$ достигается при большом n и малом $V_{\text{орг}}$ (т. е. при многоступенчатой экстракции малыми порциями экстрагента).

Однако при малых значениях D , когда требуется много ступеней, рациональней непрерывная экстракция, чем экстракция отдельными порциями экстрагента.

Непрерывные противоточные процессы экстракции осуществляют в аппаратах трех типов: в колоннах с насадкой или тарельчатых колоннах с пульсацией; в экстракторах типа смеситель-отстойник; в центробежных экстракторах.

В колонных экстракторах водный раствор и органическая фаза движутся навстречу друг другу. Для увеличения поверхности контакта фаз колонну заполняют насадкой (например, в форме колец) или устанавливают в ней ряд распределительных перегородок с различной формы (тарельчатые колонны).

На рис. 6.10 показана схема экстракционной колонны с насадкой. Органическая фаза, как более легкая, поступает в нижнюю часть колонны, а исходный водный раствор подается сверху. В верхней части колонны, где нет насадки, происходит разделение фаз и вывод экстракта. Водная фаза выводится снизу через сифонную трубку, служащую для поддержания постоянного уровня водной фазы в аппарате.

Противоточное перемещение жидкостей в насадочных или тарельчатых колоннах обеспечивается только за

счет действия силы тяжести. Поэтому они применимы лишь при достаточном различии плотностей водной и органической фаз.

Эффективность колонн с насадкой или тарелками сильно повышается, если потокам жидкостей в колонне сообщить возвратно-поступательные пульсации, создаваемые специальными устройствами.

В СССР разработаны и эксплуатируются пульсационные колонны с распределительными тарелками, имеющими щелевые отверстия, выполненные таким образом, что поток движется под углом к горизонтали и на каждой последующей тарелке он меняет направление (рис. 6.11).

Наиболее удобны пневматические пульсаторы с зонтичным распределительным механизмом. Опускание жидкости в пульсационной камере происходит под действием сжатого воздуха, подъем — при соединении камеры с внешней атмосферой.

В пульсационных колоннах с распределительными тарелками при импульсе, направленном вверх, органическая фаза проталкивается через щели и поднимается к расположенной выше тарелке. При импульсе обратного направления водная фаза перемещается через щели сверху вниз. Таким образом, пульсация обеспечивает противоток фаз вдоль колонны и их диспергирование. Пульсация в насадочных и тарельчатых колоннах увеличивает их производительность примерно в три раза.

Распространенными аппаратами для экстракции являются смесители-отстойники. Они состоят из камеры смешивания фаз с помощью мешалок или насоса-смесителя и камеры отстаивания (разделения) фаз. На рис. 6.12 показана ячейка распространного экстрактора типа смеситель-отстойник с насосом-смесителем. Ячейка состоит из смесительной камеры и отстойной камеры, разделенных перегородкой. Ряд ячеек соединяется друг с другом, образуя каскад смесителей-отстойников (рис. 6.13).

В смесительной камере установлена вращающаяся на валу турбинка, служащая для быстрого перемешивания водной и органической фаз, перекачивания фаз между соседними ячейками, а также для регулирования уровня жидких фаз. Смеситель разделен горизонтальной перегородкой на два отделения. Полный вал турбины проходит через отверстие в горизонтальной перего-

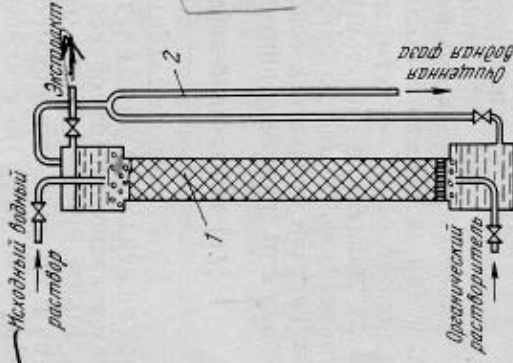


Рис. 6.10. Схема экстракционной колонны с насадкой: 1 — колонна с насадкой; 2 — сифонная трубка для вывода экстракта

Рис. 6.11. Схема экстракционной тарельчатой колонны с пульсационным устройством:
 1 — сифонная трубка для вывода рафината; 2 — нижняя отстойная зона; 3 — смотровые окна; 4 — штуцер для подачи органической фазы; 5 — рабочая часть колонны с насадкой; 6 — сливной карман для экстракта; 7 — вентиляционный штуцер; 8 — верхняя отстойная зона; 9 — успокоительная решетка; 10 — штуцер с распределителем для подачи водной фазы; 11 — пульсационная камера; 12 — пульсатор; 13 — ресивер сжатого воздуха; 14 — водные растворы; ЛФ (легкая фаза) — органическая фаза

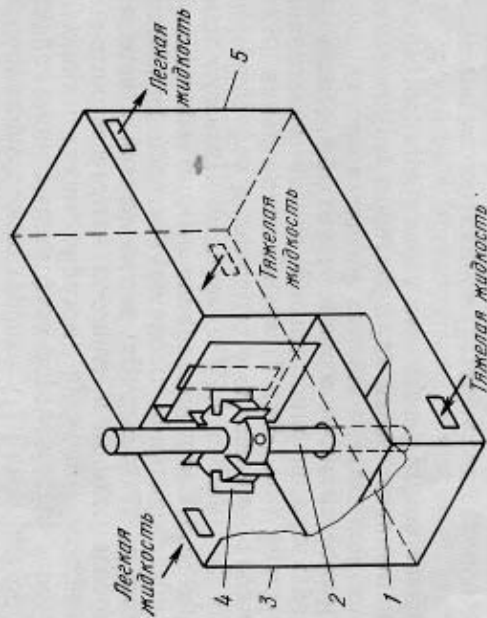
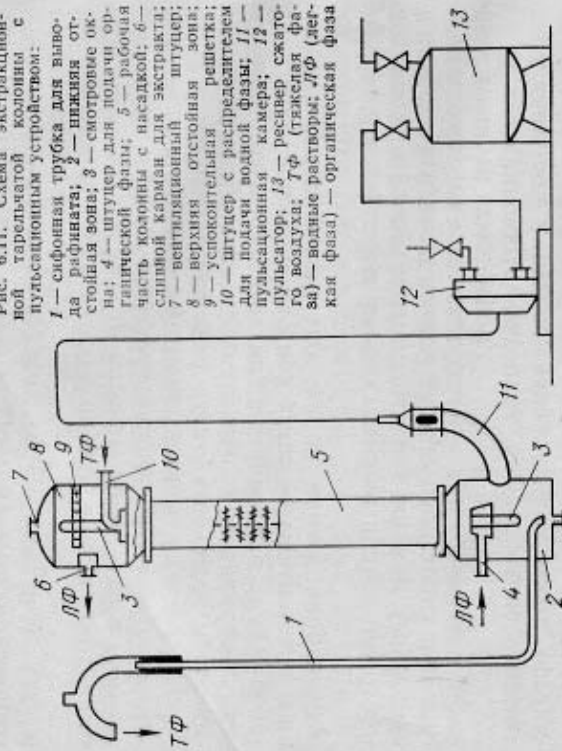


Рис. 6.12. Экстрактор типа смеситель-отстойник:

1 — переторжка; 2 — полый вал; 3 — камера смешивания; 4 — турбинка; 5 — камера отстаивания

родке. Водный раствор (тяжелая фаза) поднимается из нижнего отделения в верхний и выталкивается через отверстия между лопатками, где смешивается с органическим раствором (легкой фазой), поступающим в верхнюю часть смесительной камеры.

Производительность экстракторов колонного типа и смеситель-отстойников определяется преимущественно продолжительностью разделения фаз. Это ограничение в значительной мере устраняется в центробежных экстракторах. Распространенный аппарат этого типа — экстрактор Подбильника (рис. 6.14). Основной элемент экстрактора — ротор, в котором помещена выполненная из перфорированной ленты спираль. Ротор насажен на по-
 лый вал и вращается со скоростью 2000—5000 об/мин. Фазы подаются через цапфы вала, органическая — на периферию ротора, водная — ближе к центру. При вращении за счет центробежных сил фазы движутся прогноточно друг другу. Экстракт и рафинат также отводятся через цапфы вала — водная с периферии ротора, органическая — из области, близкой к центру.

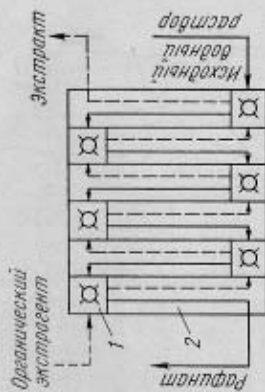


Рис. 6.13. Схема непрерывной противоточной экстракции в каскаде ячеек смеситель-отстойник (вид сверху):

1 — смеситель; 2 — отстойник

При разделении близких по свойствам элементов А и В используют схемы, содержащие экстракционную и промывную секции (рис. 6.15).

Органическая фаза, поступающая в промывную секцию, содержит, кроме элемента В, небольшое количество элемента А. При контакте органической фазы с промывным раствором (кислота, вода) элемент А, имеющий меньший коэффициент распределения, переходит в водную фазу, вместе с ним извлекается некоторое количество элемента В; водная фаза поступает в экстракционную секцию.

При проектировании непрерывной прогноточной экстракции нужно определить число теоретических ступеней

лений, необходимое для достижения заданных показателей. В случае каскада смесителей-отстойников практическая ступень может соответствовать теоретической

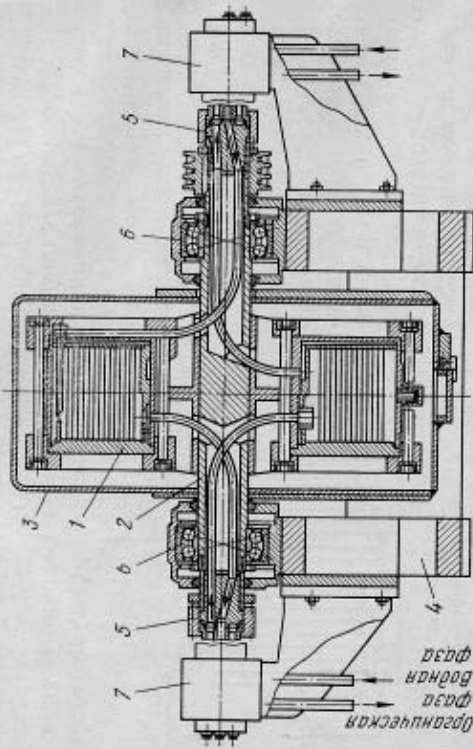


Рис. 6.14. Центробежный экстрактор Подольника:

1 — ротор; 2 — лопатки; 3 — кожух; 4 — станина; 5 — приемно-отводящее устройство; 6 — подшипники; 7 — коллекторы

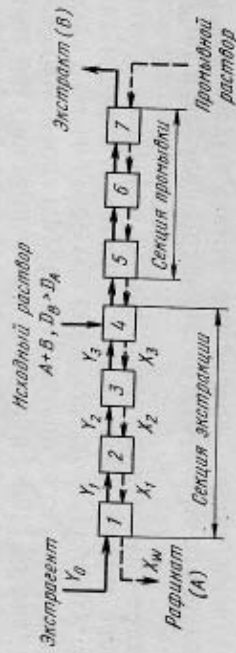


Рис. 6.15. Схема непрерывной противоточной экстракции:

Y_i — органическая фаза; X_i — водная фаза

ступени, если на каждой ступени устанавливается равновесие (выходящие со ступени органическая и водная фазы находятся в равновесии).

В случае колонны вводится понятие о высоте, эквивалентной теоретической ступени (ВЭТС).

ВЭТС — это длина участка колонны, на котором состав выходящей органической фазы соответствует равновесию с водной фазой, выходящей с противоположного конца этого участка (рис. 6.16).

Равновесию отвечают соотношения концентраций Y_4 и X_3 ; Y_3 и X_2 ; Y_2 и X_1 ; Y_1 и X_W , хотя, конечно, равновесия между соответствующими фазами нет — они не находят-

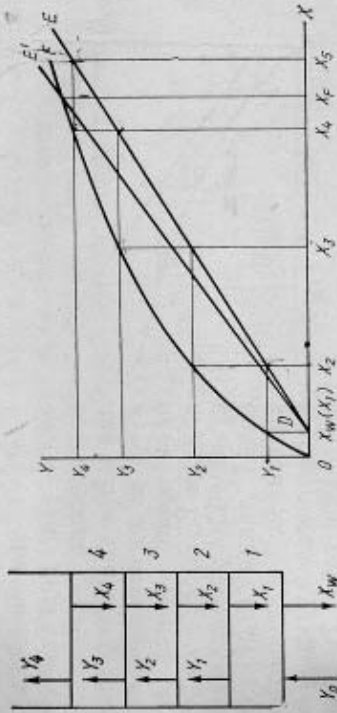


Рис. 6.16. Теоретические ступени (1—4) в экстракционной колонне

Рис. 6.17. Определение числа ступеней экстракции при неизменной изотерме

ся в контакте. В то же время фазы в одном и том же сечении колонны имеют неравновесные концентрации (Y_4 и X_4 ; Y_3 и X_3 ; Y_2 и X_2 ; Y_1 и X_1).

Число теоретических ступеней n , обеспечивающее при заданном отношении объемных потоков органической и водной фаз ($V_{орг}$ и $V_{водн}$, л/ч) снижение концентрации раствора от X_F на входе каскада до X_W на выходе, можно определить с помощью изотермы (равновесной линии) и так называемой рабочей линии.

Уравнение рабочей линии выводят из материального баланса первых i ступеней. В эту часть каскада поступают рафинат ($i+1$ -й ступени и экстрагент, а выходят из нее рафинат 1-й ступени (конечный рафинат) и экстракт i -той ступени (см. рис. 6.15):

$$V_{водн} X_{i+1} + V_{орг} Y_0 = V_{водн} X_W + V_{орг} Y_i$$

$$\text{откуда } Y_i = Y_0 + (V_{водн}/V_{орг}) (X_{i+1} - X_W) \quad (6.66)$$

$$\text{или } X_{i+1} = X_W + (V_{орг}/V_{водн}) (Y_i - Y_0). \quad (6.67)$$

Уравнениям (6.66) и (6.67) в координатах $Y-X$ соответствует прямая, проходящая через точку с координатами X_W, Y_0 (обычно $Y_0=0$, и точка лежит на оси абсцисс) и имеющая угловой коэффициент $\Delta Y/\Delta X = V_{\text{водн}}/V_{\text{орг}}$; эту прямую называют рабочей линией (рис. 6.17).

Рассмотрим последовательность расчета с помощью диаграммы рис. 6.17. Подставив в уравнение изотермы $Y=f(X)$ значение $X_1 = X_W$ (на диаграмме — восстановив перпендикуляр к оси абсцисс в точке $X_1 = X_W$ до пересечения с

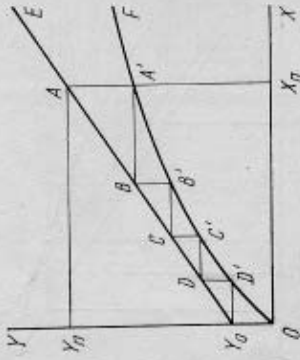


Рис. 6.18. Определение числа ступеней ректификации

значения X_1 — в уравнение изотермы, а значения Y_i — в уравнение рабочей линии (или определяя Y_i и X_{i+1} с помощью графиков равновесной и рабочей линий), последовательно найдем $X_2, X_3, X_4, \dots, X_j$. Расчет заканчивается при $X_j \geq X_F$; очевидно, что при $n=j-1$ будет обеспечено снижение концентрации от X_F до X_W . Необходимо учитывать, что отношение $V_{\text{водн}}/V_{\text{орг}}$ не может быть больше, чем отвечающее рабочей линии DE' , пересекаящей изотерму в точке с абсциссой X_F .

Число ступеней при ректификации определяют аналогичным способом — аналитически или графически по изотерме и рабочей линии ректификации (рис. 6.18).

Поскольку в процессе ректификации вещество переходит из органической фазы (начальное содержание $Y=Y_n$, конечное Y_0) в водную фазу (начальное содержание $X=0$, конечное X_n), уравнение материального баланса $V_{\text{орг}}(Y_n - Y_0) = V_{\text{водн}}X_n$ и уравнение рабочей линии

$$Y_n = Y_0 + (V_{\text{водн}}/V_{\text{орг}}) X_n \quad (6.68)$$

Таким образом, рабочая линия лежит выше линии равновесных концентраций.

Число теоретических ступеней ректификации, необходимое для уменьшения концентрации вещества в органической фазе от Y_F до Y_0 , определяется числом ступеней на логарифмической линии $Y_0D'DC'CB'BA'A$, вписываемой между рабочей и равновесной линиями.

В простейшем случае, когда изотерма линейна в интервале концентраций $0-X_F$, т. е. $Y=DX, D=\text{const}$, расчет числа теоретических ступеней облегчается.

С помощью уравнений изотермы $Y=DX$ и рабочей линии (6.67) для $Y_0=0$ найдем последовательно X_2, X_3, \dots, X_{n+1} :

$$\begin{aligned} Y_1 &= DX_1 = DX_W; & X_2 &= X_W + (V_{\text{орг}}/V_{\text{водн}}) Y_1 = \\ &= X_W + X_W (DV_{\text{орг}}/V_{\text{водн}}); \\ Y_2 &= DX_2 = DX_W + DX_W (DV_{\text{орг}}/V_{\text{водн}}); \\ X_3 &= X_W + (V_{\text{орг}}/V_{\text{водн}}) Y_2 = X_W + X_W (DV_{\text{орг}}/V_{\text{водн}}) + \\ &+ X_W (DV_{\text{орг}}/V_{\text{водн}})^2; \\ &\dots \dots \dots \\ X_{n+1} &= X_W + X_W (DV_{\text{орг}}/V_{\text{водн}}) + X_W (DV_{\text{орг}}/V_{\text{водн}})^2 + \\ &+ \dots + X_W (DV_{\text{орг}}/V_{\text{водн}})^n = X_W [1 + (DV_{\text{орг}}/V_{\text{водн}}) + \\ &+ (DV_{\text{орг}}/V_{\text{водн}})^2 + \dots + (DV_{\text{орг}}/V_{\text{водн}})^n]. \end{aligned}$$

Обозначим $DV_{\text{орг}}/V_{\text{водн}} \equiv \epsilon$ (коэффициент экстракции); поскольку $X_{n+1} \equiv X_F$, получаем: $X_F = X_W (1 + \epsilon + \epsilon^2 + \dots + \epsilon^n)$.

Сумма геометрической прогрессии, стоящей в скобках, равна $(\epsilon^{n+1} - 1)/(\epsilon - 1)$, поэтому

$$X_W/X_F = (\epsilon - 1)/(\epsilon^{n+1} - 1). \quad (6.69)$$

Таким образом, при линейной изотерме число ступеней при заданных X_F, X_W, D и $V_{\text{орг}}/V_{\text{водн}}$ можно рассчитать непосредственно по выражению (6.69), которое называют уравнением Кремпера.

Учитывая, что на каждой реальной ступени равновесие не вполне устанавливается, принимают к п. д. ступени $\sim 80\%$, увеличивая число ступеней экстракции или ректификации по сравнению с расчетным.

При разделении группы близких по свойствам элементов (например, лантаноидов) использование метода полного противотока (см. рис. 6.15) потребует большого числа каскадов. Действительно, для осуществления разделения n элементов в этом случае требуется провести $n-1$ последовательных разделений в $n-1$ экстракционных каскадах. Поэтому для разделения большого числа элементов иногда применяют динамические методы, к которым относится, в частности, полупротивоточный (рис. 6.19) [19].

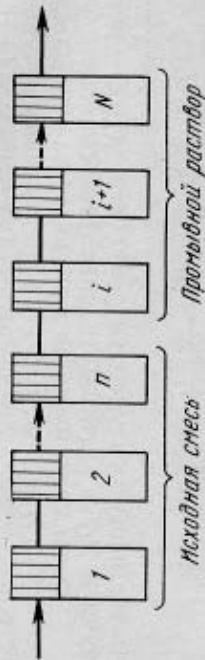


Рис. 6.19. Схема процесса разделения смеси элементов методом полупротивотока

При использовании полупротивотока для разделения элементов одна фаза (обычно водная) находится в неподвижном состоянии, а другая (органическая) проходит через N ячеек экстрактора, следовательно вымывая компоненты разделяемой смеси в порядке, соответствующем значениям их коэффициентов распределения. Из известных вариантов полупротивоточного разделения наиболее рациональный состоит в заполнении раствором с исходной смесью (например, лантаноидов) группы ячеек, тогда как остальные ячейки заполняются промытым раствором (например, HNO_3 в случае лантаноидов). В выходящей из каскада органической фазе разделяемые компоненты будут появляться в порядке уменьшения величины коэффициентов распределения: n -ый, $(n-1)$ -ый, ..., 2-й, 1-й ($D_n > D_{n-1} > \dots > D_1$). Можно проводить полупротивоточное разделение при неподвижной органической фазе, насыщенной разделяемой смесью. В этом случае компоненты будут вымываться подвижной водной фазой и выходить в порядке увеличения значений коэффициентов распределения: 1-й, 2-й, ..., n -ый.

Конструкция экстрактора должна обеспечить сведение к минимуму удерживаемого объема подвижной фазы в ячейке (меньше $1/10$). Для этих целей разработана конструкция ячейки, в которой камера отстаивания расположена непосредственно над смесителем и отделена от него успокоительной решеткой.

Если принять постоянными коэффициенты распределения и коэффициенты разделения в ячейках каскада, число ступеней, заполняемых разделяемой смесью, можно найти по формуле [19]:

$$n = N - [1 + (1 + \sqrt{N}) / \sqrt{\beta_{\text{эф}}}]^2, \quad (6.70)$$

где N — общее число ячеек каскада; $\beta_{\text{эф}}$ — эффективный коэффициент разделения.

Эффективный коэффициент разделения находят по формуле

$$\beta_{\text{эф}} = \beta (1 + D_1 \alpha) / (1 + D_2 \alpha),$$

234

где β — равновесный коэффициент разделения; D_1 и D_2 — коэффициенты распределения разделяемых элементов ($D_1 > D_2$); α — удерживающая способность ячейки (доля эмульсии, удерживаемой в водной фазе).

При $N = 100$ и $\beta_{\text{эф}} = 1,83$ разделяемой смесью редкоземельных элементов, согласно расчету по формуле (6.70), нужно заполнить 17 ячеек, остальные ячейки — раствором кислоты.

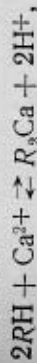
Глава 7 ОСНОВЫ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

§ 7.1. Общие сведения

Ионообменные процессы основаны на способности некоторых твердых веществ, называемых ионитами, при контакте с растворами электролитов поглощать из раствора ионы в обмен на ионы того же знака, входящие в состав ионита.

Иониты представляют собой трехмерные полимерные или кристаллические сетки, несущие ионогенные группы. Ионогенные группы состоят из прочно связанных с сеткой фиксированных ионов и способных к обмену протонно ионов, заряд которых противоположен по знаку заряду фиксированных ионов. Иногда для простоты изображения взаимодействия раствора с ионитом трехмерную сетку вместе с фиксированными ионами называют каркасом или матрицей и представляют ионит состоящим из каркаса и протвиононов.

По знаку заряда обменивающихся ионов различают *катиониты* и *аниониты*. Существуют также амфотерные иониты — *амфолиты*, способные одновременно осуществлять и катионный, и анионный обмен. Если обозначить R каркас (с фиксированными ионами), то реакция катионного обмена может быть выражена уравнением



а реакция анионного обмена



Ионный обмен имеет некоторое сходство с адсорбцией. Отличие состоит в том, что ионный обмен представляет собой стехиометрическое замещение: на каждый

эквивалент поглощенных ионов ионит отдает в раствор эквивалент ионов того же знака, тогда как адсорбция состоит лишь в поглощении растворенного вещества.

В технике уже давно (преимущественно для очистки воды) нашли применение минеральные иониты — различные алюмосиликаты группы *цеолитов*, *монтмориллонит* (глинистый минерал), а также железоалюмосиликаты — *глицулониты*. Используются также синтетические неорганические иониты — *пермутиты* и *силикагели*. Емкость минеральных и синтетических неорганических ионитов сравнительно мала; кроме того, они разлагаются кислотами и щелочами, что ограничивает их применение.

Широкое применение ионитов в гидрометаллургии, химической технологии и других областях началось после создания ионообменных синтетических смол (синтезируются впервые в 1936 г. Адамсом и Холмсом). Выпускаемые в настоящее время ионообменные смолы, обладающие высокой емкостью, химической стойкостью и механической прочностью, вытеснили другие ионообменные материалы.

Ионообменные смолы применяют в гидрометаллургии для решения ряда задач [1, 2]:

1) селективного извлечения металла из бедного раствора и получения более концентрированного раствора извлекаемого металла (например, извлечение урана из раствора выщелачивания урановой руды; золота из осевых растворов переработки золотосодержащих руд; ряда цветных и редких металлов из сбросных растворов металлургических производств);

2) разделения близких по свойствам элементов: РЗЭ, Zr и Hf и др.;

3) получения высококачистой и умягченной воды;

4) очистки от примесей различных производственных растворов и обезвреживания сточных вод.

§ 7.2. Понятие о составе и синтезе ионообменных смол [3]

Синтетические ионообменные смолы имеют строение, сходное с пластмассами, однако введением ионогенных групп смолам придана электрохимическая активность. Ионообменные смолы имеют каркас, состоящий из высокополимерной пространственной сетки углеводородных цепей, в которых закреплены фиксированные ионы: у

катионитов — SO_3^- , COO^- , PO_3^{2-} , AsO_3^{2-} и др.; у анионитов — NH_3^+ , NH_2^+ , NH_4^+ , NOH^+ и др.

Как было указано, фиксированный ион связан с протонионом и образует с ним ионогенную группу, которую также часто называют активной или функциональной группой.

Активными группами являются SO_3H , SO_3Na , COOH , PO_3H_2 , AsO_3Na_2 , NH_3Cl , NOH и др. От степени диссоциации активных групп зависит способность смолы к ионному обмену. Так, активная группа SO_3H полностью диссоциирована, поэтому ионный обмен возможен в широком интервале pH. Напротив, группа COOH даже в слабых кислотах мало диссоциирована. Соответственно этому различают *слабокислотные* катиониты (активные группы — SO_3H или PO_3H_2) и *слабокислотные* катиониты (активные группы — COOH). Аналогично этому различают *высокоосновные* и *низкоосновные* аниониты.

Высокоосновные аниониты содержат в качестве активных групп хорошо диссоциирующие четвертичные аммониевые или пиридиновые основания



где R , R_1 , R_2 , R_3 — углеводородные радикалы (или карбас); A — анион соли. Подобные смолы способны к обмену анионов не только в кислых, но и в щелочных средах.

Низкоосновные аниониты содержат первичные, вторичные и третичные аминогруппы, которые являются слабыми основаниями и диссоциируют лишь при $\text{pH} < 7$.

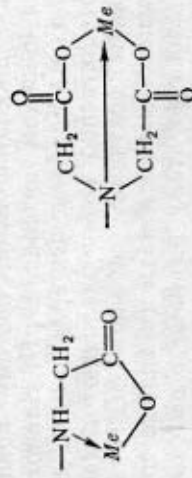
Смолы могут быть полифункциональными, т. е. содержать одновременно разные активные группы. При этом катиониты содержат функциональные группы различной кислотности, аниониты — группы различной основности.

Как отмечено выше, кроме чисто катионо- или анионообменников, синтезируются амфолиты (или биполярные иониты), содержащие одновременно ионообменные группы, присущие и катионитам, и анионитам, например группировки



в сочетании с третичными аминогруппами или четвертичными аммониевыми группами.

Амфолиты проявляют высокую избирательность к катионам металлов, так как образуют с последними комплексы хелатного типа, например



С целью повышения избирательности смол по отношению к ионам металлов в их структуру вводят иногда дополнительные группы, способные образовывать с сорбируемыми ионами внутримолекулярные комплексы. Такие смолы называют *комплексообразующими* или *хелатообразующими* [4]. Так, например, в результате введения в структуру смолы глиоксима получен катионит, селективно сорбирующий никель, введение в смолу октатка 8-оксихинолина сообщает смоле избирательность в отношении сорбции ионов меди и кобальта.

Следует отметить, что иониты обычного типа также проявляют способность к комплексообразованию. Например, иониты, содержащие ионогенные группы $-PO(OH)_2$, при взаимодействии с ионами Th^{4+} , UO_2^{2+} , Fe^{3+} образуют хелатные соединения типа



Это обуславливает высокие константы обмена при сорбции ионов. Хелатообразующей способностью при сорбции ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} обладают карбоксильные катиониты.

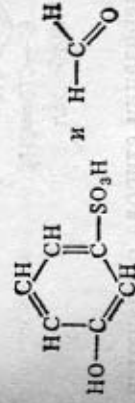
Особую группу смол, созданных в последние годы, составляют электрононообменники (ЭИ). Они образуют наряду с ионообменными окислительно-восстановительными свойствами. Различают две группы ЭИ: с восстановительными (ЭИ⁰) и окислительными (ЭИ⁺) свойствами. В состав ЭИ⁰ вводят тонкодиспергированные металлы (например, Cu) или гидроокиси металлов [например, $Fe(OH)_2$]. В состав ЭИ⁺ в качестве окислителя вводят гидроокиси высшей степени окисления $[Cu(OH)_2, Fe(OH)_3]$ [5].

В гидрометаллургии электрононообменники могут быть использованы для окисления ионов в растворах с одновременной их сорбцией, восстановления металлов с их сорбцией из разбавленных растворов и в других случаях.

Для синтеза ионообменных смол, как и в случае производства пластмасс, используют процессы полимеризации или поликонденсации мономерных молекул органических соединений, приводящие к образованию пространственной сетки углеродородных цепей молекул.

Чаще всего синтез производят: 1) полимеризацией или поликонденсацией мономеров, содержащих ионогенные группы; 2) присоединением ионогенных групп к отдельным звеньям ранее синтезированного полимера; 3) присоединением ионогенных групп к звеньям синтетического линейного полимера с превращением его в сетчатый полимер.

К смолам поликонденсационного типа, получаемым первым способом, относятся фенолформальдегидные катионитовые смолы. Исходными соединениями для их синтеза служат



Сульфифенол

Формальдегид

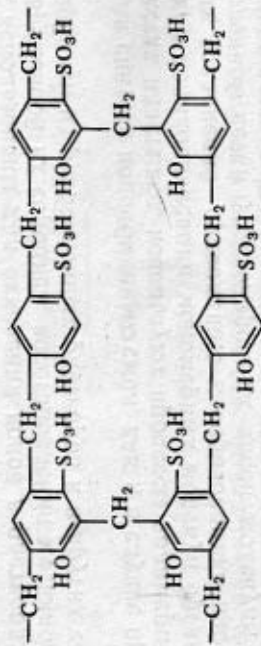
Полимеризация — процесс синтеза высокомолекулярных соединений из мономеров, не сопровождающийся выделением низкомолекулярных компонентов (изменением массы). Поликонденсация — синтез высокомолекулярного соединения из мономерных молекул, который сопровождается выделением низкомолекулярных соединений (например, воды).

В результате поликонденсации первоначально образуются цепи молекул, а затем цепи «сшиваются» метиленовыми мостиками:

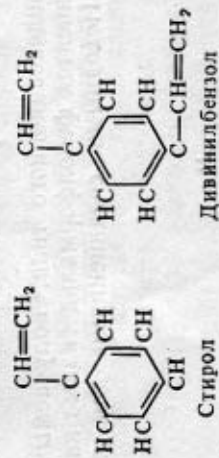
1) образование цепей:



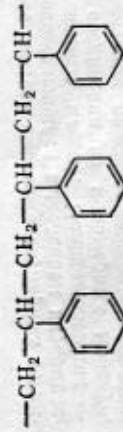
2) сшивка цепей:



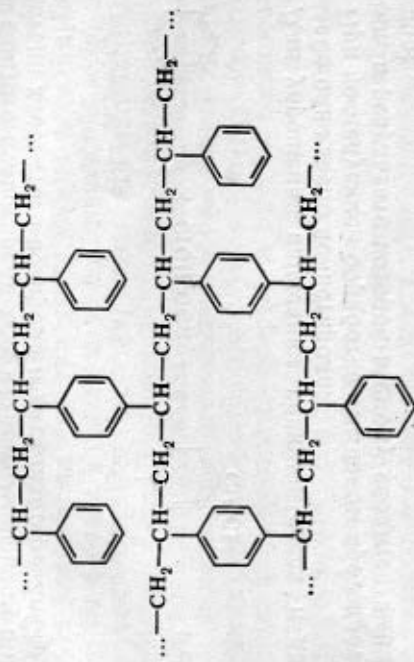
Широко распространенные ионообменные смолы полимеризационного типа на основе стирола и дивинилбензола получают способом сульфирования синтезированного полимера:



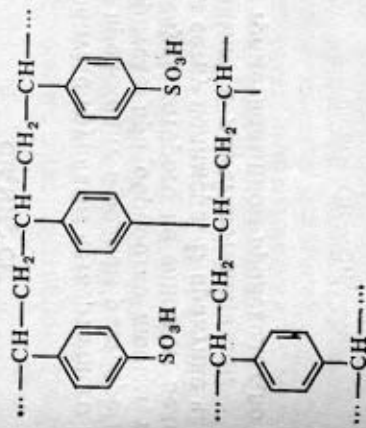
В результате полимеризации стирола образуются цепи полистирола:



При связывании цепей поперечными связями с помощью дивинилбензола образуется нерастворимый сополимер — шитый полистирол:



Гранулы сополимера обрабатывают концентрированной серной кислотой (сульфируют), при этом образуются сульфокислоты — катиониты с ионогенной сульфогруппой — SO₃H:



При обработке того же шитого полистирола, сочетающей хлорметилирование с последующим воздействием либо аммиака, либо первичных или вторичных аминов, получают низкоосновные аниониты с первичными, вторичными или третичными аминогруппами. При действии

на продукт хлорметилирования третичных аминов получают высокоосновный анионит с группами четвертичного аммониевого основания.

Реакция хлорметилирования идет при обработке гранул шитого полистирола хлорметилловым эфиром в присутствии хлористого водорода и катализатора $ZnCl_2$ или $AlCl_3$:



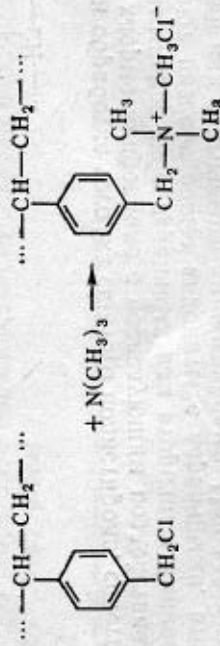
Для упрощения написания реакции здесь и далее указано одно звено полистирола.

При последующей обработке аммиаком протекает реакция, в результате которой в смолу вводится аминная группа:



Образование анионита с группами четвертичного аммониевого основания происходит в водном растворе или органическом растворителе при обработке любым третичным амином, молекула которого не слишком велика и может внедриться в сетку полимера. В практике часто применяют триметиламин и диметиламиноламин.

Взаимодействие с триметиламином происходит по реакции



Регулируя количество дивинилбензола (поперечной связки), можно изменять размеры ячеек смолы, что позволяет получать смолы, избирательно сорбирующие какой-либо анион или катион за счет «ситового эффекта» (крупные ионы, имеющие размер больше размера ячеек, не поглощаются смолой).

Для увеличения размера ячеек можно использовать реагенты с более крупными, чем у дивинилбензола, молекулами, например диметакрилаты этиленгликолей и бифенолов и др. Повышенная проницаемость ионитов достигается использованием в процессе синтеза телогенов — веществ, препятствующих образованию длинных линейных цепей. Телогенами служат четыреххлористый углерод, алкилбензолы, спирты и другие соединения. В местах обрыва цепей возникают поры. Кроме того, телогенированные иониты имеют более подвижный каркас; они сильней набухают в контакте с водным раствором. Синтезированные рассматриваемым выше способом смолы имеют *гелевую* структуру. Принципиально отличаются от них по структуре *макропористые* смолы. Для их получения в реакционную смесь добавляют органические растворители (высшие углеводороды, например изооктан, спирты и др.), которые захватываются полимеризующейся массой, а после завершения образования каркаса отгоняются, оставляя в полимере поры большого объема.

Макропористые иониты имеют по сравнению с гелевыми лучшие кинетические характеристики, так как они обладают развитой поверхностью (20—130 м²/г против ~5 м²/г у гелевых смол) и большим диаметром пор (20—100 нм против ~5 нм у гелевых смол), что облегчает обмен ионов.

Единая система обозначения марок ионитов в настоящее время отсутствует. Зарубежные иониты обычно обозначают по названиям выпускающих фирм или заводов. В СССР используют различные системы обозначений. Так, распространена следующая система буквенных и цифровых обозначений. Первая буква обозначает тип смолы: К — катионит, А — анионит; вторая характеризует кислотные свойства катионитов или основные — анионитов. Например, КУ — катионит универсальный (сильнокислотные сульфокатиониты); КБ — катионит буферный (слабокислотные карбоксильные катиониты); КФ — катионит фосфорнокислотный; АВ — анионит вы-

сокоосновный (с четвертичными аммониевыми или пиридиновыми группами); АН — анионит низкоосновный (с пиридиновыми или первичными, вторичными, третичными аминогруппами). При обозначении амфолитов указывают тип анионообменных и катионообменных групп: например, амфолит АНКБ содержит низкоосновные анионообменные группы (АН) и слабкокислотные (буферные) катионообменные (КБ).

Цифра, стоящая после буквенных обозначений КУ-2, АН-1 и т. д., указывает порядковый номер марки. Буква П или цифра 1 после обычного порядкового номера обозначает, что каркас имеет макропористую структуру, буква Г характеризует форму зерен (Г — гранульная). Кроме того, иногда цифрой обозначают процент дивинилбензола, например КБ-2-10П — макропористый буферный катионит с содержанием ДВБ 10 %.

Некоторые организации, синтезирующие иониты, применяют другие системы, в которых буквы обозначают состав соединений, используемых при синтезе: ЭДЭ — этилендиамин, эпихлоргидрин; ММГ — меламин, мочевины, гуанидин; ВП — винилпиридин; СДВ — стирол, дивинилбензол; СП — стирол, проленилбензол и т. д.

§ 7.3. Основные характеристики ионообменных смол [2, 6—9]

Набухание

Воздушно-сухие иониты, выпускаемые промышленностью, состоят из твердых гранул или бусин размером от 0,5 до 3—4 мм. При погружении в воду иониты набухают вследствие поглощения определенного количества воды. Набухание сопровождается растяжением пространственной сетки смолы и увеличением ее объема (иногда в несколько раз). Способность к набуханию зависит от числа ионогенных групп и поперечных связей. С увеличением числа поперечных связей набухаемость уменьшается (возрастает жесткость каркаса). В случае жесткой структуры стремление к набуханию может привести к растрескиванию смолы.

Проникновение воды в поры ионита обусловлено стремлением ионов, находящихся в порах смолы в высокой концентрации, к гидратации (подробнее о набухании см. § 7.5). Набухание характеризуется *коэффициентом набухания*, равным отношению удельного объема набу-

шей смолы к удельному объему смолы в исходной форме. Кроме того, определяют «весовое набухание» — количество поглощенной воды на 1 г сухого ионита.

Обменная емкость (или ионообменная способность) смолы

Полная обменная емкость (ПОЕ) характеризует максимальное количество ионов, которое может быть поглощено смолой при ее насыщении. Это постоянная для данной смолы величина, которую можно определить либо в *статических*, либо в *динамических* условиях. При сорбции в статических условиях навеску смолы перемешивают с раствором определенного объема, содержащего избыток сорбируемого иона. При сорбции в динамических условиях раствор пропускают (фильтруют) через слой смолы, находящейся в колонне.

Обменная емкость колеблется от 3 до 10 мг-экв/г смолы (сухой или набухшей). Обменную емкость выражают также в процентах (г/100 г смолы).

Статическая (равновесная) обменная емкость — емкость смолы при достижении равновесия в статических условиях с раствором определенного объема и состава. Таким образом, статическая емкость — непостоянная величина.

Динамическая (рабочая) обменная емкость (ДОЕ) — количество ионов, поглощенных смолой при фильтрации раствора через слой ее до проскока сорбируемого иона.

Рабочая емкость определяется по выходной кривой (рис. 7.1). Она также не является постоянной величиной — зависит от скорости пропускания раствора через смолу, величины зерен смолы и состава раствора.

Площадь, ограниченная выходной кривой и осями координат ($S_1 + S_2$), отвечает полной динамической обменной емкости (ПДОЕ), площадь S_1 соответствует рабочей емкости (до проскока).

Процесс десорбции поглощенного на смоле иона называют *элюированием*. При осуществлении элюирования в динамических условиях (в колонне) выходная кривая элюирования имеет вид, показанный на рис. 7.2.

В результате элюирования поглощенных ионов, если смола достаточно «нагружена», получают элюаты с концентрацией металла в 100 и более раз выше, чем в исходных растворах. Так, например, при исходной концентрации молибдена 0,2—0,3 г/л получают элюаты с

содержанием 80—100 г/л Mo (т. е. концентрирование в 300—500 раз). Из растворов, содержащих 0,5—2 г/л U, получают растворы с содержанием 60—70 г/л U.

Катиониты и аниониты обычно первоначально «заряжают» (насыщают) противоионами определенного знака. Поэтому принято говорить о катионитах в H^+ , NH_4^+ , Na^+ -форме и т. д.; об анионитах в SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- -форме и т. д.

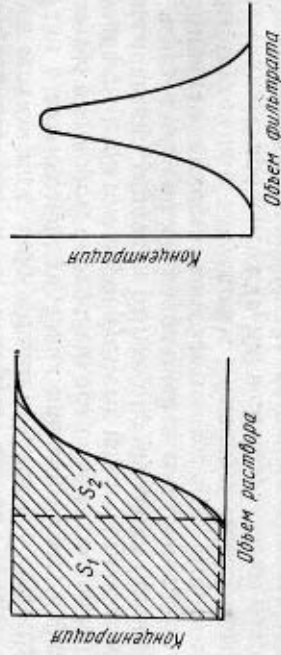


Рис. 7.1. Выходная кривая сорбции

Рис. 7.2. Выходная кривая элюирования

§ 7.4. Равновесие ионного обмена [6, 7]

Количественные характеристики равновесия

При контакте ионита с раствором электролита происходит ионный обмен до достижения равновесия. Реакция обмена обратима и протекает в эквивалентных соотношениях аналогично обычным химическим реакциям. В общем виде реакция обмена ионов A и B описывается уравнением



Здесь z_A и z_B — заряды ионов A и B, фаза ионита отмечена чертой.

Для этой реакции по закону действующих масс термодинамическая константа равновесия

$$K_{B/A} = \frac{a_A^{z_B} \bar{a}_B^{z_A}}{(a_A^{z_B} \bar{a}_B^{z_A})}, \quad (7.2)$$

где \bar{a}_A , \bar{a}_B и a_A , a_B — активности ионов в смоле и растворе.

Термодинамическую константу используют при теоретическом обсуждении ионообменного равновесия. На практике вследствие отсутствия данных о коэффициентах активности в фазе смолы применяют кажущуюся (концентрационную) константу равновесия¹

$$\bar{K}_{B/A} = C_A^{z_B} \bar{C}_B^{z_A} / (\bar{C}_A^{z_B} C_B^{z_A}), \quad (7.3)$$

где \bar{C}_A , \bar{C}_B и C_A , C_B — молярные концентрации в смоле и растворе.

Иногда содержание ионов в растворе выражают в молярных концентрациях, а в смоле — в атомных долях \bar{N}_A и \bar{N}_B . В этом случае

$$\bar{K}'_{B/A} = C_A^{z_B} \bar{N}_B^{z_A} / (\bar{N}_A^{z_B} C_B^{z_A}). \quad (7.4)$$

При обмене ионов с одинаковой величиной зарядов константа обмена $\bar{K}_{B/A}$ — безразмерная величина и не зависит от единиц измерения концентраций в водной фазе и в ионите. Однако при обмене противоионов с различными зарядами численное значение $\bar{K}_{B/A}$ зависит от единиц, в которых выражены концентрации, что следует учитывать при сравнении данных, приводимых различными авторами.

Если коэффициенты активности обмениваемых ионов в растворе известны, иногда используют для оценки ионообменного равновесия исправленную концентрационную константу

$$\bar{K}_{B/A} = \frac{\bar{C}_B^{z_A} a_A^{z_B}}{a_B^{z_A} \bar{C}_A^{z_B}} = \bar{K}_{B/A} \frac{\gamma_B^{z_A}}{\gamma_A^{z_B}}, \quad (7.5)$$

где γ_A и γ_B — коэффициенты активности ионов в растворе.

Для описания состояния равновесия, кроме констант ионного обмена, для практических целей удобны еще две величины, связанные между собой: коэффициент распределения D и коэффициент селективности $T_{B/A}$.

Коэффициент распределения равен отношению концентраций обмениваемого иона в смоле и растворе:

$$D_A = \frac{\bar{C}_A}{C_A} = \bar{N}_A / N_A. \quad (7.6)$$

¹ В литературе эту величину называют иногда коэффициентом равновесия [7].

Коэффициент разделения равен отношению коэффициентов распределения обмениваемых ионов:

$$T_{B/A} = D_B/D_A = (\bar{C}_B/\bar{C}_A)(C_A/C_B) = (\bar{N}_B/\bar{N}_A)(N_A/N_B). \quad (7.7)$$

Коэффициент разделения — удобная количественная характеристика способности ионита к разделению противоионов A и B, т. е. его селективности.

При равных зарядах обмениваемых ионов ($z_A = z_B$) кажущаяся константа равновесия и коэффициент разделения равны ($\bar{K}_{B/A} = T_{B/A}$). Однако при $z_A \neq z_B$ они могут существенно отличаться. Так, для ионита с высокой емкостью, находящегося в равновесии с разбавленным раствором ($C \ll \bar{C}$) в случае, если $z_A < z_B$, величина $T_{B/A} > \bar{K}_{B/A}$, тогда как при $z_A > z_B$ $T_{B/A} < \bar{K}_{B/A}$.

Изотермы ионного обмена

Изотермы ионного обмена графически изображают зависимость между эквивалентной долей противоиона B в ионите \bar{n}_B и эквивалентной долей его в растворе n_B при установлении равновесия обмена между ионами $A+B \rightleftharpoons \bar{B}+A$ (рис. 7.3);

$$\left. \begin{aligned} \bar{n}_B &= \frac{z_B \bar{C}_B}{z_B \bar{C}_B + z_A \bar{C}_A} = \frac{z_B \bar{C}_B}{\bar{N}}; \quad \bar{n}_A = \frac{z_A \bar{C}_A}{\bar{N}} = 1 - \bar{n}_B; \\ n_B &= \frac{z_B C_B}{z_B C_B + z_A C_A} = \frac{z_B C_B}{N}; \quad n_A = \frac{z_A C_A}{N} = 1 - n_B, \end{aligned} \right\} \quad (7.8)$$

где \bar{N} и N — соответственно суммарные концентрации ионов в фазе ионита и внешнем растворе, г-экв/л.

Заменим в выражении (7.3) молярные концентрации ионов на их эквивалентные доли: $\bar{C}_B = \bar{N} \bar{n}_B / z_B$; $C_B = N n_B / z_B$; $\bar{C}_A = \bar{N} (1 - \bar{n}_B) / z_A$; $C_A = N (1 - n_B) / z_A$. Тогда

$$\bar{K}_{B/A} = \left\{ \frac{\bar{N} \bar{n}_B}{N n_B} \right\}^{z_A} \left\{ \frac{\bar{N} (1 - \bar{n}_B)}{N (1 - n_B)} \right\}^{z_B} = \left(\frac{\bar{N}}{N} \right)^{z_A + z_B} \times \left(\frac{\bar{n}_B}{n_B} \right)^{z_A} \left(\frac{1 - \bar{n}_B}{1 - n_B} \right)^{z_B}. \quad (7.9)$$

При одинаковых зарядах обмениваемых ионов ($z_A = z_B$) уравнение изотермы можно представить в явном виде относительно \bar{n}_B :

$$\bar{K}_{B/A} = \bar{n}_B (1 - n_B) / [n_B (1 - \bar{n}_B)],$$

и после несложных преобразований

$$\bar{n}_B = \bar{K}_{B/A} n_B / [1 + (\bar{K}_{B/A} - 1) n_B]. \quad (7.10)$$

Рис. 7.3. Изотерма ионного обмена



Форма изотермы в этом случае определяется только величиной $\bar{K}_{B/A}$ (равной $T_{B/A}$). Изотерма выпуклая, если $\bar{K}_{B/A} > 1$, и вогнутая, если $\bar{K}_{B/A} < 1$. При $\bar{K}_{B/A} = 1$ изотерма совпадает с диагональю квадрата (рис. 7.3). Степень обогащения ионита ионом B по сравнению с внешним раствором при $z_A = z_B$, независимо от концентрации ионов, равна $\bar{K}_{B/A} = T_{B/A}$.

Сложней закономерности обмена разнозарядных ионов.

В случае $z_A \neq z_B$ из выражения (7.9) следует:

$$\begin{aligned} T_{B/A} &= \left(\frac{\bar{C}_B}{\bar{C}_A} \right) \left(\frac{C_B}{C_A} \right)^{1 - z_B/z_A} = \frac{\bar{n}_B (1 - n_B)}{n_B (1 - \bar{n}_B)} = \\ &= \bar{K}_{B/A}^{1/z_A} \left(\frac{\bar{N}}{N} \right)^{z_B/z_A - 1} \left(\frac{1 - \bar{n}_B}{1 - n_B} \right)^{z_B/z_A - 1}. \end{aligned} \quad (7.11)$$

В самом деле

$$\begin{aligned} \bar{K}_{B/A}^{1/z_A} &= \left(\frac{\bar{N}}{N} \right)^{1 - z_B/z_A} \left(\frac{\bar{n}_B}{n_B} \right) \left(\frac{1 - \bar{n}_B}{1 - n_B} \right)^{z_B/z_A} = \\ &= \frac{\bar{n}_B (1 - n_B)}{n_B (1 - \bar{n}_B)} \left(\frac{\bar{N}}{N} \right)^{1 - z_B/z_A} \left(\frac{1 - \bar{n}_B}{1 - n_B} \right)^{z_B/z_A - 1}, \end{aligned}$$

откуда

$$\frac{\bar{n}_B(1-n_B)}{n_B(1-\bar{n}_B)} = \tilde{K}_{B/A}^{1/2} \left(\frac{\bar{N}}{N} \right)^{z_B/z_A} \left(\frac{1-\bar{n}_B}{1-n_B} \right)^{z_B/z_A} \quad (7.11)$$

Степень обогащения в этом случае зависит от концентрации ионов. При очень малых концентрациях ионов в системе (т.е. при $\bar{n}_B \approx 0$ и $n_B \approx 0$)

$$T_{B/A} = \tilde{K}_{B/A}^{1/2} (\bar{N}/N)^{z_B/z_A} \quad (7.12)$$

Следовательно, при $z_A \neq z_B$ количественной характеристикой избирательности ионита по отношению к рассматриваемому противоиону служит уже не концентрационная константа равновесия, а величина произведения (7.12).

Поскольку обычно $\bar{N} \gg N$, фаза ионита обогащается ионом с большим зарядом даже в тех случаях, когда константа обмена этого иона на ион с меньшим зарядом очень мала. Например, если $z_A=1$, $z_B=2$, $\bar{N}=10$ и $N=0.01$ г-экв/л, изотерма обмена выпуклая (т.е. ионит обогащен ионом B) уже при $\tilde{K}_{B/A} > 10^{-3}$; если же $z_A=1$, $z_B=3$, а \bar{N} и N равны соответственно 10 и 0,01 г-экв/л, то изотерма остается выпуклой даже при $\tilde{K}_{B/A} > 10^{-6}$.

Эту тенденцию к преимущественному поглощению ионитами многозарядных ионов называют *электроселективностью*. Степень обогащения ионита многозарядным ионом при выпуклой изотерме обмена уменьшается по мере увеличения концентрации последнего в растворе. Точки изотермы обмена разнорядных ионов можно найти путем решения уравнения

$$\bar{n}_B - n_B \tilde{K}_{B/A}^{1/2} (\bar{N}/N)^{z_B/z_A} \left[(1-\bar{n}_B) / (1-n_B) \right]^{z_B/z_A} = 0, \quad (7.13)$$

полученного из выражения (7.9).

Коэффициент разделения $T_{B/A}$ можно определить из отношения площадей прямоугольников под и над изотермой, соприкасающихся с ней в точке, отвечающей заданному составу (см. рис. 7.3). Действительно, $S_I = \bar{n}_B n_A$, $S_{II} = \bar{n}_A n_B$ и $T_{B/A} = (\bar{n}_B/\bar{n}_A) / (n_B/n_A) = S_{II}/S_I$.

Вангерман Ю. Г. Д. Т. Р. 2

На рис. 7.4 приведены экспериментальные изотермы обмена различных ионов на фенолформальдегидном сульфокатионите в NH_4^+ -форме. Резко выражена селективность обмена для ионов Th^{4+} , Al^{3+} , Ti^+ , несколько меньше для ионов Ag^+ , Rb^+ и Cs^+ . Изотерма для ионов K^+ близка к линейной (отсутствие избирательности). В случае ионов Na^+ и Li^+ изотермы вогнутые, сродство смолы к этим ионам меньше, чем к ионам NH_4^+ .

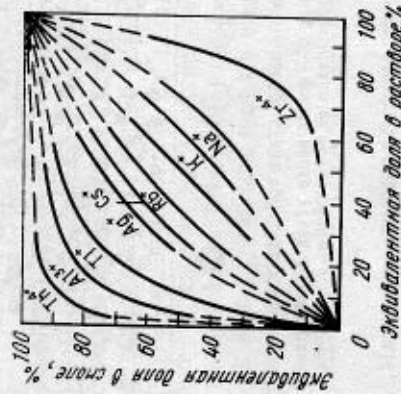


Рис. 7.4. Изотерма обмена на фенолформальдегидном катионите между ионами NH_4^+ и ионами ряда металлов

§ 7.5. Ионный обмен как мембранное равновесие [6, 7]

При контакте сухого ионита с водным раствором молекулы воды проникают в его поры, вызывая диссоциацию ионогенных групп. Вследствие этого фазу ионита можно рассматривать как раствор электролита, в котором одни ионы закреплены неподвижно (фиксированные ионы), а другие (противоионы) подвижны и способны к обмену с ионами внешнего раствора (рис. 7.5). В последнем в отличие от внутреннего раствора подвижны ионы обоих знаков.

Другая особенность внутреннего раствора — значительно более высокая его концентрация по сравнению с внешним раствором. Поскольку значительную долю объема занимает каркас, концентрация электролита во внутреннем растворе достигает 5—10 г-экв/л и более,

тогда как концентрация внешнего раствора обычно не превышает 10^{-3} — 10^{-1} г-экв/л. Кроме того, следует учитывать, что внутренний раствор не свободен, так как находится в порах каркаса ионита.

Поскольку концентрация электролита во внутреннем растворе выше, чем во внешнем, ионы из фазы ионита стремятся диффундировать во внешний раствор. Но это

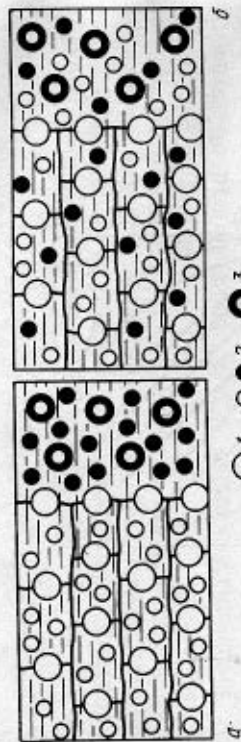


Рис. 7.5. Схематическое изображение процесса обмена ионов: а — ионит до обмена; б — ионит после установления равновесия; 1 — фиксированные ионы; 2 — обмениваемые противоионы; 3 — колонны

нарушает электронейтральность системы, так как подвижны только противоионы. Переход последних во внешний раствор приводит к тому, что ионит приобретает заряд фиксированных ионов, а внешний раствор — заряд того же знака, что у противоионов. В результате на границе ионит — внешний раствор возникает разность потенциалов, величина которой будет возрастать до тех пор, пока не окажется достаточной для предотвращения дальнейшего выхода противоионов. Устанавливающееся равновесие системы можно представить как равновесие системы с двумя ионными растворами, разделенными мембраной (поверхностью ионита), пронизываемой для одного вида ионов — фиксированных. Разность потенциалов, возникающую на границе фаз, называют *доннановским потенциалом* по имени Доннана, впервые изучавшего равновесие растворов, разделенных полупроницаемой мембраной. Доннановский потенциал, уравновешивающий стремление противоионов к диффузии во внешний раствор, определяется приближенным уравнением

$$E_d = - [RT/(z_i F)] \ln (\bar{a}_i/a_i), \quad (7.14)$$

где z_i — заряд противоионов; \bar{a}_i и a_i — активности противоионов во внутреннем и внешнем растворах (более точное выражение E_d дано ниже).

Отметим, что выражение (7.14) аналогично выражению Э. Д. С. концентрационного элемента, составленного из разбавленного и концентрированного растворов, в которые опущены металлические электроды (например, растворы CuSO_4 и медные электроды). Э. Д. С. концентрационного элемента в общем случае выражается уравнением $E = - [RT/(zF)] \ln (a_{\text{ионит}}/a_{\text{раств}})$. Эта аналогия нам понадобится в дальнейшем.

Как уже отмечалось, при контакте ионита с внешним раствором наблюдается набухание смолы. Поскольку концентрация электролита в фазе смолы и внешнем растворе выравниваться не могут, система ионит — раствор подобна системе из двух растворов различной концентрации, разделенных мембраной, пронизываемой только для воды. Так как активность воды в фазе ионита ниже, чем во внешнем растворе, вода из последнего переходит в ионит, т. е. происходит осмос растворителя (воды). Движущей силой осмоса служит разность осмотических давлений:

$$\pi = (RT/v_{\text{H}_2\text{O}}) \ln (a_{\text{H}_2\text{O}}/\bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (7.15)$$

где $a_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}$ — активности воды во внешнем растворе и фазе ионита; $v_{\text{H}_2\text{O}}$ — парциальный молярный объем воды.

Вследствие осмоса воды объем ячеек смолы увеличивается — наблюдается набухание ионита. По мере проникновения воды в смолу уменьшается разность активностей воды, что снижает осмотическое давление. Вместе с тем в каркасе возникают напряжения, компенсирующие осмотическое давление и препятствующие дальнейшему набуханию. Устанавливающаяся равновесная степень набухания зависит от числа ионогенных групп в единице объема сухой смолы, жесткости каркаса (т. е. от числа швов), концентрации внешнего раствора: степень набухания тем больше, чем больше концентрация ионогенных групп и чем меньше жесткость каркаса и концентрация внешнего раствора. Кроме того, при прочих равных условиях степень набухания зависит от вида фиксированных ионов и противоионов. Сильнее гидратирующимся ионам соответствует меньшая актив-

ность воды в фазе смолы и, следовательно, большее осмотическое давление.

Степень набухания пропорциональна разности осмотических давлений π (т. е. давлению внутри ионита):

$$V_{\text{наб}}/V_{\text{сух}} = a\pi, \quad (7.16)$$

где $V_{\text{наб}}$ и $V_{\text{сух}}$ — объем соответственно набухшей и сухой смолы; a — константа, характеризующая жесткость каркаса ионита (силовая постоянная), являющаяся функцией числа поперечных связей. Давление набухания достигает десятков мегапаскалей (сотен атмосфер); сильносшитые смолы (15–20% ДВБ) гелевой структуры увеличивают объем при набухании в 1,5–2 раза, слабосшитые (0,5–2% ДВБ) — в 5–10 раз. Макропористые смолы набухают слабее, так как значительная часть их объема приходится на пустоты.

Как указано выше, уравнение (7.14) — приближенное. Оно определяет главную часть доннановского потенциала. Дополнительный вклад в его величину связан с осмотическим давлением. При переходе 1 моль противоионов из фазы ионита во внешний раствор совершается работа $A_{\pi} = \pi v_i$, где v_i — объем, занимаемый 1 моль гидратированных противоионов. Влияние давления набухания должно компенсироваться такой дополнительной разностью потенциалов между ионитом и внешним раствором $\Delta\varphi_{\pi}$, преодоление которой требует совершения работы, равной $A_{\pi} : z_i F \Delta\varphi_{\pi} = -A_{\pi}$, откуда $\Delta\varphi_{\pi} = -\pi v_i / (z_i F)$.

Следовательно, доннановский потенциал равен сумме двух слагаемых:

$$E_D = - [RT / (z_i F)] \ln (\bar{a}_i / a_i) - \pi v_i / (z_i F). \quad (7.17)$$

Оценка, однако, показывает, что второе слагаемое, по крайней мере, в 50 раз меньше первого, поэтому членом, учитывающим осмотическое давление, можно пренебречь и использовать в расчетах уравнение (7.14). Как показано ниже, величина доннановского потенциала связана с равновесным отношением активностей не только ионов одного вида, например противоионов B , первоначально содержащихся в смоле, но и всех других подвижных ионов, присутствующих в системе. Воспользуемся упомянутой выше аналогией потенциала Доннана с э. д. с. концентрационного элемента. Представим, что постоянное внешнее напряжение подключено к несколь-

ким параллельно соединенным концентрационным элементам (рис. 7.6). Очевидно, что равновесие в каждом из элементов установится в соответствии с условием:

$$\left(\frac{RT}{zF} \ln \frac{a_I}{a_{II}} \right)_{\text{Cu}^{2+}} = \left(\frac{RT}{zF} \ln \frac{a_I}{a_{II}} \right)_{\text{Zn}^{2+}} = \dots = \left(\frac{RT}{zF} \ln \frac{a_I}{a_{II}} \right)_{\text{Ag}^+} = -E_{\text{внешн}}.$$

Аналогично этому в системе ионит — раствор

$$\frac{RT}{z_A F} \ln \frac{\bar{a}_A}{a_A} = \frac{RT}{z_B F} \ln \frac{\bar{a}_B}{a_B} = \dots = \frac{RT}{z_Y F} \ln \frac{\bar{a}_Y}{a_Y} = -E_D. \quad (7.18)$$

Здесь $\bar{a}_A, a_A, \bar{a}_B, a_B$ — активности противоионов в смоле и растворе; a_Y и \bar{a}_Y — активности катионов (ионов одного знака ряда с фиксированными ионами) в смоле и растворе.

Уравнение (7.18), дополненное условиями электронейтральности ионита и внешнего раствора, т. е. равенства суммы эквивалентных концентраций анионов всех видов в каждой из фаз (в ионите в одну из сумм включаются фиксированные ионы), позволяет определить равновесное распределение ионов и доннановский потенциал в любой заданной системе. Для различных противоионов (A, B, \dots) из уравнения (7.18) следует:

$$[RT / (z_A | F)] \ln (\bar{a}_A / a_A) = [RT / (z_B | F)] \ln (\bar{a}_B / a_B),$$

где $|z_i|$ — абсолютная величина заряда.

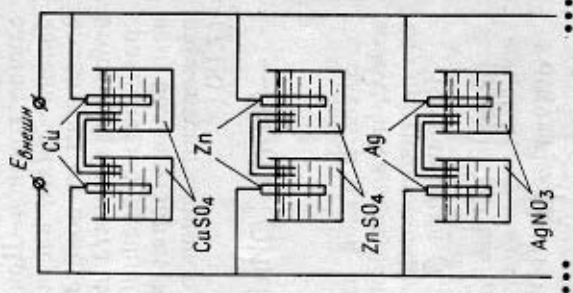


Рис. 7.6. Схема параллельно соединенных концентрационных элементов, к которым подключено внешнее напряжение

Перенесем $|z_i|$ под знак логарифма:

$$(RT/F) \ln \left(\frac{\bar{a}_A}{\bar{a}_A} \right)^{|z_A|} = (RT/F) \ln \left(\frac{\bar{a}_B}{\bar{a}_B} \right)^{|z_B|}, \quad (7.19)$$

откуда $(\bar{a}_A/\bar{a}_A)^{|z_A|} = (\bar{a}_B/\bar{a}_B)^{|z_B|}$.

Из уравнения (7.19) следует, что чем больше величина заряда противоиона, тем сильнее должна быть обогатена им фаза ионита по сравнению с водным раствором. Это соответствует рассмотренному выше явлению электроселективности.

Противоположная закономерность наблюдается в случае коионов. Доннановский потенциал вызывает появление силы, заставляющей коионы двигаться в направлении от ионита к внешнему раствору. Вследствие этого фаза ионита должна быть обеднена коионами по сравнению с внешним раствором, причем тем сильнее, чем больше заряд коионов. Количественное описание равновесия коионов можно получить из соотношения (7.18):

$$- [RT/(|z_Y|F)] \ln (\bar{a}_Y/\bar{a}_Y) = [RT/(|z_B|F)] \ln (\bar{a}_B/\bar{a}_B). \quad (7.20)$$

Здесь в одной из частей равенства поставлен знак минус, поскольку знаки зарядов коионов и противоионов противоположны.

Из уравнения (7.20) следует

$$\left(\frac{\bar{a}_Y}{\bar{a}_Y} \right)^{-|z_Y|} \left(\frac{\bar{a}_B}{\bar{a}_B} \right)^{|z_B|} = \left(\frac{\bar{a}_B}{\bar{a}_B} \right)^{|z_B|}, \quad (7.21)$$

откуда $(\bar{a}_Y/\bar{a}_Y)^{|z_Y|} = (\bar{a}_B/\bar{a}_B)^{|z_B|}$.

Анализ уравнения (7.21) показывает, что ионит должен обедняться коионами и тем сильнее, чем больше их заряд. Это явление, обуславливающее практически полное отсутствие коионов в фазе ионита, называют «исключением коионов». На нем основано применение ионитовых мембран в электролизе: катионитовые мембраны пропускают катионы и непроницаемы для анионов; мембраны из анионита, наоборот, пропускают анионы и непроницаемы для катионов.

В заключение этого раздела необходимо рассмотреть дополнительные следствия, вытекающие из соотношения (7.19), которое можно записать в виде:

$(\bar{a}_B/\bar{a}_B)^{|z_B|} (\bar{a}_A/\bar{a}_A)^{|z_A|} = 1$ или после возведения в степень $z_B z_A$: $\bar{K}_{B/A} = (\bar{a}_B/\bar{a}_B)^{z_A} (\bar{a}_A/\bar{a}_A)^{z_B} = 1$.

Таким образом, термодинамическая константа равновесия ионного обмена равна единице, а изменение энергии Гиббса $\Delta G^\circ = 0$. Это согласуется с характером протекающего процесса: ионы в обеих фазах находятся в диссоциированном состоянии, химическое взаимодействие отсутствует.

Вместе с тем концентрационная константа обмена $\bar{K}_{B/A}$ отличается от единицы и равна соотношению коэффициентов активности. Действительно:

$$K_{B/A} = \frac{\bar{c}_B^A \bar{c}_A^B}{\bar{c}_B^A \bar{c}_A^B} \frac{\bar{\gamma}_B^A \bar{\gamma}_A^B}{\bar{\gamma}_B^A \bar{\gamma}_A^B} = \bar{K}_{B/A} \frac{\bar{\gamma}_B^A \bar{\gamma}_A^B}{\bar{\gamma}_B^A \bar{\gamma}_A^B} = 1. \quad (7.22)$$

Отсюда $\bar{K}_{B/A} = (\bar{\gamma}_B/\bar{\gamma}_B)^{z_A} (\bar{\gamma}_A/\bar{\gamma}_A)^{z_B}$.

§ 7.6. Селективность ионного обмена [6, 10]

Ионит селективен по отношению к рассматриваемому иону, если концентрационная константа $\bar{K}_{B/A} > 1$. Однако расчет значений $\bar{K}_{B/A}$ по формуле (7.22) практически невозможен, так как коэффициенты активности ионов большей частью неизвестны даже для водных растворов электролитов сложного состава и совершенно неизвестны для фазы ионита. Поэтому в настоящее время возможно лишь качественное или полуколичественное объяснение рядов селективности ионов и предсказание закономерностей обмена ионов. Ионит будет селективен по отношению к иону B по сравнению с ионом A в том случае, если разность изменения энергии Гиббса при переходе ионов B и A из внешнего раствора в ионит меньше нуля.

Для каждого из ионов изменение энергии Гиббса при переходе из внешнего раствора во внутренний описывается выражениями $\Delta G_B - \Delta \bar{G}_B = RT \ln (\bar{\gamma}_B/\bar{\gamma}_B)$; $\Delta G_A - \Delta \bar{G}_A = RT \ln (\bar{\gamma}_A/\bar{\gamma}_A)$, где ΔG_i и $\Delta \bar{G}_i$ — разности энергий Гиббса ионов во внешнем или внутреннем растворе и в идеальном растворе.

Разность изменений энергии Гиббса

$$(\Delta G_B - \Delta \bar{G}_B) - (\Delta G_A - \Delta \bar{G}_A) = RT \ln \left[\frac{\gamma_B \gamma_B}{\gamma_A \gamma_A} \right] \quad (7.23)$$

Выражение под логарифмом при $z_A = z_B$ равно $\bar{K}_{B/A}$. Очевидно, что $\bar{K}_{B/A} > 1$ (по крайней мере, при $z_A = z_B$), если разность в левой части уравнения больше нуля. Изменение энергии Гиббса при переходе ионов из внешнего раствора во внутренний определяется двумя основными факторами: различием энергии гидратации ионов и различиями энергиями электростатического взаимодействия их с ионами противоположного знака (контонитов во внешнем растворе, фиксированными ионами — во внутреннем). Ряды селективности для катионитов и анионитов ниже рассмотрены на основе сопоставления влияния энергии гидратации и энергии электростатического взаимодействия на общее изменение энергии Гиббса при переходе иона из внешнего раствора в ионит.

Необходимо учитывать, что электростатическое взаимодействие между ионами во внутреннем электролите должно быть выражено в большей степени, чем во внешнем растворе. Это обусловлено меньшей степенью гидратации ионов в концентрированном электролите в фазе ионита, меньшим средним расстоянием между ионами и более низким значением диэлектрической проницаемости ϵ . Известно, что величина ϵ уменьшается при увеличении концентрации раствора. Кроме того, на диэлектрическую проницаемость влияет каркас смолы, который препятствует ориентации в электростатическом поле блоков молекул воды. Вместе с тем сам каркас имеет низкую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 2$), что приводит к снижению среднего значения диэлектрической проницаемости.

Ряды селективности катионов

В зависимости от вида фиксированных ионов и обмениваемых катионов экспериментально установлены различные ряды селективности катионов, которые определяются изменением либо энергии гидратации, либо энергии электростатического взаимодействия в фазе ионита.

При обмене на сульфокатионите (сильнокислотная смола) для катионов одинакового заряда установлены

следующие ряды селективности: $\text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Ag}^+ < \text{Tl}^+$; $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$; $\text{Lu}^{3+} < \text{Yb}^{3+} < \text{Tm}^{3+} < \text{Er}^{3+} \dots < \text{Ce}^{3+} < \text{La}^{3+}$.

Определяющим фактором этих рядов селективности служит изменение энергии гидратации. Так, ряд селективности щелочных металлов совпадает с закономерным уменьшением теплот гидратации, которые для ионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ равны соответственно 531, 423, 339, 314 и 280 кДж/моль. Поскольку энергия гидратации уменьшается с увеличением размеров ионов, избирательность сульфокатионита к катионам возрастает с увеличением радиуса последних.

Маловыраженное влияние на селективность обмена в случае сульфокатионита электростатического взаимодействия объясняется тем, что фиксированный анион $-\text{SO}_3^-$ имеет относительно большие размеры. Кроме того, в первом приближении можно принять, что заряд распределен между тремя атомами кислорода и каждый из них несет заряд $(-1/3)$. Так как сульфогруппы имеют слабое силовое поле, преобладающее влияние на селективность в ряду катионов одинакового заряда оказывает различие в энергиях гидратации ионов.

Для разнозарядных ионов селективность растет с возрастанием заряда. Так, селективность увеличивается в ряду $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Th}^{4+}$. В этом случае преобладающее влияние на селективность оказывает электростатическое взаимодействие, которое растет с увеличением заряда ионов. Энергия гидратации катиона примерно пропорциональна квадрату его заряда, что должно вести к уменьшению селективности. Однако большая часть энергии гидратации связана с образованием первичной гидратной оболочки, сохраняющейся при переходе из внешнего раствора в ионит. Поэтому доля энергии гидратации, теряемой при переходе в ионит, сильно уменьшается по мере увеличения заряда катиона.

В случае карбоксильных (слабокислотных) катионитов, а также смол с амидоацетатными и фосфатными активными группами наблюдаются существенные отличия рядов родства катионов по сравнению с «нормальными» рядами для сульфокатионитов.

Например, для карбоксильной смолы ряд селективности однозарядных катионов обратный: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$. Объясняется это преобладающим влиянием на селективность энергии электростатического

взаимодействия. Фиксированный анион $-\text{COO}^-$ имеет меньшие размеры, чем группа $-\text{SO}_3^-$; вместе с тем на один атом кислорода приходится заряд $(-1/2)$. Оба эти фактора способствуют увеличению энергии электростатического взаимодействия.

Закономерности обмена на фосфорнокислотных катионитах в условиях неполной диссоциации группы $-\text{PO}_3\text{H}_2$ близки к закономерностям обмена на карбоксильных катионитах. В зависимости от свойств ионита и условий обмена может наблюдаться «нормальный», частично или полностью обращенный ряд селективности катионов щелочных металлов. Если же ионогенная группа ионизирована полностью, то вследствие высокой энергии электростатического взаимодействия катионов с двухзарядными фиксированными анионами $-\text{PCO}_3^{2-}$ ряды селективности оказываются полностью обращенными.

Ряды селективности анионов

Фиксированные ионы анионитов (вторичные и третичные аминогруппы, группы четвертичных аммониевых или пиридиниевых оснований) состоят из большого числа атомов, имеют крупные размеры и положительный заряд, равный единице. В ряде случаев приближение протвионов к фиксированным катионам пространственно затруднено. Вследствие этого энергия электростатического взаимодействия анионов с фиксированными катионами невелика и определяющую роль играет изменение энергии гидратации ионов при переходе их из внешнего раствора в ионит.

Известно, что анионы вследствие относительно больших размеров слабо гидратированы (исключение составляют ионы OH^- и F^- , имеющие малый размер). Все же анионы в разбавленном растворе более гидратированы, чем в фазе ионита. Анионы менее гидратированные (большого размера или же с меньшим зарядом) преимущественно переходят в фазу ионита.

Энергия гидратации ионов одинакового заряда уменьшается с увеличением радиуса иона. Это объясняет известный ряд селективности поглощения однозарядных ионов высокоосновным анионитом со средним числом поперечных связей (5–10 % ДВБ): $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{ClO}_4^-$.

С увеличением заряда анионов селективность их поглощения понижается, так как энергия гидратации увеличивается с зарядом (при сопоставимых размерах). Так, концентрационная константа обмена на ион Cl^- иона ReO_4^- равная 570, на три порядка больше, чем константы обмена ионов CrO_4^{2-} и WO_4^{2-} (0,18 и 0,078 соответственно).

Степень гидратации многоатомных анионов зависит не только от размера; существенное значение имеют структурные факторы, особенно наличие гидрофильных групп, определяющих взаимодействие с молекулами воды.

Селективность поглощения одноступенчатых многоатомных анионов, образованных элементами одной группы периодической системы, уменьшается с возрастом новности анионов (а последняя, как правило, повышается с увеличением атомного номера центрального атома), что объясняется усилением гидратации анионов. Изложенное представление согласуется с известными рядами селективности анионов: $\text{MnO}_4^- > \text{TcO}_4^- > \text{ReO}_4^-; \text{CrO}_4^{2-} > \text{WO}_4^{2-}; \text{ClO}_3^- > \text{BrO}_3^- > \text{IO}_3^-; \text{SO}_3^{2-} > \text{SeO}_3^{2-} > \text{TeO}_3^{2-}$.

Кроме того, следует учитывать, что крупные анионы в большей мере нарушают структуру воды, чем анионы малого размера. Вследствие этого выгодней их переход в фазу смолы, где структура воды менее упорядочена. Поэтому при одинаковом заряде анионы меньшего размера вытесняются из ионита анионами большего размера. Это объясняет высокую селективность высокоосновных анионитов в отношении крупных однозарядных ионов AuCl_4^- , ReO_4^- , MnO_4^- , ClO_4^- . Однако следует учесть, что данная закономерность справедлива лишь в том случае, если размеры аниона меньше размеров ячейки ионита. Когда эти размеры становятся соизмеримыми, проявляется «ситовый эффект» (крупный ион не проходит через ячейку ионита), и ряд селективности изменяется на обратный.

§ 7.7. Кинетика ионного обмена [6, 7]

Стадии ионообменного процесса

В ионообменном процессе можно выделить три стадии:
1) диффузию протвионов, поглощаемых ионитом, из раствора к поверхности раздела фаз;

2) диффузию обменивающихся ионов в объеме смолы в противоположных направлениях (поглощаемый ион от поверхности в объем ионита, вытесняемый — из объема к поверхности ионита);

3) диффузию иона, вытесняемого из смолы, от поверхности раздела фаз в объем раствора.

Следует отметить, что стадия 2 представляет собой единый процесс и характеризуется одним и тем же для обоих ионов коэффициентом взаимодиффузии. Это вытекает из условий равенства эквивалентных потоков обменивающихся ионов и равенства суммы эквивалентных концентраций противоионов в каждом микрообъеме ионита эквивалентной концентрации фиксированных ионов X .

Поскольку $\bar{j}_i = \bar{D}_i (d\bar{C}_i/dx)$, где $d\bar{C}_i/dx$ — градиент концентраций иона вдоль направления диффузии, из равенства потоков следует: $\bar{D}_B (d\bar{C}_B/dx) = -\bar{D}_A (d\bar{C}_A/dx)$ (знак «минус» соответствует диффузии обменивающихся ионов в противоположных направлениях). В то же время $\bar{C}_A + \bar{C}_B = \bar{C}_X = \bar{C}_V - \bar{C}_W$ и $d\bar{C}_A/dx = -d\bar{C}_B/dx$, а значит, $\bar{D}_B = \bar{D}_A = \bar{D}$.

Скорость ионного обмена определяется либо скоростью диффузии в зерне ионита (гелевая диффузия), либо скоростью диффузии через пленку жидкости, примыкающую к поверхности (пленочная диффузия). В некоторых случаях обе стадии могут контролироваться процесс. Больше частью в контролируемых растворах (более $\sim 0,1$ М) скорость обмена контролируется диффузией в зерне, при низких концентрациях — внешней диффузией.

Наиболее простой и надежный метод экспериментального определения контролирующей стадии — метод прерывания. При гелевой кинетике после прерыва начальной скорости обмена выше, чем до прерыва, так как концентрация в зерне выравнивается и начальный

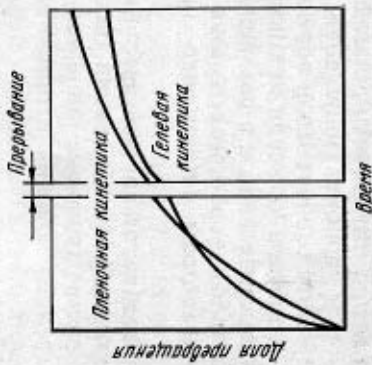


Рис. 7.7. Кинетические кривые при гелевой и пленочной кинетике в случае прерывания ионного обмена

градиент концентраций возрастает. В случае пленочной кинетики кривая поглощения не имеет перегиба (рис. 7.7).

Закономерности внешнедиффузионной (пленочной) кинетики¹

При пленочной кинетике скорость процесса определяется уравнением первого закона Фика. Для зерна сферической формы

$$\frac{dQ}{dt} = sD \frac{C - C_{\text{пов}}}{\Delta r_0} = 4\pi r_0^2 D \frac{C - C_{\text{пов}}}{\Delta r_0}, \quad (7.24)$$

где Q — количество сорбированного противоиона; r_0 — радиус частицы смолы; Δr_0 — толщина пленки; C — концентрация противоиона в растворе; $C_{\text{пов}}$ — концентрация противоиона в растворе на границе с поверхностью ионита.

Общее количество сорбированного зерном противоиона

$$Q = 4/3\pi r_0^3 \bar{C}, \quad (7.25)$$

где \bar{C} — концентрация противоиона в смоле.

Если предположить, что раствор на поверхности раздела находится в равновесии со смолой, то концентрация в смоле \bar{C} можно представить как функцию $C_{\text{пов}}$. При постоянном коэффициенте распределения α

$$C_{\text{пов}} = \bar{C}/\alpha = Q/(4/3\pi r_0^3 \alpha). \quad (7.26)$$

Подставляя $C_{\text{пов}}$ в (7.24), получаем

$$\begin{aligned} dQ/dt &= (4\pi r_0^2 D/\Delta r_0) [C - Q/(4/3\pi r_0^3 \alpha)], \\ &= [3D/(r_0 \Delta r_0 \alpha)] (4/3 \pi r_0^3 C \alpha - Q). \end{aligned} \quad (7.27)$$

Количество сорбированного противоиона при равновесии определяется уравнением $Q_{\infty} = 4/3\pi r_0^3 C \alpha$; при этом учтено, что $C_{\text{пов}} = \bar{C}/\alpha$ и, так как при насыщении $C_{\text{пов}} = C$, то $\bar{C} = C \alpha$.

¹ Под толщиной пленки раствора, окружающей частицу смолы, подразумевается эффективная толщина диффузионного слоя (см. § 4.3).

Обозначив $K \equiv 3D/(r_0 \Delta r_0 \alpha)$, получаем

$$dQ/d\tau = K(Q_\infty - Q). \quad (7.28)$$

Интегрируя уравнение (7.28) при начальном условии $Q=0$ при $\tau=0$, получаем

$$F(\tau) = Q/Q_\infty = 1 - \exp(-K\tau), \quad (7.29)$$

где $F(\tau)$ — относительная доля сорбированного иона от максимально возможного (равновесного) значения.

Уравнение (7.29) после логарифмирования приводит к удобной для использования форме:

$$\lg(1 - F) = -K\tau/2,3. \quad (7.30)$$

Закономерности гелевой кинетики

Для описания процесса диффузии в зерне смолы, учитывая изменение во времени градиента концентрации, необходимо исходить из второго закона Фика¹:

$$\partial \bar{C}_i / \partial \tau = \bar{D} (\partial^2 \bar{C}_i / \partial x^2). \quad (7.31)$$

Для случая сферических частиц (в сферических координатах) уравнение имеет вид:

$$\partial \bar{C}_i / \partial \tau = \bar{D} [(\partial^2 \bar{C}_i / \partial r^2) + (2/r)(\partial \bar{C}_i / \partial r)], \quad (7.32)$$

где r — расстояние от центра сферической частицы; \bar{D} — коэффициент диффузии в смоле.

Уравнение (7.32) решено для следующих граничных условий:

- 1) при $\tau=0$ $\bar{C}_i = \bar{C}_{i0}$ имеет одинаковое значение во всем зерне;
- 2) при $\tau \rightarrow \infty$ $\bar{C}_i = \bar{C}_{i(\text{равн})}$ одинакова во всем зерне;
- 3) при всех значениях $\tau \neq 0$ поверхность зерна находится в равновесии с раствором: $(\bar{C}_i)_{r=r_0} = \bar{C}_{i(\text{равн})} = \alpha C_{\text{раств}}$, где $\bar{C}_{i(\text{равн})}$ — концентрация на поверхности; α — коэффициент распределения; $C_{\text{раств}}$ — концентрация в растворе, которая предполагается постоянной.

¹ Уравнение записывается в частных производных, так как концентрация иона в зерне — непрерывная функция двух переменных: времени и координаты.

Для степени превращения $F(\tau) = Q/Q_\infty$ получено выражение

$$F(\tau) = \frac{Q}{Q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{\bar{D}\pi^2 n^2 \tau}{r_0^2}\right), \quad (7.33)$$

где $n=1, 2, 3, \dots$

Доля превращения $F(\tau)$ зависит только от безразмерного параметра $\bar{D}\tau/r_0^2$.

Таким образом, в случае гелевой кинетики относительная скорость обмена пропорциональна коэффициенту диффузии и обратно пропорциональна квадрату радиуса.

Уравнение (7.33) удобно использовать в координатах $(Q/Q_\infty, B\tau)$, где $B = \bar{D}\pi^2/r_0^2$, тогда

$$F = Q/Q_\infty = 1 - (6/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) \exp(-B\tau n^2). \quad (7.34)$$

Значение F в зависимости от величины $B\tau$ рассчитаны в табл. 7.1.

Таблица 7.1. Расчетные данные по зависимости $B\tau$ от F (по Бойду, Адамсону и Майерсу)

$B\tau \cdot 10^4$	F	$B\tau \cdot 10^4$	F	$B\tau$	F
0,10	0,0035	1,0	0,090	0,8	0,720
0,20	0,0050	2,0	0,125	1,0	0,775
0,40	0,0070	3,0	0,155	1,2	0,818
0,60	0,0083	4,0	0,180	1,5	0,865
0,80	0,0095	5,0	0,205	2,0	0,915
1,00	0,0105	6,0	0,225	2,5	0,950
1,50	0,0130	8,0	0,265	3,0	0,970
2,00	0,0153	10,0	0,300	3,5	0,98
3,00	0,0190	15,0	0,365	—	—
4,00	0,0228	20,0	0,420	—	—
5,00	0,0240	25,0	0,462	—	—
6,00	0,026	30,0	0,497	—	—
8,00	0,030	40,0	0,555	—	—
10,00	0,034	50,0	0,605	—	—
15,00	0,042	60,0	0,650	—	—
20,00	0,048	70,0	0,690	—	—
30,00	0,059	80,00	0,720	—	—

При обработке экспериментальных результатов обычно строят по данным табл. 7.1 график зависимости F от $B\tau$ (рис. 7.8), пользуясь которым для каждой экспериментальной величины F находят значение $B\tau$ и делят на время контакта определяют B . По значению B рассчитывают коэффициент диффузии в зерне ионита.

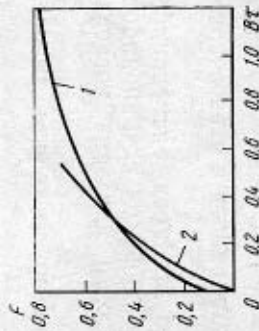


Рис. 7.8. Расчетные кривые для скорости сорбции в смоле. Скорость определяется:

1 — диффузией в смоле (гелевая клетчатка); 2 — внешней диффузией через пленку раствора

В области малых превращений ряд в правой части уравнения (7.33) сходится медленно, и для расчетов удобнее пользоваться приближением

$$F = (6/r_0) \sqrt{D\tau/\pi} \quad \text{или} \quad F = (6/\pi^{3/2}) \sqrt{B\tau} = 1,08 \sqrt{B\tau}. \quad (7.35)$$

Это приближение дает высокую точность до $F=0,05$ и достаточную точность до $F=0,2 \div 0,3$. При $F > 0,7$ (большие степени превращения) становятся малыми члены высших порядков, что ведет к упрощению:

$$F = 1 - (6/\pi^2) \exp(-D\tau\pi^2/r_0^2) \quad \text{или} \quad F = 1 - (6/\pi^2) \exp(-B\tau). \quad (7.36)$$

Для определения \bar{D} в этом случае строят график в полулогарифмических координатах: $\ln(1-F) = \ln(6/\pi^2) - B\tau$.

По коэффициенту наклона прямой определяют B , а затем рассчитывают \bar{D} .

Значения \bar{D} для различных ионов в смоле колеблются в пределах $10^{-6} - 10^{-9}$ см²/с (заметьте, что величина \bar{D} в растворах имеет порядок $10^{-4} - 10^{-5}$ см²/с). Коэффициент диффузии \bar{D} уменьшается с увеличением количества шшивок в ионите и размера гидратированных ионов.

§ 7.8. Ионный обмен в колоннах

Распространенный способ проведения ионообменных процессов в гидрометаллургии — пропускание раствора через колонну, заполненную ионообменной смолой. При перемешивании раствора со смолой до установления равновесия (статический метод) раствор большей частью после одного контакта еще содержит обмениваемый ион. Необходимо повторение контактов со свежей смолой или применение большого избытка смолы.

В случае фильтрации через слой смолы условия более благоприятные, так как раствор по мере продвижения вдоль колонны соприкасается с новыми слоями неиспользованного ионита.

Не менее важно, что в динамических условиях более полно, чем в статических, используется обменная емкость смолы, так как удаление вытесняемых ионов с потоком раствора смещает равновесие ионного обмена. Особенно эффективно применение колонн для разделения близких по свойствам элементов.

На сорбцию в динамических условиях влияют статические факторы (параметры ионообменного равновесия), кинетические факторы (скорость обмена) и скорость движения раствора. Одновременный их учет дает динамику сорбции. При этом могут быть использованы общепринятые закономерности сорбции в динамических условиях, полученные при изучении сорбции газов на различных сорбентах.

Слой сорбента длиной L при данной скорости потока газа или жидкости характеризуется временем защитного действия θ (время от начала пропускания до «проскока»). Можно было бы ожидать, что $\theta = KL$. В действительности линейная зависимость наблюдается лишь при $L > L_0$ (рис. 7.9).

Н. А. Шиллов развил представление о двух периодах сорбции в динамических условиях: 1) периоде формирования работающего слоя (τ); 2) периоде параллельного его переноса.

Согласно Шиллову, время защитного действия определяется уравнением

$$\theta = KL - \tau, \quad (7.37)$$

где τ — потеря времени защитного действия.

В этом уравнении коэффициент K , мин/см, характеризует равновесие сорбции (статический процесс) и может быть рассчитан, если известна равновесная поглотительная способность сорбента при данной исходной концентрации раствора:

$$K = asd/(C_0 v), \quad (7.38)$$

где a — равновесная поглотительная способность сорбента (при исходной концентрации раствора C_0), г/см³ смолы; s — сечение колонны, см²; d — насыпная масса сорбента, г/см³; v — скорость течения жидкости, г/мин.

Время защитного действия θ зависит от параметров кинетики процесса; его находят по экспериментальным данным.

Уравнение Н. А. Шилова, которое предусматривает параллельный перенос сорбционного фронта вдоль колонны, применимо лишь в случае выпуклой изотермы сорбции (средство к иониту сорбируемого иона больше, чем средство вытесняемого иона). При вогнутой изотерме (когда более сорбируемый ион вытесняется менее сорбируемым) параллельный перенос фронта не наблюдается вследствие интенсивного размывания фронта.

Причины появления потери времени защитного действия таковы: 1) сорбционное равновесие устанавливается не мгновенно, поэтому часть сорбируемого вещества, успев насытить первый слой, поглощается в последующих; 2) наблюдается канальный проскок раствора, связанный с неравномерностями укладки зерен сорбента, а также «стенной» эффект — более быстрое продвижение потока у стенок.

Распределение обменивающихся ионов вдоль колонны схематически показано на рис. 7.10. Первоначально смола насыщена ионами A , которые вытесняются ионами B . В верхнем слое ионита (зона a) все ионы A заме-

щены ионами B (ионит насыщен B). Зона b является переходной, в ней происходит обмен ионов A на ионы B . В нижних слоях (зона c) ионит еще полностью насыщен ионами A . По мере пропускания раствора переходная зона, не изменяя своей ширины (в случае выпуклой изотермы), перемещается вдоль колонны. Когда передний

Рис. 7.10. Схема процесса полного обмена в колонне:

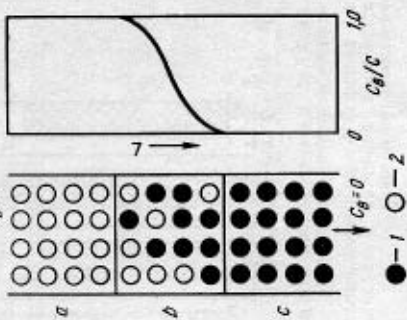


Рис. 7.11. Выходные кривые сорбции при различной скорости потока раствора θ ($w_2 > w_1 > w_3$)



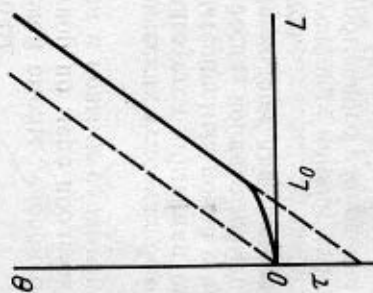
край переходной зоны достигает конца колонны, наблюдается проскок раствора.

Степень использования ионита (т. е. отношение емкости до проскока к полной емкости) зависит от ширины переходной зоны, иными словами, от остроты фронта ионов B . Если ионит обладает значительной селективностью в отношении ионов B (выпуклая изотерма), получается острый фронт (при достаточно высокой скорости обмена ионов). Если ионит селективен в отношении ионов A (вогнутая изотерма), фронт по мере продвижения постепенно размывается (см. § 7.10).

О распределении сорбируемых ионов вдоль колонны обычно судят по выходным кривым, т. е. изменению концентрации ионов в фильтрате, выходящем из колонны. Выходная кривая характеризует остроту фронта, ширину переходной зоны (рис. 7.11).

Обострению фронта способствуют: 1) увеличение скорости обмена (например, путем уменьшения величины зерен ионита, уменьшения количества сшивков, повыше-

Рис. 7.9. Зависимость времени защитного действия θ от длины слоя сорбента L ; L_0 — длина зоны формирования сорбционного фронта



ния температуры); 2) уменьшение скорости потока; 3) уменьшение концентрации исходного раствора.

Однако использование двух последних факторов связано с увеличением времени сорбции. Кроме того, при слишком медленном перемещении фронта начинается процесс продольная диффузия в растворе (при очень низких скоростях потока).

На практике устанавливают оптимальную скорость потока, при которой

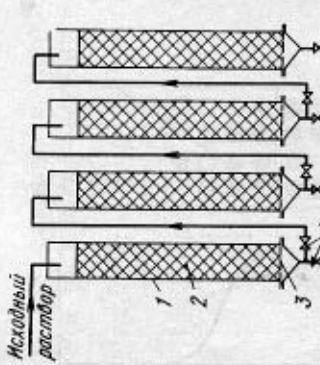


Рис. 7.12. Батарея колонн для ионообменного извлечения металлов: 1 — колонна; 2 — ионитовая смола; 3 — дренажная решетка; 4 — краны для переключения потоков

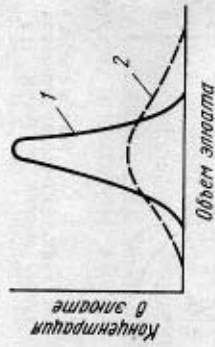


Рис. 7.13. Нормальная (1) и асимметричная (2) дифференциальные кривые электролиза

рабочая емкость (емкость до проскока) достаточно высокая (она должна составлять 0,7—0,8 от ПОЕ). Как видно из рис. 7.11, емкость смолы до проскока при разных скоростях потока сильно отличается. Практически в качестве рабочего параметра скорости потока используют величину отношения объема пропускаемого раствора на единицу объема сорбента в единицу времени (например, объем раствора, м³, на 1 м³ смолы в 1 ч).

В производстве сорбцию извлекаемого иона осуществляют, пропуская раствор через несколько последовательно установленных колонн (рис. 7.12). Когда в 3-й колонне наступает проскок, в 1-й достигается полное насыщение и она отключается на электролизирование.

В случае сорбции на смоле одного извлекаемого металла электролизирование большей частью совмещается с регенерацией ионита (т. е. зарядкой его в нужную форму). Электролизирование с катионитовых смол проводят растворами кислот или солей, а с анионитовых смол — кислотами или растворами кислот и солей, а также растворами щелочей или солей.

Типичные дифференциальные кривые электролиза показаны на рис. 7.13. Растянутая кривая может быть обусловлена слишком высокой скоростью электролизующего раствора или неблагоприятным выбором элюента.

§ 7.9. Ионный обмен из пульпы

Большое преимущество имеет ионообменная сорбция металлов из бедных растворов непосредственно из пульпы без фильтрации, которая является дорогой операцией, требующей больших затрат на оборудование, значительных площадей и пр.

Ионный обмен из пульпы применяют в гидрометаллургии урана, золота, молибдена. В этом случае используют механически прочные смолы с зернами величиной 0,5—1,5 мм, которая должна превосходить крупность частиц твердого в пульпе (обычно меньше 0,1 мм).

Сорбцию ведут из плотных пульп (Т:Ж=1:1) в аппаратах с пневматическим перемешиванием и аэролитфитным транспортом поступающей и выгружаемой смолы (рис. 7.14)*.

Частицы смолы по мере их насыщения сорбируемым металлом утяжеляются и опускаются в нижнюю часть аппарата. Пульпа проходит последовательно шесть-семь аппаратов, противоточно пульпе перемещается смола. В таких же аппаратах или аппаратах без перемешивания ионита прово-

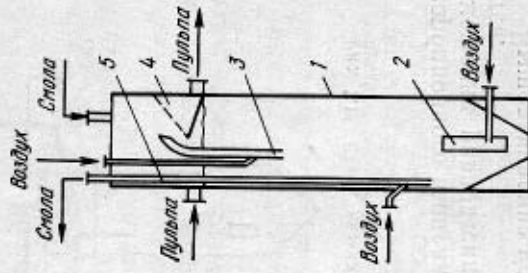


Рис. 7.14. Схема аппарата для непрерывного процесса сорбции из пульпы:

1 — корпус; 2 — аэролитфит для перемешивания; 3 — аэролитфит для транспортировки пульпы; 4 — разделительный элемент; 5 — аэролитфит для транспортировки смолы

* Прогрессивная бесфильтрационная технология ионного обмена из пульпы в аппаратах с пневматическим перемешиванием разработана в СССР Б. Н. Ласкорным с сотрудниками и внедрена в конце 50-х годов применительно к сорбции урана, а затем золота из рудных пульп.

дят элюирование металла со смолы. При использовании пористых нитов повышенной прочности потери смолы (за счет измельчения при истирании) составляют 30—150 г на 1 т обрабатываемого материала.

Схема каскада аппаратов для сорбции из пульпы показана на рис. 7.15. Возможно совмещение выщелачивания металла из руды с сорбцией на смоле — проведение

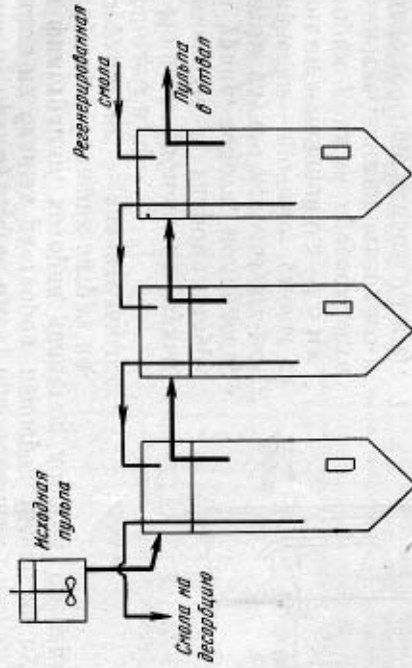


Рис. 7.15. Схема каскада аппаратов для непрерывной сорбции из пульпы

сорбционного выщелачивания. В этом случае вследствие смещения равновесия процесс выщелачивания ускоряется.

Выщелачивание урана ведут серной кислотой, применяя высокоосновные смолы в Cl^- - или NO_3^- -форме. В процессе выщелачивания уран переходит в раствор, образуя анионные комплексы $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$, которые сорбируются смолой:

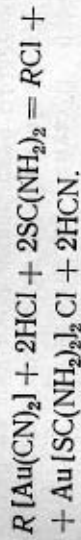


Десорбцию урана со смолы проводят растворами $\text{HCl} + \text{NaCl}$ или $\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$, $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$, получая растворы, содержащие 20—50 г/л урана.

При сорбционном выщелачивании золота цианистыми растворами анионные комплексы золота $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ сорбируются на высокоосновной смоле в Cl^- -форме:



Десорбцию золота со смолы ведут растворами HCl (2—3%) с добавлением тиомочевины (8—9%):



Из растворов, содержащих более 1 г/л золота, его выделяют электролизом. Обеззолоченный раствор нейтрализуют щелочью. Раствор, содержащий цианистый натрий, используют в цикле выщелачивания.

§ 7.10. Ионообменная хроматография [6, 8, 11]

Ионообменную хроматографию используют для разделения близких по свойствам элементов, в частности циркония и гафния, РЗЭ, щелочных металлов и др.

Метод основан на различной скорости передвижения ионов в колонне, заполненной смолой. Различная скорость передвижения ионов объясняется прежде всего различным средством ионов к иониту.

Ионообменная хроматография может осуществляться фронтальным методом и методами вытеснительной или элюентной хроматографии.

При фронтальном методе раствор, содержащий смесь разделяемых ионов, непрерывно подают в верхнюю часть колонны и следят за появлением фронтов отдельных ионов в вытекающем растворе. При этом эффективное разделение может быть получено лишь для иона, имеющего наименьшее средство к смоле. При разделении близких по свойствам элементов фронтальный метод иногда принимают как вспомогательный в начале процесса для предварительного грубого разделения на фракции.

При вытеснительной и элюентной хроматографии смесь ионов, подлежащих разделению, первоначально сорбируют в верхнем слое смолы, а затем элюируют раствором, содержащим ион-вытеснитель. В процессе вытеснения смесь ионов в соответствии с их средством к ионообменной смоле разделяется на отдельные зоны, перемещающиеся вдоль колонны с определенной скоростью. Такое разделение на зоны является результатом ряда повторяющихся актов обмена смола—раствор, происходящих при движении вымываемого раствора вдоль колонны. Вследствие различий в средстве к смоле средний путь иона с меньшим средством больше, чем иона с

большим средством к смоле. В результате образуются сорбционные полосы элементов. Схема установки для хроматографического разделения показана на рис. 7.16.

Название «хроматография» дано этому методу разделения смесей русским ботаником М. С. Цветом (1903 г.), который его разработал применительно к разделению растительных пигментов: в процессе разделения в колонне на сорбенте получались окрашенные адсорбционные полосы.

Вытеснительная хроматография

При вытеснительной хроматографии элюирующие ионы имеют средство к смоле, большее, чем разделяемые ионы и ион, которым первоначально заряжена смола. Так, если смола заряжена ионом A и в верхней части смолы сорбированы ионы B и C , то ряд селективности $A < B < C < D$, где D — элюирующий ион.

Распределение ионов на смоле при элюации по способу вытеснительной хроматографии показано на рис. 7.17.

Ионы элюирующего раствора D будут вытеснять ионы B и C , что вызовет движение полосы сорбции последних. При этом вследствие различий в коэффициентах распределения ($D_C > D_B$) внутри полосы будет происходить перераспределение: в головной части полосы будут накапливаться ионы B , а в хвостовой C . В средней части будет зона, содержащая смесь $B+C$. Однако по мере продвижения полосы вдоль колонны смешанная зона будет сужаться. Через некоторое время установится стационарное распределение ионов. Суммарная концентрация ионов на смоле равна C_0 (стехиометрический об-

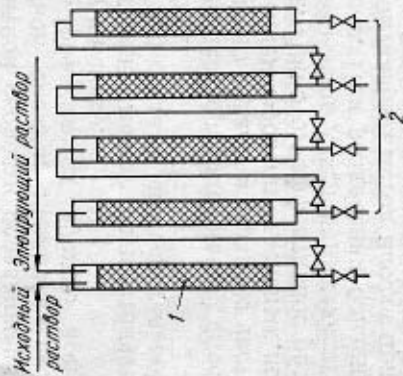


Рис. 7.16. Схема батареи колонн для хроматографического разделения элементов.

1 — колонна для насыщения; 2 — колонны для разделения

дуют накапливаться ионы B , а в хвостовой C . В средней части будет зона, содержащая смесь $B+C$. Однако по мере продвижения полосы вдоль колонны смешанная зона будет сужаться. Через некоторое время установится стационарное распределение ионов. Суммарная концентрация ионов на смоле равна C_0 (стехиометрический об-

Вытекающий раствор вначале будет содержать AU , затем BV , далее SU и DY (Y — конон, присутствующий в растворе).

Для вытеснительной хроматографии характерны острые фронты зон, полоса продвигается вдоль колонны, сохраняя первоначальную длину L_0 . Полоса остается

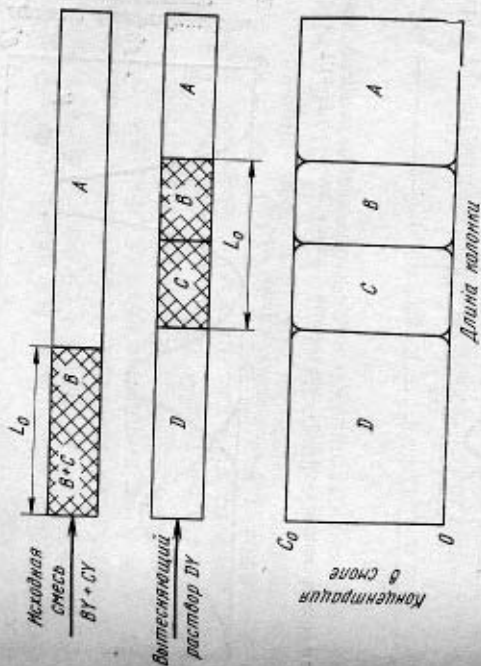


Рис. 7.17. Принципиальная схема разделения двух ионов методом вытеснительной хроматографии

«зажатой» между находящимися впереди ионами A , которыми первоначально заряжена смола, и ионами элюирующего раствора, находящимися позади полосы.

В вытекающих растворах можно получить до 90% разделяемых элементов в чистых фракциях. Однако будут и промежуточные (смешанные) растворы, содержащие $A+B$, $B+C$, $C+D$, так как между слоями находятся переходные зоны, ширина которых тем больше, чем меньше отличаются сорбируемости разделяемых элементов.

Элюентная хроматография

В отличие от вытеснительной хроматографии при элюентной вымывание разделяемых ионов проводят раствором, содержащим ион, имеющий меньшее средство к

смоле, чем разделяемые ионы, — чаще всего это ион, который первоначально насыщена смола. А, а разделяемые ионы B, C, D, положение их в ряду селективности $A < B < C < D$.

Если ион, которым заряжена смола, А, а разделяемые ионы B, C, D, положение их в ряду селективности $A < B < C < D$.

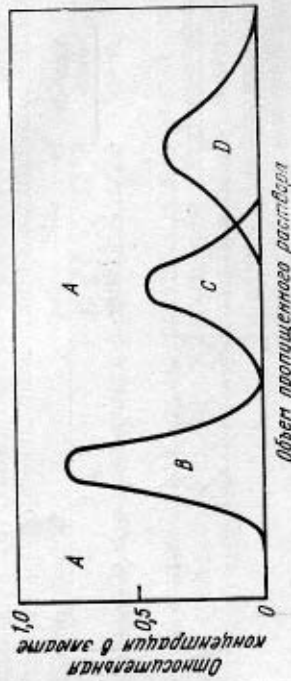


Рис. 7.18. Выходные кривые вымытия при разделении ионов методом элюентной хроматографии

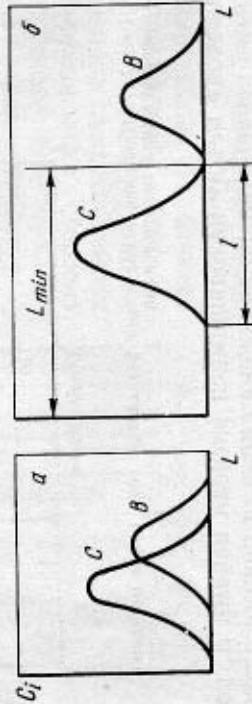


Рис. 7.19. Схема разделения сорбционных полос при элюентной хроматографии; L — длина слоя смолы; l — ширина полосы; а — начальная стадия, полосы перекрываются; б — полосы разделились

Острого фронта между элюентом и смесью B+C+D в этом случае не образуется, так как средство А к смоле меньше, чем у B, C, D и, следовательно, ион А опережает ионы смеси. Однако, так как АУ все время поступает, смесь ионов B+C+D постепенно замещается в верхних слоях ионита и ионы передвигаются (с разной скоростью) вдоль колонны. Постепенно формируются полосы. Они не имеют острых фронтов и могут перекрываться (рис. 7.18). В вытекающем растворе появляются одна за другой полосы B, C, D на фоне ионов А.

Полное разделение ионов достигается в том случае, если сорбционные полосы не перекрываются, т. е. центры полос располагаются на достаточно больших расстояниях, а сами полосы не слишком размыты (рис. 7.19). Таким образом, основными факторами, влияющими на разделение, являются различия в скорости перемещения вдоль колонны полос разделяемых ионов и форма сорбционных полос.

Если концентрация иона i в находящейся между собой в равновесии растворе и смоле соответственно C_i и \bar{C}_i , а доля объема колонны, заполненная смолой и раствором $-\epsilon$ и $1-\epsilon$, в единице объема колонны (т. е. в единице объема смеси смолы и раствора) количество ионов, находящийся в растворе, $C_i(1-\epsilon)$, а в смоле $\bar{C}_i\epsilon$. Равновесие ионного обмена имеет динамический характер, т. е. происходит непрерывный переход ионов из одной фазы в другую; очевидно, что при этом отношение продолжительностей пребывания каждого иона в растворе и смоле равно отношению количеств ионов в каждой из фаз:

$$\bar{\tau}_i/\tau_i = \bar{C}_i\epsilon/[C_i(1-\epsilon)] = K_i\epsilon/(1-\epsilon), \quad (7.39)$$

где $\bar{\tau}_i$ и τ_i — продолжительность пребывания иона i в смоле и в водной фазе соответственно; K_i — коэффициент распределения иона (константа обмена). Из уравнения (7.39) можно определить долю времени, проводимую ионом в растворе:

$$\tau_i/(\tau_i + \bar{\tau}_i) = 1/[1 + K_i\epsilon/(1-\epsilon)]. \quad (7.40)$$

Если скорость элюирующего раствора в пространстве между зернами смолы (т. е. скорость перемещения раствора вдоль колонны) v , то скорость перемещения иона вдоль колонны v_i равна произведению v на долю времени, проводимую ионом в растворе:

$$v_i = v/[1 + K_i\epsilon/(1-\epsilon)].$$

Чем больше средство иона к смоле, т. е. чем больше коэффициент распределения K_i , тем медленнее перемещается полоса этого иона вдоль колонны: при $K_B < K_C < K_D$ $v_B > v_C > v_D$.

Зная скорость перемещения полос, нетрудно рассчитать время, необходимое для разделения, и длину колонны.

Если ширина полосы l , то для разделения ионов B и C необходимо время $\tau_{\text{разд}}$ достаточно, чтобы полосы разошлись на расстояние l :

$$\tau_{\text{разд}} = l / (v_B - v_C) = l / [v_B(1 - v_C/v_B)].$$

Подставив из уравнения (7.40) значения v_B и v_C , получаем

$$\begin{aligned} \tau_{\text{разд}} &= \frac{l}{v} \frac{1}{1/[1 + K_B \varepsilon/(1 - \varepsilon)] - 1/[1 + K_C \varepsilon/(1 - \varepsilon)]} = \\ &= \frac{l}{v} \frac{(K_C - K_B) \varepsilon / (1 - \varepsilon)}{[1 + K_B \varepsilon/(1 - \varepsilon)][1 + K_C \varepsilon/(1 - \varepsilon)]}. \end{aligned}$$

Раскрыв скобки и разделив числитель и знаменатель на $K_C \varepsilon/(1 - \varepsilon)$, приходим к выражению

$$\tau_{\text{разд}} = \frac{l}{v} \frac{1 + K_B/K_C + (1/K_C)(1 - \varepsilon)/\varepsilon + K_B \varepsilon/(1 - \varepsilon)}{1 - K_B/K_C}. \quad (7.41)$$

Общая длина слоя должна быть не меньше $L = v_B \tau_{\text{разд}}$, чтобы ион B не успел выйти из колонны до тех пор, пока не произойдет разделение полос:

$$L = v_B \tau_{\text{разд}} = l v_B / (v_B - v_C) = l / (1 - v_C/v_B).$$

После подстановки значений v_C и v_B из уравнения (7.40) и несложных преобразований получаем

$$L = l \frac{1 + K_C \varepsilon / (1 - \varepsilon)}{(K_C - K_B) \varepsilon / (1 - \varepsilon)}.$$

Разделим числитель и знаменатель этого выражения на $K_C \varepsilon / (1 - \varepsilon)$:

$$L = l [1 + (1/K_C)(1 - \varepsilon)/\varepsilon] / (1 - K_B/K_C). \quad (7.42)$$

Анализ уравнений (7.41) и (7.42) позволяет сделать следующие выводы (принимая $K_B < K_C$): 1) чем больше относительное различие констант обмена разделяемых ионов, т. е. чем ближе к нулю отношение K_B/K_C , тем больше знаменатель выражений (7.41) и (7.42) и, следовательно, меньше продолжительность разделения и необходимая длина колонны; 2) при $K_B/K_C = \text{const}$ длина колонны и продолжительность разделения зависят от абсолютной величины констант.

Длина колонны при увеличении абсолютной величины констант обмена уменьшается; минимальное значение L , достигаемое при $K_C \gg 1$, определяется только относительным различием констант обмена: $L_{\text{min}} = l / (1 - K_B/K_C)$.

При очень малых константах обмена $(1/K_C)(1 - \varepsilon)/\varepsilon \gg 1$ и длина колонны обратно пропорциональна величине константы обмена:

$$L \approx [l(1 - \varepsilon)/\varepsilon] / [K_C(1 - K_B/K_C)].$$

При постоянной скорости элюирующего раствора v продолжительность разделения велика и при очень малых, и при очень больших значениях констант обмена: в первом случае числитель выражения (7.41) возрастает вследствие увеличения члена $(1/K_C)(1 - \varepsilon)/\varepsilon$, во втором — вследствие увеличения слагаемого $K_B \varepsilon / (1 - \varepsilon)$. Абсолютные значения констант обмена K_C и K_B , при которых обеспечивается наименьшая продолжительность разделения, определяются отношениями K_B/K_C и $\varepsilon/(1 - \varepsilon)$. В самом деле, при $K_B/K_C = \text{const}$ минимальная продолжительность разделения достигается при минимальном значении суммы $(1/K_C)(1 - \varepsilon)/\varepsilon + K_B \varepsilon / (1 - \varepsilon)$. Условие минимума:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d(K_C)} \left[\frac{1}{K_C} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} + K_C \left(\frac{K_B}{K_C} \right) \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right] &= 0; \\ - \frac{1}{(K_C)^2} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} + \frac{K_B}{K_C} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} &= 0, \end{aligned}$$

откуда

$$K_C = \left[(1 - \varepsilon)/\varepsilon \right] \sqrt{K_B/K_C}.$$

$$K_B = K_C K_B / K_C = [(1 - \varepsilon)/\varepsilon] \sqrt{K_B/K_C}.$$

т. е. $K_B K_C = [(1 - \varepsilon)/\varepsilon]^2$ или $\sqrt{K_B K_C} = (1 - \varepsilon)/\varepsilon$.

Если зерна смолы имеют сферическую форму и одинаковую крупность, $\varepsilon = 0,64$ и $1 - \varepsilon = 0,36$, тогда $\sqrt{K_B K_C} = 0,36/0,64 \approx 0,56$.

В реальных условиях величина $(1 - \varepsilon)/\varepsilon$ может несколько отличаться в большую или меньшую сторону, однако очевидно, что близкая к минимальной продолжительность разделения достигается в том случае, когда

среднее геометрическое констант обмена разделяемых ионов близко к единице.

Из анализа уравнений (7.41) и (7.42) также следует, что продолжительность разделения обратно пропорциональна скорости перемещения раствора вдоль колонны, а длина колонны от нее не зависит.

Как уже отмечалось, разделение ионов элюентной хроматографией осложняется размыванием сорбционных полос. Концентрация иона в растворе в зоне сорбционной полосы и вне ее сильно различаются. Наличие градиента концентрации приводит к диффузионному переносу ионов, в результате которого часть ионов опережает полосу, а часть отстает от нее.

Кроме диффузии, размыванию полос способствуют неравномерность движения раствора вдоль колонны, обусловленная неодинаковыми сечениями каналов между зернами смолы, а также невозможность мгновенного установления равновесия между раствором и смолой.

Форма сорбционной полосы определяется характером изотермы сорбции, т. е. характером зависимости скорости иона к смоле от концентрации его в растворе (рис. 7.20).

Если изотерма выпуклая, отношение $\bar{C}_i/C_i = K_i$ при уменьшении концентрации ионов в растворе растет и в соответствии с уравнением (7.40) скорость перемещения ионов вдоль колонны снижается. В результате зона с высокой концентрацией ионов перемещается быстрее, чем зоны с низкой концентрацией, находящиеся в передней и задней частях полосы. Это приводит к обострению переднего фронта сорбционной полосы (зона с высокой концентрацией догоняет опередившие ее ионы, находящиеся в зоне с низкой концентрацией) и к растягиванию заднего фронта (ионы в зоне с низкой концентрацией все больше отстают от зоны с высокой концентрацией). Сорбционная полоса приобретает форму, показанную на рис. 7.21, а.

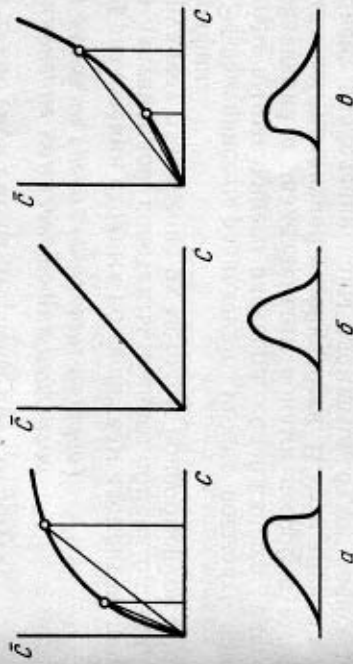


Рис. 7.21. Формы сорбционных полос при различных типах изотерм

большую протяженность (задний фронт острый) и не увеличивается при перемещении полосы вдоль колонны.

Если изотерма линейная (рис. 7.21, б), скорость перемещения не зависит от концентрации ионов в растворе, полоса имеет симметричную форму, а ширина ее постепенно увеличивается (примерно пропорционально корню квадратному из пройденного расстояния). Следует отметить, что поскольку начальные участки выпуклой и вогнутой изотерм имеют практически линейный характер, при малых концентрациях ионов в растворе независимо от типа изотермы сорбционная полоса имеет симметричную форму.

Расширение (размывание) полос по мере перемещения их вдоль колонны приводит к значительному увеличению необходимой длины колонны и продолжительности процесса, а в некоторых случаях (когда ширина полос увеличивается быстрее, чем расстояние между ними) делает разделение невозможным.

В зависимости от различий коэффициентов обмена разделяемых ионов, их абсолютных величин и скорости рас-

тора цикл разделения длится от десятков часов до десятков суток.

Производительность колонн при разделении элементов методом элюентной хроматографии ниже, чем при использовании вытеснительной хроматографии. Однако в этом случае можно получить практически чистые препараты с выходом 100%, так как полосы при достаточной длине слоя смолы отделены друг от друга.

Применение комплексообразующих реагентов при элюации (разделение лантаноидов)

При разделении сходных по свойствам элементов, например лантаноидов, константы ионного обмена близки, что затрудняет разделение их методом ионообменной хроматографии.

Эффективность разделения можно повысить применением вымывающего раствора, содержащего реагент, образующий с разделяемыми ионами несорбирующиеся комплексы различной устойчивости. В этом случае коэффициент разделения пары элементов будет зависеть от констант устойчивости комплексов:

$$T_{B/A} = D_B/D_A = K_B K_{A(\text{компл})} / (K_A K_{B(\text{компл})}), \quad (7.43)$$

где K_B и K_A — константы ионного обмена без комплексообразования; $K_{A(\text{компл})}$ и $K_{B(\text{компл})}$ — константы устойчивости комплексов.

Рассмотрим в качестве примера разделение лантаноидов с использованием для элюирования раствора соли этилендиамина-тетрауксусной кислоты. Эту четырехосновную кислоту обозначают ЭДТА или H_4V . Ее формула



Кислота H_4V образует с трехзарядными катионами лантаноидов хелатные комплексы $H[LnV]$.

Константы устойчивости комплексов $H[LnV]$ возрастают с увеличением атомного номера, т.е. с уменьшением радиуса ионов (рис. 7.22). Отношение констант устойчивости комплексов $K_{(\text{компл})}$ для крайних лантаноидов (La — Lu) равно $\sim 10^5$, константы соседних элементов

отличаются в среднем в 2,4 раза (эта величина эквивалентна значению коэффициентов разделения).

Для разделения лантаноидов используют сильнокислотные катиониты (например, ионит КУ-2). Кислота H_4V малорастворима в кислых растворах и может выпасть в виде осадка, забивая поры смолы. Поэтому при использовании для элюирования растворов H_4V нельзя применять ионит в H^+ -форме (при вытеснении ионов H^+ кислотность раствора должна возрастать). В этом случае работают обычно с элюентом, рН которого доводят до 7,5—8 нейтрализацией гидроокисью аммония. Следовательно, фактически вымывание проводят аммонийной солью ЭДТА.

Катионит заряжают ионами NH_4^+ или, что более эффективно, ионами Cu^{2+} . Ионы меди образуют более прочный комплекс с H_4V , чем большинство лантаноидов (за исключением тулия, иттербия и лютеция, см. рис. 7.22), поэтому они служат ионами-замедлителями. При соприкосновении фильтра, содержащего комплекс лантаноидов со смолой в Cu^{2+} -форме, происходит вытеснение ионами меди лантаноидов из раствора в смолу, что замедляет их продвижение. Это обеспечивает оптимальную скорость перемещения РЭЭ по смоле.

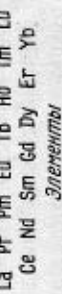


Рис. 7.22. Зависимость констант устойчивости комплексов лантаноидов с ЭДТА от порядкового номера элемента

Показатели разделения лантаноидов с использованием элюирования растворами H_4V улучшаются, если первоначально проводить разделение исходной смеси лантаноидов на две или больше групп фронтальным методом, который состоит в следующем. В концентрированный раствор, содержащий смесь лантаноидов, добавляют аммониевую соль H_4V в таком количестве, чтобы свя-

зять в комплексы только часть элементов (например, от лютеция до диспрозия). При пропускании такого раствора через колонну с катионитом до проскока адсорбируются только легкие лантаноиды и иттрий, а тяжелые элементы проходят через колонну. Сорбированные катионы лантаноидов десорбируют со смолы кислотой, в раствор снова добавляют дозированное количество комплексона и разделение повторяют.

После разделения фронтальным методом разделяют элементы каждой подгруппы элюентной хроматографией. Процесс разделения проводят в батарее колонн. Первая из них служит для насыщения смолы разделяемой смесью, остальные, заполненные катионитом в Cu^{2+} -форме, — для разделения.

§ 7.11. Ионитовые мембраны, их использование в электродиализе [12]

В последние два десятилетия развилась новая область применения ионитов — электродиализ с ионитовыми мембранами.

Ионитовые мембраны представляют собой тонкие гибкие листы (толщиной около 1 мм), изготовленные из ионообменных смол. По составу мембраны подразделяют на гомогенные, состоящие только из ионообменной смолы, и гетерогенные, в состав которых вместе с ионообменной смолой вводят связующие вещества и армирующую ткань, придающие мембране дополнительную механическую прочность и эластичность.

Ионитовые мембраны, погруженные в водный раствор, обладают электрохимическими свойствами, присущими ионообменным смолам. Так, мембраны электропроводны. Проводимость обусловлена переносом тока подвижными ионами (противоионами) смолы, причем электропроводность тем выше, чем выше степень диссоциации активных групп смолы, концентрация и подвижность ионов внутри мембраны.

Второе важное электрохимическое свойство ионитовых мембран — селективность (или полупроводимость): мембраны пропускают только для противоионов, а катионы исключаются из фазы ионита и не проходят через мембрану. Селективность мембраны в отношении данного иона количественно характеризуется числом переноса t .

Если в растворе присутствует только один противоион, то для идеальной селективной мембраны число переноса этого иона равно единице, а числа переноса катионов равны нулю. Близка к идеальной мембрана, находящаяся в контакте с сильно разбавленным раствором. В концентрированных растворах катионы частично проникают в мембрану и проходят через нее. В этом случае число переноса для обмениваемого иона (противоиона) меньше единицы, а для необмениваемого (катиона) больше нуля. Кроме того, селективность мембраны может снизиться вследствие наличия в ней микротрещин и пр.

Косвенно о селективности мембраны можно судить по величине мембранного (диффузионного) потенциала, возникающего между растворами, разделенными ионитовой мембраной, величина которого тем больше, чем выше число переноса иона в мембране по сравнению с числом переноса в растворе электролита. Величина диффузионного потенциала для противоиона выражается уравнением Нернста:

$$E = [(u_k - u_a)/(u_k + u_a)] [RT/(zF)] \ln(a_1/a_2), \quad (7.44)$$

где u_k и u_a — подвижности катиона и аниона, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$; a_1 и a_2 — активности по обе стороны мембраны.

Для катионитовой мембраны идеальной селективности $u_a \approx 0$, для идеальной анионитовой $u_k \approx 0$. Поэтому для идеальной мембраны первый множитель уравнения (7.44) равен единице, и потенциал максимален. Сравнительная экспериментально измеренный потенциал с максимальной его величиной, рассчитанной по уравнению (7.44), можно оценить качество мембраны. Разность служит мерой отклонения качества от идеального.

Избирательная проницаемость ионитовых мембран позволяет применять их в электродиализе для деминерализации (опреснения) морской воды, удаления из растворов избыточной кислоты или щелочи, разделения близких элементов, очистки радиоактивных сбросных растворов, концентрирования раствора по содержанию ценного металла.

Представление о принципе деминерализации воды дано на рис. 7.23, на котором изображена схема трехкамерной

¹ Число переноса t — доля тока, переносимого данным типом ионов. Она зависит от скорости (подвижности) ионов u : $t_k = u_k / (u_k + u_a)$; $t_a = u_a / (u_k + u_a)$; $t_k + t_a = 1$.

ячейки для электролиза раствора сульфата натрия. Ячейка разделена на три отделения двумя мембранами: катионообменной со стороны катода и анионообменной со стороны анода. Раствор сульфата натрия помещается

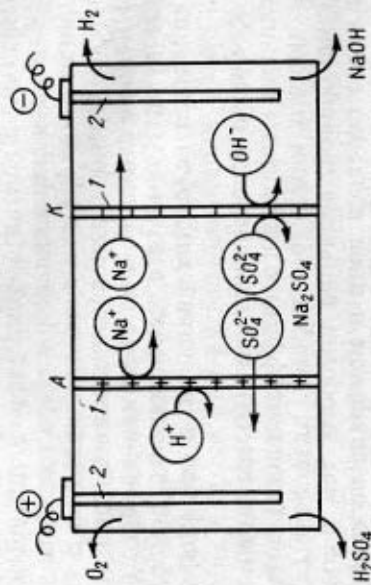


Рис. 7.23. Схема электролиза раствора Na_2SO_4 в трехкамерной ячейке с ионитовыми мембранами: 1 — анионообменная (А) и катионитовая (К) мембраны; 2 — электрода

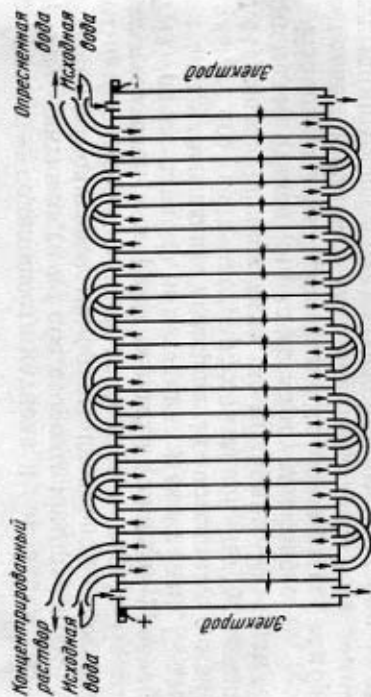


Рис. 7.24. Схема многокамерного диализатора с чередующимися ионитовыми мембранами (вода последовательно пропускается двумя потоками)

в центральном отделении. В результате перехода ионов натрия через катионитовую мембрану в прикатодном пространстве образуется раствор щелочи. Ионы OH^- переходят при восстановлении на катоде протонов по реакции $\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{OH}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2$.

Ионы SO_4^{2-} проходят через анионитовую мембрану в прианодное отделение, где образуется серная кислота, так как на аноде выделяются ионы водорода в результате окисления кислорода воды: $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \frac{1}{4}\text{O}_2 + e$. В конечном итоге в центральном отделении остается деионизированная вода. Аналогично этому вода может быть очищена от хлоридов натрия, калия, магния и других солей.

Практически процесс проводят в многокамерных диализаторах с чередующимися катионитовыми и анионитовыми мембранами (рис. 7.24). Разделение близких элементов, имеющих одинаковую величину и знак заряда ионов, методом электролиза основано на различии их подвижностей и соответственно чисел переноса. Более подвижный ион за определенный промежуток времени в большем количестве перейдет в другое отделение диализатора, чем менее подвижный ион. Это позволяет,пуская обогащенный раствор последовательно через ряд камер диализатора, разделить ионы, например натрия и калия.

Эффективность применения электролиза с ионитовыми мембранами определяется затратами электроэнергии. Подобно обычному электролизу оценку использования тока в процессе электролиза проводят, считывая кажущийся выход по току, равный отношению теоретически необходимого затрат электроэнергии к реально затраченному количеству: $\eta_{\text{каж}} = \frac{(C_{\text{в}} - C_{\text{н}}) V X}{X 96 500 / (It)}$, где $C_{\text{в}}$ и $C_{\text{н}}$ — начальная и конечная концентрация электролита в средней камере (для трехкамерной ячейки), г-экв/л; V — объем камеры, л; It — количество электричества, А·с. Обычно $\eta_{\text{каж}} = 70 \div 80 \%$.

Производительность электролиза можно повысить увеличением скорости диффузии ионов к мембране и отвода их от нее. Для этого применяют циркуляцию раствора, снижая толщину эффективного диффузионного слоя. С целью снижения электросопротивления электролита в многокамерных диализаторах расстояние между мембранами обычно делают не больше 10 мм.

* При расчете истинного выхода по току необходимо учитывать диффузионный перенос ионов.

ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЛИ ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Раздел III · ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Глава 8

ВЫДЕЛЕНИЕ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В гидрометаллургии используют выделение различных классов труднорастворимых соединений:

- 1) гидроокисей [например, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{V}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$] или основных солей [$x\text{MeSO}_4 \cdot y\text{Me}(\text{OH})_z$ и др.];
- 2) сульфидов (CuS , CoS , In_2S_3 , MoS_3 и др.);
- 3) солей неорганических кислот (AgCl , TiCl_4 , Ti_2CrO_4 , CaWO_4 , CaMoO_4 , фторидов РЗЭ, Th и U, фосфатов, арсенатов, карбонатов и др.);
- 4) солей органических кислот (оксалатов, ксантогенатов, купферонатов и др.).

§ 8.1. Произведение растворимости

Произведение растворимости L — основная количественная термодинамическая характеристика равновесия между малорастворимым соединением и раствором.

В условиях равновесия химический потенциал твердой соли равен сумме химических потенциалов ионов в растворе:

$$\mu_{\text{Me}_m\text{A}_n}^\circ = m(\mu_{\text{Me}}^\circ + RT \ln a_{\text{Me}}) + n(\mu_{\text{A}}^\circ + RT \ln a_{\text{A}}), \quad (8.1)$$

где $\mu_{\text{Me}_m\text{A}_n}^\circ$, μ_{Me}° и μ_{A}° — стандартные химические потенциалы твердой соли и ионов в растворе; a_{Me} и a_{A} — активности ионов (для упрощения записи заряды ионов Me^{m+} и A^{n-} опущены).

В левой части уравнения (8.1) логарифмический член отсутствует, так как активность твердой фазы принимается равной единице.

Из уравнения (8.1) следует:

$$a_{\text{Me}}^m a_{\text{A}}^n = \exp [(\mu_{\text{Me}_m\text{A}_n}^\circ - m\mu_{\text{Me}}^\circ - n\mu_{\text{A}}^\circ) / (RT)].$$

При данной температуре правая часть уравнения — величина постоянная, отсюда

$$a_{\text{Me}}^m a_{\text{A}}^n = L; \quad (8.2) \quad \text{или} \quad [\text{Me}]^m [\text{A}]^n \gamma_{\text{Me}}^m \gamma_{\text{A}}^n = L, \quad (8.3)$$

где $[\text{Me}]$ и $[\text{A}]$ — концентрации ионов; γ_{Me} и γ_{A} — коэффициенты активности.

Так как в разбавленном растворе (соль малорастворима) $\gamma_{\text{Me}} = \gamma_{\text{A}} \approx 1$, то

$$[\text{Me}]^m [\text{A}]^n \approx L, \quad (8.4)$$

Если $[\text{Me}]^m [\text{A}]^n < L$, то будет происходить растворение твердой соли, а при $[\text{Me}]^m [\text{A}]^n > L$ — осаждение ее до установления равновесия.

Для малорастворимых солей произведения растворимости выражаются очень малыми числами, поэтому часто их заменяют показателем $pL = -\lg L$. Следовательно: $pL = -\lg L = -m \lg a_{\text{Me}} - n \lg a_{\text{A}}$.

Если растворимость соли Me_mA_n обозначить S , то концентрации ионов $[\text{Me}]$ и $[\text{A}]$ равны mS и nS . Отсюда

$$L = [\text{Me}]^m [\text{A}]^n = (mS)^m (nS)^n;$$

$$S^{m+n} = L / (m^m n^n) \quad \text{или} \quad S = \sqrt[m+n]{L / (m^m n^n)}. \quad (8.5)$$

Влияние избытка одного из ионов на растворимость соли непосредственно вытекает из выражения для произведения растворимости. Если избыточная концентрация иона значительно превосходит концентрацию его, обусловленную растворимостью соли, то последней можно пренебречь.

Так, пусть избыточная концентрация иона Me^{m+} равна C_{Me} , причем $C_{\text{Me}} \gg mS$. Тогда

$$L = (C_{\text{Me}} + mS)^m (nS)^n \approx C_{\text{Me}}^m (nS)^n$$

$$\text{и} \quad S \approx \sqrt[n]{L / (C_{\text{Me}}^m n^n)}. \quad (8.6)$$

§ 8.2. Факторы, влияющие на растворимость солей [1, 2]

Растворимость соединений можно рассчитать непосредственно из произведения растворимости по формулам (8.5) и (8.6) лишь в немногих случаях, когда осаждаемое вещество — сильный электролит (например, соль сильной кислоты и сильного основания). Большей частью растворимость зависит от ряда факторов, которые не-

обходимо учитывать. К важнейшим из них относятся ионная сила раствора, рН раствора, гидролиз аниона (для солей слабых кислот), гидролиз катиона, влияние комплексообразующих лигандов.

Влияние ионной силы раствора

Известно, что концентрация нейтральной соли, не имеющей общего иона с малорастворимой солью, влияет на растворимость последней. Это явление легко объяснить, если учесть, что присутствие нейтральной соли приводит к увеличению ионной силы раствора и, следовательно, к изменению коэффициентов активности ионов (см. § 1.6). Из уравнения (8.3) следует, что при уменьшении коэффициентов активности ионов малорастворимой соли растворимость ее должна возрасти.

Наибольшее влияние на растворимость оказывают нейтральные соли, содержащие многозарядные ионы, так как из-за более высокого значения ионной силы раствора в этом случае в большей степени понижаются значения коэффициентов активности. Следует, однако, учитывать, что при больших ионных силах коэффициенты активности начинают увеличиваться (рис. 1.4) и растворимость соли уменьшается.

Рассмотрим случай, когда соль $Me_m A_n$ растворяется в двух растворах I и II с разными нейтральными солями (не содержащими общего иона). В этом случае для раствора I справедливо уравнение $L = m^m n^n S_{II}^{(m+n)} (\gamma_{Me})_I^n \times (\gamma_A)_I^m$, а для раствора II $L = m^m n^n S_{II}^{(m+n)} (\gamma_{Me})_{II}^n (\gamma_A)_{II}^m$, где S_I и S_{II} — растворимости соли в I и II растворах; $(\gamma_{Me})_I$, $(\gamma_A)_I$, $(\gamma_{Me})_{II}$ и $(\gamma_A)_{II}$ — коэффициенты активности ионов в растворах I и II. Отсюда:

$$\frac{S_I}{S_{II}} = \left[\frac{(\gamma_{Me})_{II}^m (\gamma_A)_{II}^n}{(\gamma_{Me})_I^m (\gamma_A)_I^n} \right]^{1/(m+n)} = \frac{(\gamma_{\pm})_{II}}{(\gamma_{\pm})_I} \quad (8.7)$$

где $(\gamma_{\pm})_I$ и $(\gamma_{\pm})_{II}$ — средние ионные коэффициенты активности соли в двух растворах (см. § 1.5).

Таким образом, при отсутствии общего иона растворимость соли в любом растворе ионов или среднему коэффициенту активности ионов соли в этом растворе.

На рис. 8.1 в качестве примера приведена зависимость растворимости нодата серебра $AgIO_3$ от ионной силы раствора, содержащего нейтральную соль KNO_3 . Для данного случая ионная сила равна сумме концентраций солей:

$$I = 1/2 ([K^+] + [NO_3^-] + [Ag^+] + [IO_3^-]) = C_{KNO_3} + C_{AgIO_3}$$

Экстраполируя кривую $S = f(I)$ (рис. 8.1) к нулевой ионной силе, для которой $\gamma_{\pm} = 1$, можно определить растворимость соли в чистой воде $S_0 = 1,733 \cdot 10^{-4}$ моль/л и произведение растворимости: $L = S_0^2 = 3,0 \cdot 10^{-8}$.

По значениям растворимости S при соответствующей ионной силе можно рассчитать средний ионный коэффициент активности соли:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{L/S} \quad (8.8)$$

При суммарных концентрациях солей в растворах меньше 0,1 моль/л средние коэффициенты активности ионов малорастворимой соли рассчитывают для данной ионной силы раствора по уравнениям, приведенным в гл. I. Их используют для определения растворимости соли в присутствии нейтральных солей.

Влияние гидролиза аниона и рН раствора на растворимость солей слабых кислот

Влияние рН раствора. Растворимость солей слабых кислот обычно возрастает с увеличением концентрации водородных ионов в растворе, так как повышается доля недиссоциированных молекул кислоты. Поскольку концентрация последних определяется главным образом присутствующими в растворе ионами водорода, можно не учитывать количество недиссоциированных молекул кислоты, образующихся при гидролизе аниона.

Рассмотрим влияние концентрации водородных ионов (рН раствора) на растворимость соли слабой кислоты (например, карбоната, сульфата, оксалата, фторида).

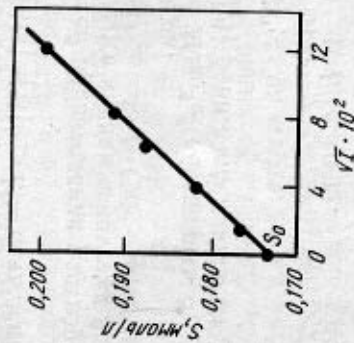


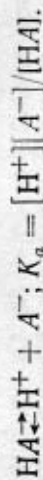
Рис. 8.1. Зависимость растворимости S нодата серебра от ионной силы раствора I (моль/л), содержащего KNO_3 .

Влияние гидролиза аниона и рН раствора на растворимость солей слабых кислот

Пусть соль имеет состав MeA_n (A^- — анион одноосновной кислоты).



Поскольку кислота слабая, необходимо учесть константу ее диссоциации K_a :



Если C_A — общая концентрация A в растворе, то $C_A = [A^-] + [HA]$.

Обозначим долю A , находящегося в свободном состоянии, α_1 , тогда $[A^-] = \alpha_1 C_A$

$$L = [Me^{n+}][A^-]^n = [Me^{n+}] \alpha_1^n C_A^n. \quad (8.9)$$

Выразим α_1 через K_a и концентрацию $[H^+]$:

$$\alpha_1 = [A^-]/([A^-] + [HA]); \quad [A^-] = K_a [HA]/[H^+];$$

$$\alpha_1 = \frac{K_a [HA]}{[H^+](K_a [HA]/[H^+] + [HA])} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]}. \quad (8.10)$$

Подставив α_1 в уравнение (8.9), получаем:

$$L = [Me^{n+}] \left[\frac{K_a}{K_a + [H^+]} \right]^n C_A^n. \quad (8.11)$$

Уравнение (8.11) можно использовать для расчета растворимости соли слабой одноосновной кислоты при данной концентрации водородных ионов.

Пример. Определить растворимость S MgF_2 в 0,05 н. HCl . Для HF $K_a = 6 \cdot 10^{-4}$; $L_{MgF_2} = 7,1 \cdot 10^{-9}$ (18 °C).

$$\alpha_1 = K_a / (K_a + [H^+]) = 6 \cdot 10^{-4} / (6 \cdot 10^{-4} + 0,05) \approx 0,012;$$

$$L = [Mg] C_F^2 \alpha_1^2 = S (2S)^2 \alpha_1^2 = 7,1 \cdot 10^{-9}.$$

Из последнего выражения можно определить S :

$$S = \sqrt[3]{7,1 \cdot 10^{-9} / (4 \cdot (0,012)^2)} \approx 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Для сравнения отметим, что растворимость MgF_2 в воде равна $1,92 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

При расчете растворимости соли слабой двухосновной кислоты (H_2A) общий вывод тот же, но сложней выражение для α_2 , определяющей концентрацию анионов: $[A^{2-}] = \alpha_2 C_A$.

Выразим для этого случая α_2 через константы ступенчатой диссоциации двухосновной кислоты K_1 и K_2 и концентрацию водородных ионов:

$$H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^-, \quad K_1 = [H^+][HA^-]/[H_2A];$$

$$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}, \quad K_2 = [H^+][A^{2-}]/[HA^-];$$

$$\alpha_2 = [A^{2-}] / ([A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A]);$$

$$[HA^-] = K_1 [H_2A] / [H^+];$$

$$[A^{2-}] = K_2 [HA^-] / [H^+] = K_1 K_2 [H_2A] / [H^+]^2, \quad (8.12)$$

отсюда $\alpha_2 = K_1 K_2 / (K_1 K_2 + K_1 [H^+] + [H^+]^2)$.

Пример. Вычислить растворимость CaC_2O_4 при $pH=4$, если $L_{CaC_2O_4} = 2 \cdot 10^{-9}$; $K_1 = 6 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 6 \cdot 10^{-5}$.

$$L = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = [Ca^{2+}] \alpha_2 C_{окс};$$

в этом выражении

$$C_{окс} = [H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}];$$

$$[Ca^{2+}] = S = C_{окс} \text{ и } L = S^2 \alpha_2.$$

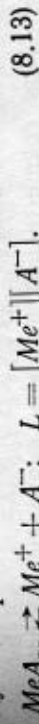
Определим α_2 по уравнению (8.12):

$$\alpha_2 = \frac{6 \cdot 10^{-2} \cdot 6 \cdot 10^{-5}}{6 \cdot 10^{-2} \cdot 6 \cdot 10^{-5} + 6 \cdot 10^{-2} [10^{-4}] + [10^{-4}]^2} = 0,375;$$

$$S^2 = L / \alpha_2 = 2 \cdot 10^{-9} / 0,375; \quad S = 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Растворимость CaC_2O_4 в воде $\sim 4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Влияние гидролиза аниона. На растворимость соли MeA слабой кислоты в воде может существенно влиять гидролиз аниона. В этом случае необходимо учитывать следующие равновесия:



Гидролиз аниона протекает по реакции



$$K = [OH^-][HA] / [A^-] = K_W / K_a,$$

где K_a — константа диссоциации кислоты HA ; K_W — ионное произведение воды, равное $\sim 10^{-14}$.

Общая концентрация A и концентрация ионов A^- в растворе:

$$C_A = [A^-] + [HA] \text{ и } [A^-] = \alpha C_A. \quad (8.15)$$

Однако определение α (доли свободных ионов A^-) по формулам (8.10) и (8.12) невозможно, поскольку неизвестна концентрация ионов H^+ , обусловленная гидролизом аниона.

Для решения задачи привлекают в дополнение к приведенным трем уравнениям (8.13) — (8.15) четвертое — условие электронейтральности:

$$[H^+] + [Me^+] = [OH^-] + [A^-]. \quad (8.16)$$

Таким образом, имеются четыре уравнения с четырьмя неизвестными, из которых можно определить концентрацию $S_A = [Me] = S$.

При гидролизе многозарядного иона, когда возможен двух- или многоступенчатый гидролиз, задача усложняется. Однако во многих случаях ее решают введением упрощающих допущений [1].

Так, при очень малой величине произведения растворимости количество ионов OH^- , образующихся по реакции (8.14), мало по сравнению с концентрацией их в воде ($\sim 10^{-7}$ моль/л). Принимая это значение и соответственно $[H^+] \approx 10^{-7}$ моль/л, можно рассчитать α по уравнению (8.10) или (8.12) в зависимости от основных кислот.

Пример. Рассчитать растворимость в воде Tl_2S с учетом гидролиза аниона S^{2-} ; $L_{Tl_2S} = 1,2 \cdot 10^{-24}$; для H_2S $K_1 = 10^{-7}$; $K_2 = 10^{-14}$. Учитывая малую величину произведения растворимости, можно принять концентрацию ионов OH^- равной 10^{-7} . Подставив K_1 и K_2 в уравнение (8.12), получаем: $\alpha_2 = 5 \cdot 10^{-7}$;

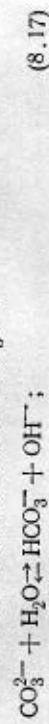
$$L = [Tl^+]^2 C_A \alpha_2 = (2S)^2 S \alpha_2 = 4S^3 \alpha_2;$$

$$S = \sqrt[3]{L/(4\alpha_2)} = \sqrt[3]{1,2 \cdot 10^{-24}/(4 \cdot 0,5 \cdot 10^{-6})} = 8,4 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

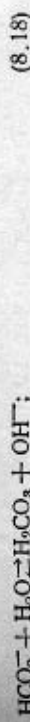
При сравнительно высоком значении произведения растворимости может оказаться, что количество образующихся в результате гидролиза аниона ионов OH^- намного выше их содержания в воде. Это также позволяет ввести упрощающие допущения.

Пример. Определить растворимость $CuCO_3$ в воде с учетом гидролиза карбонат-иона. $L_{CuCO_3} = 2,36 \cdot 10^{-10}$; для H_2CO_3 $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$.

Равновесие гидролиза аниона CO_3^{2-} :



$$K' = [OH^-] [HCO_3^-] / [CO_3^{2-}] = K_W / K_2 = 2 \cdot 10^{-4};$$



$$K'' = [OH^-] [H_2CO_3] / [HCO_3^-] = K_W / K_1 = 2,5 \cdot 10^{-6}.$$

Поскольку K_1 на 4 порядка больше K_2 , гидролиз в основном протекает с образованием ионов HCO_3^- . Следовательно, можно принять, что растворение $CuCO_3$ описывается реакцией



$$K'' = [Cu^{2+}] [OH^-] [HCO_3^-] = L K_W / K_2.$$

Действительно:

$$\frac{L K_W}{K_2} = \frac{[Cu^{2+}] [CO_3^{2-}] [H^+] [OH^-]}{[CO_3^{2-}] [H^+] [HCO_3^-]} = [Cu^{2+}] [OH^-] [HCO_3^-].$$

Согласно реакции (8.19), можно принять растворимость $S = [HCO_3^-] = [OH^-] = [Cu^{2+}]$. Отсюда

$$L K_W / K_2 = [Cu^{2+}] [OH^-] [HCO_3^-] = S^3;$$

$$S^3 = L K_W / K_2 = 2,36 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-14} / (5 \cdot 10^{-11}) = 4,72 \cdot 10^{-14};$$

$$S = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Принимая концентрацию $[OH^-] = 3,6 \cdot 10^{-5}$ и соответственно $[H^+] = 2,8 \cdot 10^{-10}$, можно точно рассчитать растворимость, определив долю свободных ионов CO_3^{2-} с учетом, что общая концентрация карбонат-ионов в растворе

$$C_{CO_3^{2-}} = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3].$$

В этом случае

$$\alpha_2 = K_1 K_2 / ([H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2) = 0,15;$$

$$L = [Cu^{2+}] [CO_3^{2-}] = [Cu^{2+}] C_{CO_3^{2-}} \alpha_2 = S^2 \alpha_2;$$

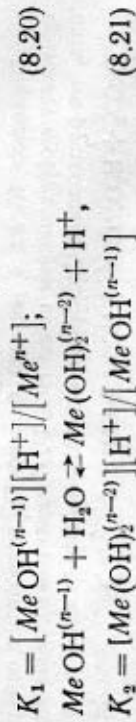
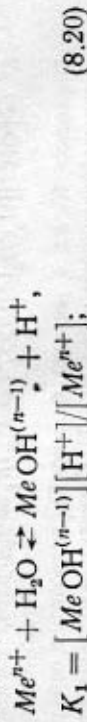
$$S = \sqrt{L/\alpha_2} = \sqrt{2,36 \cdot 10^{-10} / 0,15} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Полученное значение близко к рассчитанной выше величине, что подтверждает правомерность допущения о преимущественном протекании растворения по реакции (8.19).

Влияние гидролиза катиона

Катионы ряда металлов в заметной степени (особенно в нейтральных или щелочных растворах) гидролизуются, что влияет на растворимость осадков.

В простейшем случае гидролиз катионов протекает по схеме:



и т. д.

Общая концентрация элемента Me :

$$C_{Me} = [Me^{n+}] + [MeOH^{(n-1)}] + [Me(OH)_2^{(n-2)}] + \dots \quad (8.22)$$

Произведение растворимости для соединения типа MeA_n :

$$L = [A^-]^n C_{Me} \alpha, \text{ где } \alpha - \text{доля } Me, \text{ находящегося в виде ионов } Me^{n+}.$$

Величина α определяется уравнением

$$\alpha = \frac{[Me^{n+}]}{[Me^{n+}] + [MeOH^{(n-1)}] + [Me(OH)_2^{(n-2)}] + \dots} \quad (8.23)$$

Выражая концентрации через $[H^+]$ и соответствующие константы гидролиза, получим:

$$\alpha = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (8.24)$$

где K_1, K_2, \dots, K_n — константы ступенчатого гидролиза. Для данного случая соли MeA_n : $C_{Me} = S$; $[A^-] = nS$. Отсюда $L = (nS)^n S \alpha$ и $S = \sqrt[n+1]{L / (n^n \alpha)}$.

Следует, однако, учитывать, что гидролиз часто протекает сложней и не соответствует приведенной простой схеме. Так, при гидролизе Fe^{3+} , кроме $Fe(OH)^{2+}$ и $Fe(OH)_2^+$, образуется полиядерный ион $Fe_2(OH)_2^{4+}$. Еще более сложно проходит гидролиз Al^{3+} . В растворах присутствуют $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$. Однако доминируют полимерные анионы $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_3(OH)_3^{6+}$ и более крупные комплексы, например $Al_3(OH)_3^{7+}$.

Расчет сложного случая зависимости растворимости гидроокиси от pH раствора с учетом гидролиза катиона показан ниже на примере $Zn(OH)_2$.

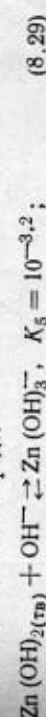
В нейтральной и слабощелочной среде имеют место равновесия:



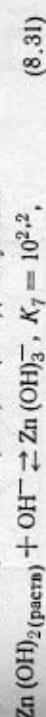
Суммируя уравнения (8.26) и (8.27), получаем:



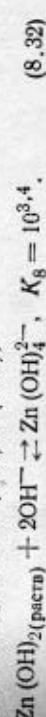
Реакция в щелочной среде:



Комбинируя уравнения (8.29) и (8.27), получаем:



а объединяя уравнения (8.30) и (8.27),



Общая концентрация цинка в растворе C_{Zn}

$$C_{Zn} = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)^+] + [Zn(OH)_2] + [Zn(OH)_3^-] + [Zn(OH)_4^{2-}].$$

Комбинируя написанные уравнения, можно выразить концентрации всех ионов через соответствующие константы образования гидроксо-ионов и концентрации водородных ионов.

Согласно уравнениям (8.26) и (8.28):



Из уравнения (8.26) следует

$$[Zn^{2+}] = \frac{[Zn(OH)_2(\text{раств})] K_2}{[OH^-]^2} = \frac{10^{-5.4} \cdot 10^{-11.6} [H^+]^2}{[10^{-14}]^2} = 10^{11} [H^+]^2.$$

Из уравнения (8.25) получаем

$$[ZnOH^+] = \frac{K_1 [Zn^{2+}]}{[H^+]} = \frac{10^{-5.7} \cdot 10^{11} [H^+]^2}{[H^+]} = 10^{5.3} [H^+],$$

из уравнения (8.29)

$$[Zn(OH)_3^-] = \frac{K_5 \cdot 10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-3.2} \cdot 10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-17.2}}{[H^+]},$$

а из уравнения (8.30)

$$[Zn(OH)_4^{2-}] = \frac{K_6 [10^{-14}]^2}{[H^+]^2} = \frac{10^{-2} \cdot 10^{-28}}{[H^+]^2} = \frac{10^{-30}}{[H^+]^2}.$$

Суммируя, получаем общую концентрацию цинка в растворе:

$$C_{Zn} = 10^{11} [H^+]^2 + 10^{5.3} [H^+] + 10^{-5.4} + \frac{10^{-17.2}}{[H^+]} + \frac{10^{-30}}{[H^+]^2}.$$

Последнее уравнение использовано для построения зависимости общей концентрации цинка в растворе от pH, приведенной на рис. 8.2.

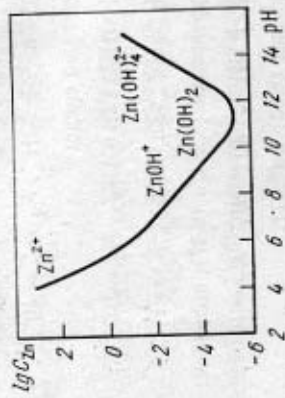
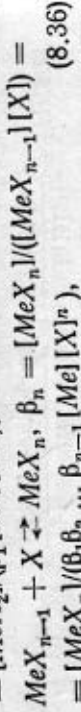
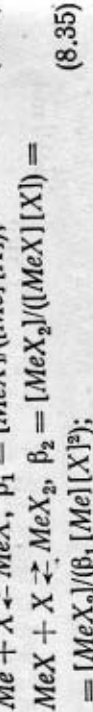
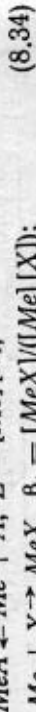
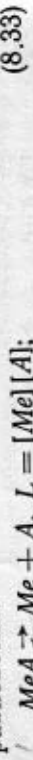


Рис. 8.2. Зависимость растворимости гидроксида цинка от pH раствора

Влияние посторонних комплексующих лигандов

Рассмотрим влияние присутствия в растворе комплексующего лиганда X (например, NH_3 , F^- , CN^- , $C_2O_4^{2-}$ и др.) на растворимость малорастворимой соли MeA. В этом случае растворимость будет зависеть от степени связывания катионов металла в комплексы MeX , MeX_2 , ..., MeX_n . Следовательно, необходимо учитывать следующие равновесия:



где β_1 , β_2 , ..., β_n — ступенчатые константы устойчивости комплексов. Значения констант устойчивости комплексов ряда металлов приведены в табл. 8.1.

Введем следующие обозначения: C_x — суммарная (исходная) концентрация лиганда X; $[X]$ — концентрация свободного лиганда X; C_{Me} — общая концентрация

Таблица 8.1. Константы устойчивости ($\lg \beta$) некоторых комплексных соединений

Состав комплекса	Me (NH ₃) ₂	Me (NH ₃) ₃	Me (NH ₃) ₄	Me (NH ₃) ₅	Me (NH ₃) ₆	Me (CN)	Me (CN) ₂	Me (CN) ₃	Me (CN) ₄	Me (CN) ₅	Me (CN) ₆	Me (ЭДТА)**	Me (ЭДТА) ₂	Me (ЭДТА) ₃	Me (ЭДТА) ₄	Me (ЭДТА) ₅	Me (ЭДТА) ₆
Au+	—	—	—	—	—	38,3*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ag+	3,2	3,83	—	—	—	21,1*	—	—	0,95	—	—	—	—	—	—	—	—
Cd ²⁺	2,65	2,10	1,44	—	—	5,54	—	—	4,70	3,55	—	16,48	—	—	—	—	—
Co ²⁺	2,11	1,63	1,06	0,76	—	—	—	—	—	—	—	16,10	—	—	—	—	—
Co ³⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr ³⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu+	6,18	4,69	—	—	—	24,0*	—	—	4,59	1,7	—	—	—	—	—	—	—
Cu ²⁺	4,15	3,50	2,13	—	—	—	—	—	—	—	—	18,86	—	—	—	—	—
Fe ³⁺	1,4	0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14,45	—	—	—	—	—
Fe ²⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14,45	—	—	—	—	—
Mn ²⁺	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13,47	—	—	—	—	—
Ni ²⁺	2,79	2,24	1,73	—	—	—	—	—	—	—	—	18,45	—	—	—	—	—
Zn ²⁺	2,37	2,44	2,50	2,15	—	—	—	—	—	—	—	16,58	16,89*	—	—	—	—

* Суммарные константы ($\lg \beta$). ** ЭДТА — этилендиаминтетрауксусная кислота; константы устойчивости ($\lg \beta$) комплексов: Me (ЭДТА) равны: 14,72 для La³⁺; 15,39 для Ce³⁺; 16,55 для Sm³⁺; 16,70 для Gd³⁺; 19,06 для Lu³⁺.

металла в растворе; $[A] = C_{Me}$ — концентрация аниона A в растворе, $[A] = C_{Me} = S$ (S — растворимость соли); $[Me]$ — концентрация свободных (не связанных в комплексах) ионов металла, $[Me] = L/[A] = L/C_{Me}$.

Общая концентрация металла в растворе:

$$C_{Me} = [Me] + [MeX] + [MeX_2] + \dots + [MeX_n] = [Me] + \beta_1 [Me][X] + \beta_2 [Me][X]^2 + \dots + \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n [Me][X]^n + \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n [X]^n \quad (8.37)$$

Отсюда, заменив $[Me]$ на L/C_{Me} , получаем:

$$S = C_{Me} = \sqrt{L \{ 1 + \beta_1 [X] + \beta_2 [X]^2 + \dots + \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n [X]^n \}} \quad (8.38)$$

Общая концентрация лиганда в растворе

$$C_X = [X] + [MeX] + 2[MeX_2] + \dots + n[MeX_n] = [X] + \beta_1 [Me][X] + 2\beta_1 \beta_2 [Me][X]^2 + \dots + n\beta_1 \beta_2 \dots \beta_n [Me][X]^n.$$

Отсюда

$$C_X = [X] \left\{ 1 + \frac{L}{C_{Me}} (\beta_1 + 2\beta_1 \beta_2 [X] + \dots + n\beta_1 \beta_2 \dots \beta_n [X]^{n-1}) \right\}. \quad (8.39)$$

В уравнениях (8.38) и (8.39) две неизвестные величины $[X]$ и C_{Me} , исходная концентрация лиганда C_X — известная величина. Однако аналитическое решение задачи сложно. Проще применить графический метод, состоящий в следующем: 1) для различных значений $[X]$ рассчитывают по уравнению (8.38) значения C_{Me} , а затем по уравнению (8.39) соответствующие значения C_X ; 2) строят кривую описывающую соотношение

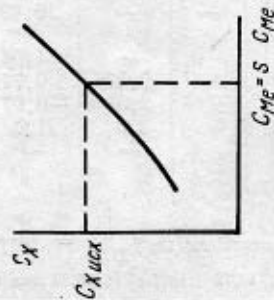


Рис. 8.3. Кривая, описывающая соотношение между суммарной концентрацией лиганда C_X и суммарной концентрацией металла в растворе C_{Me} .

между C_X и C_{Me} (рис. 8.3). Затем по известному исходному значению C_X определяют по кривой $C_X = f(C_{Me})$ значение $C_{Me} = S$.

В частном случае, когда константы устойчивости комплексов не очень велики (порядка $10^2 - 10^5$) и в растворе значительная концентрация лиганда, можно приравнять $C_X \approx [X]$ и рассчитать $C_{Me} = S$ по уравнению (8.38).

Пример. Рассчитать растворимость $AgCl$ в 0,01 М растворе NH_3 , если $L_{AgCl} = 1,56 \cdot 10^{-10}$ (25 °C), константы устойчивости комплексов $Ag(NH_3)^+$ и $Ag(NH_3)_2^+$ равны $\beta_1 = 10^{3,2}$, $\beta_2 = 10^{8,9}$ соответственно. Ввиду относительно небольших значений констант устойчивости и малой величины растворимости соли расчет ведем по уравнению (8.38), принимая $C_X = [X]$.

$$S = C_{Me} = \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10} \{ 1 + 10^{3,2} \cdot 10^{-2} + 10^{3,2} \cdot 10^{8,9} \cdot (10^{-3})^2 \}} = \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10} \cdot 10^9} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Заметим, что растворимость $AgCl$ в чистой воде $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Влияние образования комплекса с осаждающим анионом

Малорастворимая соль иногда образует с избытком аниона-осадителя комплекс. В этом случае по мере увеличения концентрации аниона растворимость первоначально понижается (действие общего иона), а затем возрастает. Пусть соль MeA находится в контакте с раствором, содержащим анион A , образующий с ионом Me ряд комплексов $MeA_1, MeA_2, MeA_3, \dots, MeA_n^*$.

Если равновесная концентрация свободного комплексующего иона $[A]$, а свободных ионов металла $[Me]$, то суммарная концентрация металла в растворе

$$C_{Me} = [Me] + [MeA] + [MeA_2] + \dots + [MeA_n] = [Me] + \beta_1 [Me][A] + \beta_1 \beta_2 [Me][A]^2 + \dots + \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n [Me][A]^n = L/[A] + \beta_1 L + \beta_1 \beta_2 L[A] + \beta_1 \beta_2 \beta_3 L[A]^2 + \dots + \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n L[A]^{n-1}. \quad (8.40)$$

При растворении соли в раствор вместе с металлом переходит эквивалентное количество комплексующего

* Ионы Me и A могут быть однозарядными, двухзарядными и т. д. В целях упрощения записи заряды не указываются.

аниона А. Поэтому суммарная равновесная концентрация А равна: $C_A = C_{A(\text{св})} + C_{Me}$. Очевидно, что

$$C_{A_1} = C_{A(\text{св})} + C_{Me} = [A] + [MeA] + 2[MeA_2] + \dots + n[MeA_n] = [A] + \beta_1 L + 2\beta_1 \beta_2 L [A] + 3\beta_1 \beta_2 \beta_3 L [A]^2 + \dots + n\beta_1 \beta_2 \dots \beta_n L [A]^{n-1}. \quad (8.41)$$

Подставив значение C_{Me} [уравнение (8.40)] и проведя преобразования, получаем выражение, связывающее $C_{A(\text{св})}$ и [А]:

$$C_{A(\text{св})} = [A] - L/[A] + \beta_1 \beta_2 L [A] + 2\beta_1 \beta_2 \beta_3 L [A]^2 + \dots + (n-1)\beta_1 \beta_2 \dots \beta_n L [A]^{n-1}. \quad (8.42)$$

Построив график зависимости $C_{A(\text{св})} = f([A])$, можно затем по заданному значению $C_{A(\text{св})}$ определить равновесную концентрацию [А] и по уравнению (8.40) рассчитать $C_{Me} = S$.

Как и в предыдущем случае, при относительно небольших константах устойчивости комплексов и малых значениях произведения растворимости можно принять $[A] = C_{A(\text{св})}$ и для расчета растворимости использовать только уравнение (8.40). Если в уравнении (8.40) заметить ступенчатые константы через общие константы устойчивости комплексов, получим более простое выражение для растворимости солей:

$$S = C_{Me} = L(1/[A] + K_1 + K_2[A] + K_3[A]^2 + \dots + K_n[A]^{n-1}), \quad (8.43)$$

где $K_1 = \beta_1$, $K_2 = \beta_1 \beta_2$, ..., $K_n = \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n$.

Растворимость, описываемая этим многочленом, при определенном значении [А] проходит через минимум.

Если ограничиться случаем, когда максимальное значение $n=2$ (т. е. высший комплекс MeA_2), то

$$S = L/[A] + LK_1 + LK_2[A]. \quad (8.44)$$

Дифференцируя и приравняв $dS/d[A]$ нулю, найдем минимальную растворимость:

$$dS/d[A] = -L/[A]^2 + LK_2 = 0; \quad L/[A]^2 = LK_2.$$

Отсюда

$$[A]_{\text{min}} = 1/\sqrt{K_2} \quad \text{и} \quad S_{\text{min}} = LK_1 + 2L\sqrt{K_2}. \quad (8.45)$$

В качестве примера на рис. 8.4 приведена кривая растворимости хлористой меди в растворах хлоридов

(кривая 1). По мере увеличения концентрации хлорида растворимость снижается, проходит через минимум (при $C_{Cl^-} = 1,5 \cdot 10^{-3} M$) и затем увеличивается.

Минимальную растворимость можно в данном случае рассчитать по уравнению (8.45).

Для $CuCl$ $L = 10^{-6,73}$; константы устойчивости комплексов $CuCl$ и $CuCl_2$ K_1 и K_2 равны соответственно $10^{1,73}$ и $10^{3,61}$.

$$S_{\text{min}} = LK_1 + 2L\sqrt{K_2} = 10^{-6,73} \cdot 10^{1,73} + 2 \cdot 10^{-6,73} \sqrt{10^{5,61}};$$

$$S_{\text{min}} \approx 2,35 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Эта величина примерно в два раза меньше растворимости в чистой воде.

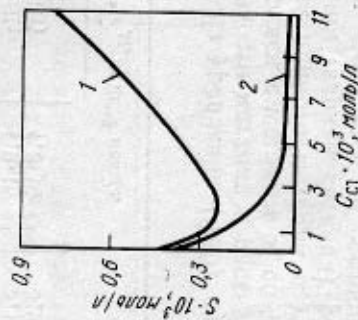


Рис. 8.4. Зависимость растворимости $CuCl$ от концентрации ионов хлора в растворе:

1 — зависимость $S=f(C)$, вычисленная с учетом комплексобразования; 2 — то же, без учета ионов хлора в растворе.

На рис. 8.4 для сопоставления приведена кривая растворимости $CuCl$, рассчитанная из произведения растворимости без учета комплексобразования (кривая 2). Расхождение кривых при высоких концентрациях хлорида значительное.

§ 8.3. Условия осаждения гидроксидов и основных солей [3]

Легко показать, что гидроксиды металлов выделяются при определенном pH, значение которого является функцией L , активности и заряда иона металла в растворе:



$$L = a_{Me^{n+}} a_{OH^-}^n = a_{Me^{n+}} K_W^n / a_{H^+}^n.$$

$$\text{Отсюда} \quad a_{H^+} = a_{Me^{n+}}^{1/n} K_W / L^{1/n},$$

$$pH = -\lg a_{H^+} = (1/n) \lg L - \lg K_W - (1/n) \lg a_{Me^{n+}}. \quad (8.46)$$

Таблица 8.2. pH выделения гидрооксидов металлов при $a_{Me} = 1$

Металл	L	pH вы- деления	Металл	L	pH вы- деления
Ti (IV)	—	0,5	Cu (II)	5,6 · 10 ⁻²⁰	4,5
Tl (III)	1,5 · 10 ⁻⁴⁴	-0,5	Zn (II)	4,5 · 10 ⁻¹⁷	5,9
Sn (IV)	1,0 · 10 ⁻⁵⁶	0,1	Co (II)	2,0 · 10 ⁻¹⁶	6,4
Co (III)	3,0 · 10 ⁻⁴¹	1,0	Fe (II)	1,6 · 10 ⁻¹⁵	6,7
Sn (II)	5,0 · 10 ⁻³⁶	1,4	Cd (II)	1,2 · 10 ⁻¹⁴	7,0
Fe (III)	4,0 · 10 ⁻³⁸	1,6	PЗЭ* (III)	—	6,8—8,5
Ce (IV)*	10 ⁻⁶⁴	0,8	Ni (II)	1,0 · 10 ⁻¹⁵	7,1
Zr (IV)*	—	2,3	Tl (I)	7,2 · 10 ⁻¹	13,8
Al (III)	1,9 · 10 ⁻³³	3,1	Mg (II)	5,5 · 10 ⁻¹²	8,4
Bi (III)	4,3 · 10 ⁻³³	3,9			

* $a_{Me} = 10^{-2}$ моль/л.

Из уравнения (8.46) следует, что с увеличением активности металла в растворе pH начала выделения гидрооксидов смещается в область более низких значений. Для данного металла с увеличением его степени окисления (заряда катиона) pH выделения гидрооксидов также смещается в сторону более низких значений (табл. 8.2).

Как видно из рис. 8.5, произведения растворимости гидрооксидов уменьшаются с возрастанием электроотрицательности атома металла¹.

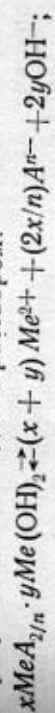
Пользуясь уравнением (8.46), можно вычислить остаточную концентрацию металла в растворе при различных значениях pH среды, а также рассчитать величину pH, при которой начинается и заканчивается осаждение гидрооксидов при известной начальной и заданной конечной активностях металла [4].

При гидролитическом выделении некоторых металлов образуются осадки основных солей. Подобно предыдущему случаю, можно вывести зависимость pH осаждения основной соли общего состава $xMeA_{2/n} \cdot yMe(OH)_2$ (где Me — двухзарядный катион, A — анион с зарядом

¹ Электроотрицательность — условная величина, характеризующая относительную способность атома приобретать отрицательный заряд. Мерой электроотрицательности служит сумма потенциалов ионизации и электронного сродства.

n) от концентрации ионов в растворе и произведения растворимости $L_{осн.сол.}$.

При равновесии осадка с раствором:



$$L_{осн.сол.} = a_{Me^{2+}}^{x+y} a_{OH^{-}}^{2y} = a_{Me^{2+}}^{x+y} a_{A^{n-}}^{2x/n} K_{sp}^{2y} / a_{H^{+}}^{2y};$$

$$a_{H^{+}} = a_{Me^{2+}}^{(x+y)/(2y)} a_{A^{n-}}^{x/(ny)} K_{sp} / L_{осн.сол.}^{1/(2y)};$$

$$pH_{осн.сол.} = [1/(2y)] \lg L_{осн.сол.} - \lg K_{sp} -$$

$$- [(x+y)/(2y)] \lg a_{Me^{2+}} - [x/(ny)] \lg a_{A^{n-}}. \quad (8.47)$$

Из уравнения (8.47) следует, что $pH_{осн.сол.}$ зависит от концентрации не только катиона, но и аниона. Как

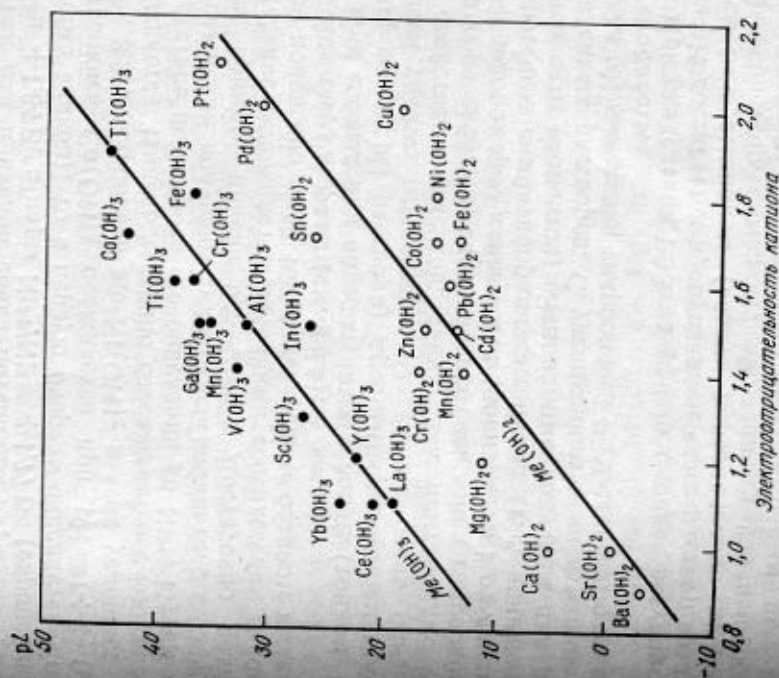


Рис. 8.5. Зависимость произведений растворимости гидрооксидов от электроотрицательности катионов при 25°C

правило, pH начала выделения основных солей меньше, чем соответствующих гидроокисей. Различия в pH выделения гидроокисей и основных солей позволяют осуществить разделение металлов.

Часто для увеличения различий в условиях выделения окисляют ион металла до высшей степени окисления, например Fe^{2+} до Fe^{3+} , Co^{2+} до Co^{3+} , Ce^{3+} до Ce^{4+} . В качестве примера приведем используемый в промышленной практике способ отделения кобальта от никеля, основанный на окислении Co^{2+} до Co^{3+} хлором с осадением гидроокиси кобальта $Co(OH)_3$. Процесс проводят в слабощелочной среде, добавляя соду для нейтрализации образующейся кислоты: $2CoSO_4 + Cl_2 + 3Na_2CO_3 + 6H_2O = 2Co(OH)_3 + 2NaCl + 2Na_2SO_4 + 3H_2O + 3CO_2$.

Так как в кислой среде потенциал пары Co^{2+}/Co^{3+} равен +1,84 В, а пары Ni^{2+}/Ni^{3+} +1,77 В (европейская система знаков), то в первую очередь окисляется Co^{2+} . Гидроокись $Co(OH)_3$ осаждается при $pH = 1-2$ (см. табл. 8.2), гидроокись же $Ni(OH)_2$ в этих условиях не осаждается. Никель частично соосаждается с кобальтом вследствие некоторого его окисления до Ni^{3+} . Путем пересадения получают гидроокись кобальта с содержанием примеси никеля 0,2-0,3%. Достаточно полное отделение осложняется явлениями соосаждения и сорбции ионов примесей тонкодисперсным осадком выделяющейся твердой фазы (см. § 8.5).

При соблюдении определенных условий (тонком регулировании pH раствора) дробным осаждением гидроокисей удается осуществить разделение очень близких по свойствам элементов, таких, как лантаноиды. Как видно из табл. 8.3, значения pH осаждения гидроокисей РЗЭ закономерно изменяются (понижаются) от лантана к лютецию симбатно радиусам ионов (т.е. понижению основных элементов). Эти данные получены для разбавленных растворов. С увеличением концентрации металла pH выделения гидроокисей РЗЭ сдвигаются в кислую область.

При разделении РЗЭ на фракции тонкое регулирование pH достигается пропусканием через раствор воздуха в смеси с аммиаком (воздух первоначально проходит через раствор аммиака). Медленному изменению pH способствует присутствие азотнокислого аммония, приходящее к образованию буферной смеси $NH_4NO_3 + NH_4OH$.

Таблица 8.3. pH осаждения гидроокисей Ln(OH)₃ из 0,1 н. растворов нитратов редкоземельных металлов

Элемент	г, мм	pH осаж-дения	Элемент	г, мм	pH осаж-дения
La	0,122	7,92	Tb	0,109	—
Ce	0,118	7,60	Dy	0,105	—
Pr	0,116	7,35	Ho	0,105	—
Nd	0,115	7,31	Er	0,104	6,75
Sm	0,113	6,92	Tm	0,104	6,40
Eu	0,113	6,82	Yb	0,100	6,30
Gd	0,111	6,83	Lu	0,099	6,30

Нередко в результате гидролиза при определенном pH осаждаются основные соли. Так, при нейтрализации содой азотнокислых или солянокислых растворов, содержащих РЗЭ, осаждаются основные карбонаты $Ln(OH)CO_3 \cdot nH_2O$ (где Ln—La, Ce, Pr, Nd) в смеси с нормальными карбонатами.

Разработан гидролитический способ осаждения железа из сернокислых растворов, содержащих сульфат цинка, в виде основного комплексного сульфата $Me_2Fe_8(SO_4)_4(OH)_{12}$ — ярозита, светло-желтого кристаллического осадка ($Me—K^+, Na^+$ или NH_4^+).

Наиболее полное выделение железа наблюдается при 95°C и $pH \approx 1,5$. Нейтрализацию ведут едкими щелочами или раствором аммиака [5].

§ 8.4. Осаждение сульфидов металлов

Среди сульфидов металлов лишь сульфиды щелочных металлов хорошо растворимы в воде, причем в растворе они гидролизуются. Сульфиды щелочноземельных металлов малорастворимы, однако гидролитически разлагаются. Это относится также к сульфидам алюминия и хрома (Al_2S_3 и Cr_2S_3). Сульфиды тяжелых металлов: Cu, Co, Ni, Fe, Sn, Mo, As, Sb, Hg, Ag, Zn, Cd малорастворимы, однако при оценке их растворимости необходимо учитывать возможность частичного гидролиза сульфида.

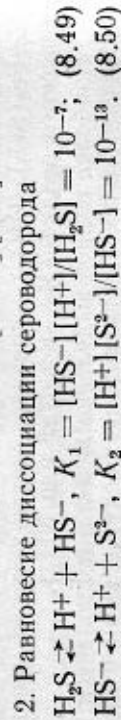
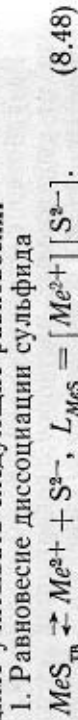
Труднорастворимые сульфиды металлов, подобно гидроокисям, выделяются при определенном значении pH раствора, что позволяет осуществить избирательное осаждение. Рассмотрим упрощенный вывод зависимости

Таблица 8.4. Распределение $[S^{2-}]$, $[HS^-]$ и $[H_2S]$ при различных рН в долях от суммарной концентрации серы

рН	$[S^{2-}]$	$[HS^-]$	$[H_2S]$	рН	$[S^{2-}]$	$[HS^-]$	$[H_2S]$
14	0,9	10^{-1}	$0,9 \cdot 10^{-6}$	7	10^{-6}	0,5	0,5
13	0,5	0,5	$0,5 \cdot 10^{-6}$	6	10^{-8}	10^{-1}	0,9
12	10^{-1}	0,9	$1 \cdot 10^{-5}$	5	10^{-10}	10^{-2}	1,0
11	10^{-2}	1,0	$1 \cdot 10^{-4}$	4	10^{-12}	10^{-3}	1,0
10	10^{-3}	1,0	$1 \cdot 10^{-3}$	3	10^{-14}	10^{-4}	1,0
9	10^{-4}	1,0	$1 \cdot 10^{-2}$	2	10^{-16}	10^{-5}	1,0
8	10^{-5}	0,9	$1 \cdot 10^{-1}$	1	10^{-18}	10^{-6}	1,0

рН выделения сульфида от концентрации металла в растворе и величины констант, характеризующих равновесия протекающих реакций, на примере сульфида двухвалентного металла¹.

В системе твердый сульфид — водный раствор необходимо учитывать следующие равновесия:



Общая концентрация серы в растворе

$$C_S = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]. \quad (8.51)$$

Из табл. 8.4 видно, что при рН < 5 в растворе присутствуют преимущественно молекулы H_2S . Поэтому в кислых растворах можно принять:

$$C_S \approx [H_2S]; [H_2S] = [S^{2-}][H^+]^2/(K_1K_2) = [S^{2-}][H^+]^2/K_{H_2S}; \\ K_{H_2S} = K_1K_2 = 10^{-20}; [S^{2-}] = C_S K_{H_2S}/[H^+]^2.$$

3. Равновесие гидролиза катиона. В соответствии с уравнениями (8.20) — (8.22) общая концентрация металла определяется выражением

$$C_{Me} = [Me^{2+}] + K' [Me^{2+}]/[H^+] + K'K'' [Me^{2+}]/[H^+]^2 = \\ = [Me^{2+}](1 + K'/[H^+] + K'K''/[H^+]^2), \quad (8.52)$$

¹ Более строгий вывод сделан Т. Н. Грейвер [6].

где K' и K'' — соответственно первая и вторая константы гидролиза катиона.

Второй и третий члены суммы в скобках значительно меньше единицы, если среда кислая (рН < 5), так как значения первых констант гидролиза ионов тяжелых металлов Me^{2+} порядка 10^{-7} — 10^{-10} .

Катион	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
K'	10^{-7}	10^{-9}	10^{-9}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-10}

а значения вторых констант, по всей вероятности, еще ниже. Следовательно, гидролизом катиона в случае кислых сред можно пренебречь и принять $C_{Me} \approx [Me^{2+}]$.

Подставив значения $[Me^{2+}]$ и $[S^{2-}]$ в выражение для произведения растворимости сульфида, получим:

$$L = [Me^{2+}][S^{2-}] = C_{Me} C_S K_{H_2S}/[H^+]^2, \quad (8.53)$$

$$\lg L = \lg C_{Me} + \lg C_S + \lg K_{H_2S} - 2 \lg [H^+]. \quad (8.54)$$

Отсюда рН выделения сульфида

$$\text{рН} = 1/2 (\lg L - \lg K_{H_2S} - \lg C_{Me} - \lg C_S). \quad (8.55)$$

По уравнению (8.55) можно ориентировочно рассчитать рН выделения сульфида при различной концентрации ионов металла в растворе и концентрации сероводорода C_S . В табл. 8.5 приведены результаты расчета для случая раствора, насыщенного сероводородом, т. е. при $C_S = 0,1$ моль/л (растворимость H_2S в воде при давлении его 0,1 МПа и 25 °С равна 0,1 моль/л); рН начала выделения металла с увеличением концентрации его ионов смещается в кислую область.

Таблица 8.5. Приближенные (расчетные) значения рН выделения сульфидов при 25 °С и $C_S = 0,1$ моль/л

Сульфид	L	lg L	рН выделения сульфида для значений α Me^{2+} , моль/л		
			1	10^{-8}	10^{-6}
MnS	$2,8 \cdot 10^{-13}$	-12,55	4,23	5,73	7,22
FeS	$4,9 \cdot 10^{-18}$	-17,31	1,65	3,15	4,65
NiS	$2,8 \cdot 10^{-21}$	-20,55	0,23	1,72	3,22
CoS	$1,8 \cdot 10^{-22}$	-21,64	-0,32	1,18	2,68
ZnS	$8,9 \cdot 10^{-25}$	-24,05	-1,5	-0,02	1,50
SnS	$1 \cdot 10^{-25}$	-25,0	-2,0	-0,5	1,0
CdS	$7,1 \cdot 10^{-27}$	-26,15	-2,57	-1,07	0,42
PbS	$9,3 \cdot 10^{-28}$	-27,03	-3,01	-1,50	0,0
CuS	$8,9 \cdot 10^{-36}$	-35,05	-7,0	-6,0	-4,0

Таблица 8.6. Растворимость сульфидов некоторых металлов в зависимости от pH раствора при 25 °С [6]

Сульфид	Растворимость lgS, моль/л, при pH					
	1	3	7	9	11	
MnS	3,1	1,6	-2,6	-3,8	-5,8	
FeS	0,85	-1,0	-4,8	-6,0	-9,0	
CoS	-0,4	-2,4	-6,2	-7,4	-6,2	
NiS	-1,6	-3,6	-7,4	-8,7	-9,2	
SnS	-3,3	-5,3	-9,7	-11,6	-13,9	
ZnS	-2,4	-4,5	-8,2	-9,4	-8,6	
CdS	-3,5	-5,5	-9,3	-10,4	-11,4	
PbS	-4,05	-6,05	-9,8	-11,0	-11,8	
CuS	-8,1	-10,2	-13,8	-15,1	-14,0	
HgS	-16,8	-18,7	-18,7	-17,9	-16,9	
Ag ₂ S	-10,0	-9,9	-6,4	-5,2	-3,2	

В табл. 8.6 приведена растворимость сульфидов металлов в зависимости от pH раствора. Регулируя pH и количество добавляемого осадителя Na₂S, (NH₄)₂S или пропущенного H₂S, можно селективно выделять сульфиды. Для некоторых сульфидов расчетная величина растворимости при определенной избыточной концентрации сероводорода значительно ниже реальной. Это объясняется образованием комплексных соединений типа H₂[MeS₂]. Так, установлено, что PbS образует комплекс H₂[PbS₂], поэтому в интервале pH=1,0-5,5 растворимость сульфида свинца в насыщенном растворе H₂S равна (3-5) · 10⁻³ г/л, тогда как расчетная растворимость при pH=1 равна 4 · 10⁻⁴ г/л, а при pH=5,5 4 · 10⁻¹³ г/л. По всей вероятности, комплексы с сероводородом образуют также Ag₂S и HgS. Для сульфидов ZnS, CuS и NiS комплексы не обнаружены, поэтому расчетные и экспериментальные значения растворимости близки.

Интервал pH выделения сульфидов расширяется, а полнота и скорость их осаждения возрастают, если проводить процесс в автоклавах при повышенном давлении сероводорода. В этом случае растворимость сероводорода в водной среде зависит от его концентрации в газовой фазе в соответствии с равновесием H₂S_{газ} ⇌ H₂S_{водн}:

$$K_p = a_{\text{H}_2\text{S}(\text{водн})} / a_{\text{H}_2\text{S}(\text{газ})} = m_{\text{H}_2\text{S}} \gamma_{\text{H}_2\text{S}} / (N_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{общ}} f_{\text{H}_2\text{S}}), \quad (8.56)$$

где $m_{\text{H}_2\text{S}}$ — молярная концентрация H₂S в водной среде; $\gamma_{\text{H}_2\text{S}}$ — коэффициент активности H₂S в растворе;

$N_{\text{H}_2\text{S}}$ — молярная доля H₂S в газовой фазе; $P_{\text{общ}}$ — общее давление над раствором; $f_{\text{H}_2\text{S}}$ — коэффициент активности H₂S в газовой фазе.

Таким образом, растворимость H₂S зависит от парциального давления сероводорода, а также от температуры. Растворимость сероводорода в воде в зависимости от температуры и давления показана на рис. 8.6. Раст-

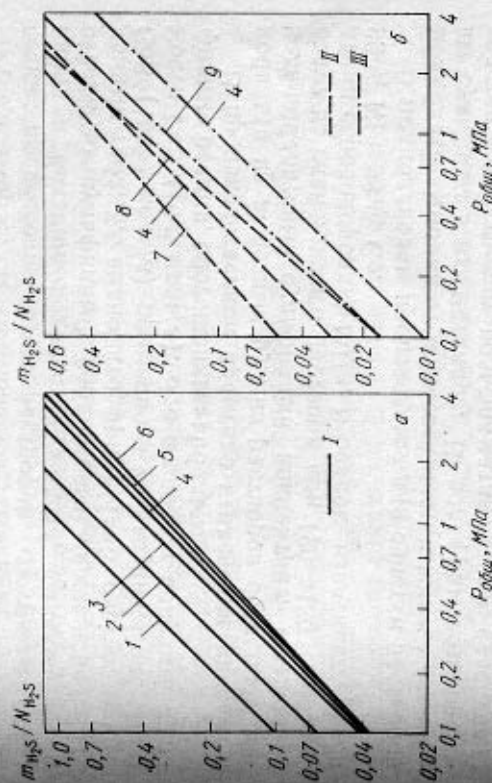


Рис. 8.6. Зависимость растворимости сероводорода в воде (а) и водных растворах (б) от давления при различных температурах, °С:
I — 25; 2 — 40; 3 — 70; 4 — 105; 5 — 140; 6 — 170; 7 — 205; 8 — 120; 9 — 50;
II — вода; III — 34 %-ный раствор (NH₄)₂SO₄, 0,85 моль/л сульфатов, 10-15 г/л H₂SO₄;

воримость в воде существенно снижается в присутствии больших количеств других растворенных веществ вследствие изменения значения $\gamma_{\text{H}_2\text{S}}$ (рис. 8.6, б). Например, в 34 %-ном растворе сульфата аммония растворимость H₂S в три раза меньше, чем в чистой воде [7]. В некоторых случаях при благоприятных термодинамических показателях осаждение сульфида не происходит вследствие малой скорости осаждения. Примером может служить осаждение сульфида никеля из сернокислых растворов. Расчеты показывают, что при pH=3 и концентрации никеля 0,1-0,2 моль/л он должен полностью осаждаться при насыщении раствора сероводородом. Между тем осаждение NiS не происходит даже при дав-

лении $H_2S \sim 0,7$ МПа и температуре $70^\circ C$ вследствие кинетических затруднений. Лишь при добавках катализаторов (порошков железа или никеля) осаждение идет с приемлемой скоростью. Однако при повышении температуры до $115-120^\circ C$ при парциальном давлении H_2S 0,35 МПа осаждение протекает самопроизвольно, без катализирующих добавок¹.

Выделение сульфидов используют в ряде технологических процессов. Так, из растворов, содержащих кобальт и большие количества железа, выделяют при $pH \approx 2-3$ сульфидный кобальтовый концентрат. Из данных табл. 8.6 видно, что при $pH=3$ растворимость CoS ($10^{-2,4}$ моль/л) примерно в 25 раз ниже растворимости FeS (10^{-1} моль/л). Это позволяет получить сульфидные осадки, обогащенные кобальтом.

В производственной практике извлечения никеля и кобальта из железных руд из растворов осаждают никель-кобальтовый сульфидный концентрат. Осаждение ведут из слабокислого раствора при $120-130^\circ C$ и давлении сероводорода 1 МПа. В осадок извлекают около 99% Ni и 98% Co.

В молибденовом производстве для очистки растворов молибдата аммония от примесей меди и железа осаждают сульфиды этих металлов. В вольфрамовом производстве из растворов вольфрамата натрия селективно выделяют молибден в виде MoS_3 при $pH \approx 3$. Выделение сульфидов индия, таллия, рения используют в некоторых схемах производства данных металлов. Эти примеры далеко не исчерпывают случаи применения осаждения сульфидов в гидрометаллургии.

§ 8.5. Разделение металлов осаждением труднорастворимых соединений. Закономерности соосаждения примесей [8, 9]

Различия в растворимости соединений металлов, а также зависимость растворимости от pH и солевого состава раствора позволяют в ряде случаев провести избирательное осаждение основного металла с оставлением сопутствующих металлов в растворе или очистить раствор, осаждая малорастворимые соединения элементов-примесей. При этом всегда наблюдается в той или иной

степени осаждение или соосаждение примесей с основным металлом или основным металлом с примесями.

Под термином *соосаждение* следует понимать захват примесей осадком из ненасыщенного раствора. В тех случаях, когда примесь осаждается из пересыщенного по примеси раствора, речь идет о *совместном осаждении* соединений.

Можно выделить следующие случаи перехода примесей в осадок: 1) совместное осаждение без образования твердых растворов (неизоморфное совместное осаждение); 2) соосаждение вследствие образования твердых растворов (изоморфное соосаждение); 3) адсорбционное соосаждение примеси; 4) инклюзия маточного раствора (захват примеси с маточным раствором, заполняющим пустоты внутри кристаллов). Этот случай наблюдается преимущественно при кристаллизации солей.

Совместное неизоморфное осаждение

При совместном неизоморфном осаждении примесь осаждается в виде самостоятельной твердой фазы из пересыщенного раствора. В осадке при этом будет механическая смесь двух соединений.

Пусть в растворе присутствуют катионы Me_I и Me_{II} при общем анионе A (для простоты выражений принято, что заряды катиона и аниона одинаковы). Тогда

$$\begin{aligned} a_{Me_I} a_A &= L_{Me_I A}; & a_{Me_{II}} a_A &= L_{Me_{II} A}, & \text{откуда} \\ a_{Me_I} / a_{Me_{II}} &= L_{Me_I A} / L_{Me_{II} A}. \end{aligned} \quad (8.57)$$

Из уравнения (8.57) следует, что совместное осаждение двух солей с общим анионом-осадителем происходит при достижении определенного отношения активностей двух металлов, т. е. при условии, что раствор пересыщен по отношению к каждой из солей.

Пусть в растворе, содержащий катионы Me_I и Me_{II} , добавляется анион-осадитель, причем $L_{Me_I A} < L_{Me_{II} A}$, а концентрации $[Me_I] > [Me_{II}]$. В этом случае первоначально из раствора начнет осаждаться соль $Me_I A$ ($a_{Me_I} a_A > L_{Me_I A}$). По мере осаждения активность (a_{Me_I} в растворе понижается, а активность a_A возрастает и, наконец, достигается пересыщение раствора относительно соли $Me_{II} A$ ($a_{Me_{II}} a_A > L_{Me_{II} A}$). С этого момента

¹ О кинетике и механизме осаждения соединений см. гл. IX.

выполняется условие  и две соли будут осаждаться совместно.

Пример. Из раствора Na_2MoO_4 , в котором присутствует примесь Na_2SO_4 , проводится осаждение CaMoO_4 хлористым кальцием. Проведение растворимости $L_{\text{CaSO}_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$, $L_{\text{CaMoO}_4} = 9 \cdot 10^{-8}$. Рассчитать, до какой концентрации MoO_4^{2-} можно осаждать CaMoO_4 без выделения CaSO_4 , если концентрация SO_4^{2-} в растворе 35 г/л (или 35/96 = 0,37 моль/л).

В соответствии с уравнением (8.57) $[\text{MoO}_4^{2-}][\text{SO}_4^{2-}] = L_{\text{CaMoO}_4} / L_{\text{CaSO}_4}$; $[\text{MoO}_4^{2-}] = 9 \cdot 10^{-8} \cdot 0,37 / 6,1 \cdot 10^{-5} = 0,55 \cdot 10^{-3}$ моль/л или с учетом атомной массы молибдена $0,55 \cdot 10^{-3} \cdot 96 \approx 0,055$ г/л Мо.

Реально при столь высокой степени осаждения осадок CaMoO_4 будет содержать примесь сульфата кальция вследствие явления адсорбционного соосаждения.

В рассматриваемом случае примесь (вторая фаза) часто осаждается медленно, после выделения основного осадка, когда маточный раствор пересыщен по отношению к элементу-примеси вследствие введения в раствор избытка осадителя. Явление последующего осаждения (последосаждения) особенно характерно при разделении металлов осаждением сульфидов.

Изоморфное соосаждение

В случае образования твердых растворов между Me_1A и Me_2A возможны два типа распределения соосаждающейся примеси в твердой фазе: *гомогенное* распределение и *гетерогенное* (неравновесное) распределение.

Гомогенное распределение. Этот тип распределения наблюдается при быстрой кристаллизации из сильно пересыщенного раствора мелкокристаллического осадка или быстрым осаждением осадка малорастворимой соли с последующей выдержкой осадка под слоем маточного раствора при перемешивании. В этом случае устанавливается истинное равновесное распределение примеси между всей массой твердой фазы, являющейся гомогенным твердым раствором, и маточным раствором. В ходе кристаллизации соблюдается закон распределения Хлопина.

Согласно закону действующих масс, для каждой из осаждающихся солей можно записать условие равновесия:

$$(a_{\text{Me}_1}) (a_{\text{A}}) / [a_{\text{Me}_1\text{A}}] = K_1 \text{ и } (a_{\text{Me}_2}) (a_{\text{A}}) / [a_{\text{Me}_2\text{A}}] = K_2.$$

Круглыми скобками обозначены активности веществ в водном растворе, квадратными — в твердом растворе. В случае осаждения чистой соли (при отсутствии другой соли) активность твердой фазы равна единице. Тогда $K_1 = L_1$ и $K_2 = L_2$.

Если образуется твердый раствор, активности твердых фаз меньше единицы. Из этого следует:

$$(a_{\text{Me}_1}) (a_{\text{A}}) = L_1 [a_{\text{Me}_1\text{A}}] \text{ и } (a_{\text{Me}_2}) (a_{\text{A}}) = L_2 [a_{\text{Me}_2\text{A}}];$$

$$[a_{\text{Me}_1\text{A}}] / [a_{\text{Me}_2\text{A}}] = (L_2 / L_1) (a_{\text{Me}_1}) / (a_{\text{Me}_2}). \quad (8.58)$$

Согласно уравнению (8.58), отношение активностей двух соосаждающихся соединений в твердом растворе пропорционально отношению активностей этих веществ в водном растворе. Отношение $L_2 / L_1 = \lambda$ называют коэффициентом разделения или коэффициентом кристаллизации.

Уравнение (8.58) часто выражают в несколько иной форме:

$$x/(a-x) = \lambda y/(b-y), \quad (8.59)$$

где a и b — начальные количества солей Me_1A и Me_2A в растворе; x и y — количества солей Me_1A и Me_2A , перешедшие в кристаллическую фазу ко времени t .

При $\lambda > 1$ происходит обогащение твердой фазы солью Me_1A , так как $x/(a-x) > y/(b-y)$. Чем выше значение коэффициента разделения λ , тем благоприятней условия для разделения двух металлов.

Закон гомогенного распределения (закон Хлопина) экспериментально подтвержден для ряда систем при соблюдении условий, обеспечивающих гомогенное распределение примеси в твердой фазе. Однако на практике большей частью истинное равновесное состояние не достигается вследствие медленности диффузии в твердой фазе.

Гетерогенное распределение. Распределение соосаждающейся примеси в твердой фазе в этом случае неоднородно; в каждый данный момент лишь поверхностные слои находятся в равновесии с раствором, состав которого изменяется во времени.

Гетерогенное распределение объясняется медленностью диффузии в твердой фазе, вследствие чего ранее выпавшие кристаллы неравновесны по отношению к конечному маточному раствору. Ясное представление об

этом дает рис. 8.7, где показана часть диаграммы состояния для случая образования твердого раствора.

В ходе кристаллизации осадка из раствора начального состава N по мере охлаждения состав жидкой фазы изменяется по линии ad , а состав кристаллов по линии $a'd'$. Однако выпавшие в начальный момент кристаллы

a' не переходят последовательно в кристаллы состава b' , c' , d' вследствие медленности диффузии в твердой фазе. Состав выпавших кристаллов неоднороден по сечению, содержание B в A возрастает от центра кристалла к периферии.

В рассматриваемом случае закон распределения соблюдается только для наружного элементарного слоя кристалла, что можно выразить дифференциальным уравнением

$$dx/dy = \lambda(a-x)/(b-y); \quad dx/(a-x) = \lambda dy/(b-y),$$

где dx и dy — количества солей Me_1A и Me_2A , перешедших в элементарный слой кристаллов за промежуток времени от τ до $\tau+d\tau$.

Интегрируя уравнение при начальных условиях: $\tau=0, x=0$ и $y=0$, получим

$$\ln [a/(a-x)] = \lambda \ln [b/(b-y)]. \quad (8.60)$$

Это уравнение выражает закон распределения Дернера — Госкинса.

При $\lambda > 1$ твердая фаза обогащается солью Me_1A , так как

$$a/(a-x) > b/(b-y).$$

Закон Дернера — Госкинса соблюдается при медленном установлении равновесия (медленной гомогенизации) в твердой фазе. Примером может служить осаждение сульфата свинца с сульфатом бария или кристаллизация солей, проводимая путем медленного испарения раствора.

Однако следует учитывать, что законы Хлопина и Дернера — Госкинса относятся к крайним случаям. На практике часто реализуется промежуточное состояние распределения примеси в твердой фазе.

Адсорбционное соосаждение примесей

Адсорбционное соосаждение подчиняется известным закономерностям адсорбции: в случае адсорбции степень соосаждения зависит от удельной поверхности осадка и изменяется во времени по мере старения и рекристаллизации осадка; адсорбция сильно зависит от присутствия ничтожных концентраций примесей, особенно многозарядных ионов, создающих значительные скачки потенциала на поверхности; кроме того, адсорбция чувствительна к небольшим вариациям условий осаждения (концентрация смешиваемых растворов, порядок смешивания, наличие местных пересыщений и пр.). К таким вариациям малочувствительно изоморфное соосаждение.

Ионы, недиссоциированные молекулы или ионные пары могут адсорбироваться на поверхности гетерополярных (ионных) кристаллических осадков, а также на поверхности гетерополярных аморфных осадков (например, осадков гидроокисей или сульфидов).

Различают *первичную адсорбцию*, в результате которой образуется мономолекулярный слой на поверхности твердого тела, и *вторичную адсорбцию*, связанную с образованием внешней обкладки двойного электрического слоя.

Ионы (катионы и анионы ионной решетки), расположенные на поверхности кристалла, в отличие от ионов, находящихся внутри кристалла, имеют ненасыщенные валентные связи. Поэтому положительные ионы на поверхности притягивают из раствора анионы, а отрицательные ионы поверхности — катионы. При этом из раствора преимущественно адсорбируются ионы того же типа, какие входят в решетку кристалла (например, ионы Ca^{2+} осадка $CaSO_4$ преимущественно сорбируют ионы SO_4^{2-}).

Первичная адсорбция большей частью является потенциалобразующей, так как катионы и анионы не обязательно сорбируются в эквивалентных количествах. Это приводит к возникновению заряда на поверхности и скачка потенциала. Большие отклонения от эквивалент-

ной адсорбции катионов и анионов невозможно, потому что возникающий скачок потенциала препятствует дальнейшей зарядке поверхности. Величина скачка потенциала определяется формулой Нернста: $\varphi = \varphi_0 + [RT/(zF)] \ln C$, где C — концентрация потенциалопределяющих ионов в растворе; φ_0 — скачок потенциала в стандартном (одномольном) растворе; z — заряд потенциалопределяющего иона.

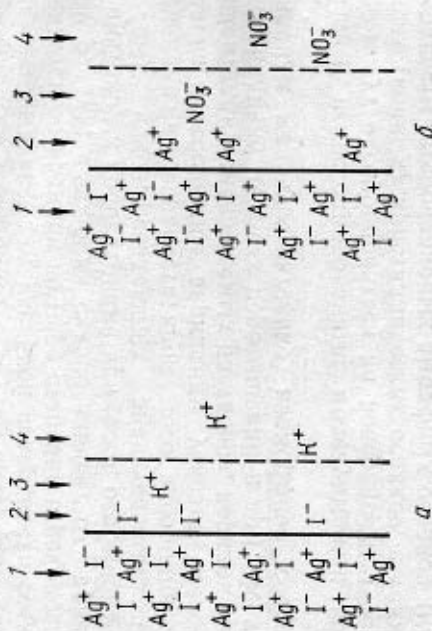


Рис. 8.8. Образование двойного ионного слоя на поверхности гетерополиморфного кристалла AgI в растворе, содержащем избыток KI (а) и избыток AgNO_3 (б): 1 — кристалл AgI ; 2 — прочно связанные с поверхностью внутренний слой потенциалопределяющих ионов; 3 — прочно связанный наружный слой; 4 — диффузный слой

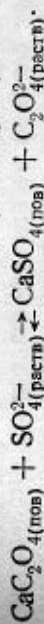
дартном (одномольном) растворе; z — заряд потенциалопределяющего иона.

К первичному мономолекулярному слою потенциалопределяющих ионов притягиваются из раствора ионы противоположного знака (противоионы), образующие прочно связанный внешний слой, за которым следует диффузная ионная оболочка (рис. 8.8).

Из ионов, входящих в состав решетки, потенциалопределяющим объемом является тот, который находится в растворе в избытке. Например, при осаждении AgI по реакции $\text{AgNO}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{AgI} + \text{KNO}_3$ при избытке иона I^- последние будут потенциалопределяющими; поверхность зарядится отрицательно (рис. 8.8, а). При избытке ионов серебра произойдет первичная адсорбция Ag^+ , и поверхность зарядится положительно (рис. 8.8, б).

Если соль не имеет общего иона с осадком, иногда наблюдается эквивалентная адсорбция, т. е. адсорбция катионов и анионов в эквивалентных количествах. Однако большей частью в этом случае адсорбция протекает посредством *ионного обмена* в двух вариантах;

1) обмен между ионами решетки и посторонними ионами, например:



Количество адсорбированных ионов свинца или SO_4^{2-} будет пропорционально отношению концентраций $[\text{Pb}^{2+}]/[\text{Ba}^{2+}]$ или $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ соответственно;

2) обмен между противоионами во внешнем (вторичном) адсорбированном слое по схемам:



Если в растворе присутствуют различные противоионы, между ними идет конкуренция за место во вторичном ионном слое.

Адсорбция противоионов во вторичном слое экспоненциально возрастает с увеличением заряда иона.

При равных зарядах и равных концентрациях в первичном слое преимущественно адсорбируются те посторонние ионы, соединения которых с ионами решетки обладают наименьшей растворимостью в данной среде (правило Панета — Фаянса — Хана). При прочих равных условиях большей сорбируемостью обладают ионы, образующие малодиссоциированное адсорбированное соединение, анионы с высокой электрической поляризуемостью и катионы с большой поляризующей силой.

При исследовании сорбционных свойств осадков обычно строят изотерму сорбции, которая выражает функциональную зависимость между количеством адсорбированного вещества N и концентрацией его в растворе C . Некоторые осадки адсорбируют ионы или молекулы из раствора по механизму первичной адсорбции с образованием только мономолекулярного слоя. В этом случае адсорбция описывается изотермой Лэнгмюра:

$$N = KC/(1 + KC). \quad (8.61)$$

При низких концентрациях ($KC \ll 1$) $N \approx KC$, следовательно, количество адсорбированного вещества пропорционально концентрации (закон Генри); при высоких концентрациях ($C \rightarrow \infty$) $N = 1$, что соответствует предельному насыщению поверхности адсорбируемым веществом. По механизму первичной адсорбции с образованием мономолекулярного слоя поглощаются, например, ионы радия осадками $BaSO_4$, ионы Ba^{2+} и Zr (IV) осадками фторида лантана.

Если сорбция не ограничивается мономолекулярным слоем и поверхность состоит из участков с различной адсорбционной активностью, используют эмпирическое уравнение для изотермы адсорбции — уравнение Фрейндлиха:

$$N = KC^{1/n} \quad (\text{обычно } n = 2 - 4). \quad (8.62)$$

В отличие от уравнения Ленгмюра, это уравнение при $C \rightarrow \infty$ не приводит к предельному насыщению, а при малых значениях C не дает в пределе уравнения Генри.

Детально изучена адсорбция ряда ионов металлов (меди, никеля, цинка и др.) осадками гидрооксидов железа и алюминия. Эти гидрооксиды адсорбируют гидроксильные ионы как потенциалопределяющие, и ионы тяжелых металлов как противоионы. Адсорбция описывается изотермой Фрейндлиха. При осаждении гидрооксидов железа аммиаком адсорбция катионов двухвалентных металлов (Co, Ni, Zn, Ca, Mg) уменьшается при введении хлорида аммония. Это объясняется уменьшением первичной адсорбции гидроксильных ионов при более низких значениях pH и конкуренцией иона NH_4^+ с ионами металлов при адсорбции противоионов.

§ 8.6. Старение осадков

Осадки малорастворимых соединений, как правило, неустойчивы вследствие несовершенства структуры, наличия в них дефектов. Иногда осадки рентгеноаморфны. Известны случаи, когда в условиях осаждения первоначально выделяется метастабильная форма малорастворимого соединения. Перечисленные факторы вызывают протекание в системе осадок — маточный раствор неустойчивых процессов старения, приводящих к изменению структуры, а иногда и состава осадка. Различают физическое и химическое старение осадков.

К основным процессам физического старения относятся: 1) рекристаллизация первичных частиц осадка, в результате которой уменьшается дефектность структуры, а в случае аморфных осадков — превращение их в кристаллические; 2) укрупнение частиц осадка за счет растворения более мелких — «остальдовское созревание» (о зависимости растворимости от размеров частиц см. § 9.2). Кроме того, в процессе физического старения наблюдается образование агломератов частиц осадка (агрегирование).

К химическому старению следует отнести процессы превращения метастабильных форм в стабильные. Чаще всего это процессы дегидратации или гидратации осадков или изменения состава осадков в результате взаимодействия ионов маточного раствора с осадком с образованием более устойчивых соединений.

Примером химического старения являются превращения, протекающие в свежесожденном геле гидрооксида алюминия. Исходные гели имеют структуру бемита ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). В процессе старения они переходят в метастабильный гидрат — байерит ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), а затем в стабильный гидрат — гидрагиллит ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Другой пример — образование ферритов цинка, никеля, кобальта в процессе старения совместно осажденных из растворов гидрооксидов в системах $\text{Fe}^{3+}\text{-Zn}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+}\text{-Ni}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+}\text{-Co}^{2+}$. Детально вопросы старения осадков освещены в работе [9].

Глава 9

ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ

Кристаллизацию из растворов неорганических и органических веществ с давних времен широко применяют в промышленности. В гидрометаллургии цветных и редких металлов кристаллизацию используют для выделения из растворов металлов в виде чистых солей, для разделения близких по свойствам элементов путем дробной кристаллизации солей, отличающихся растворимостью, для очистки растворов от примесей и получения побочных продуктов гидрометаллургического производства.

Процесс выделения из раствора кристаллического осадка включает четыре стадии: 1) образование пересыщенного раствора; 2) образование зародышей кристаллов (центров кристаллизации); 3) рост кристаллов; 4) перекристаллизацию.

Различают изотермическую и изогидрическую кристаллизацию. Первая осуществляется при постоянной температуре, пересыщение достигается при постоянном; вторая проводится охлаждением раствора, пересыщение раствора создается вследствие понижения растворимости соли с понижением температуры.

§ 9.1. Термодинамика кристаллизации из растворов. Двухкомпонентные и трехкомпонентные системы с участием воды [1, 2]

Термодинамика кристаллизации из водного раствора, т. е. условия равновесия кристаллы — раствор, описывается диаграммами растворимости, представляющими собой частный случай диаграмм плавкости, когда одним из компонентов является вода.

При кристаллизации из растворов в большинстве случаев давление оказывает незначительное влияние на равновесие между жидкой и твердой фазами, поэтому правило фаз для кристаллизации имеет вид: $F = c + 1 - p$, где p — число фаз; F — число степеней свободы данной системы (исключая давление); c — число компонентов.

При кристаллизации из раствора, содержащего одну соль, система двухкомпонентная, независимо от числа образующихся кристаллогидратов. Так, в системе сульфат меди — вода существует пять различных соединений: H_2O , $CuSO_4$, $CuSO_4 \cdot H_2O$, $CuSO_4 \cdot 3H_2O$, $CuSO_4 \cdot xH_2O$. Однако $c = 2$, так как все кристаллогидраты могут быть образованы по реакции $CuSO_4 + xH_2O = CuSO_4 \cdot xH_2O$, где $x = 1, 3, 5$.

Система является трехкомпонентной при кристаллизации из водного раствора двух солей с общим ионом, например $H_2O - KCl - NaCl$ или $H_2O - K_2[ZrF_6] - K_2[HfF_6]$. При кристаллизации двух солей, различных по катиону, и по аниону, система становится четырехкомпонентной.

Двухкомпонентные системы соль — вода $2F - p$
 Число степеней свободы в этом случае $F = 3 - p$. Для двухкомпонентных систем принято два способа izbora

жения диаграмм растворимости: 1) политерма растворимости; 2) диаграмма растворимости состав — свойство. На политерме растворимости за независимую переменную принимают температуру — откладывают ее на оси абсцисс, а на оси ординат откладывают растворимость соли S (% , г/л, моль/л и т. д.). Если кривые S плавные, то в системе нет полиморфных превращений и

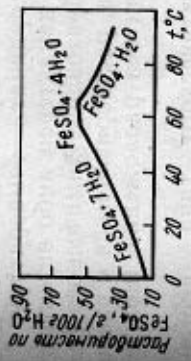


рис. 9.1. Политерма растворимости FeSO₄ в воде

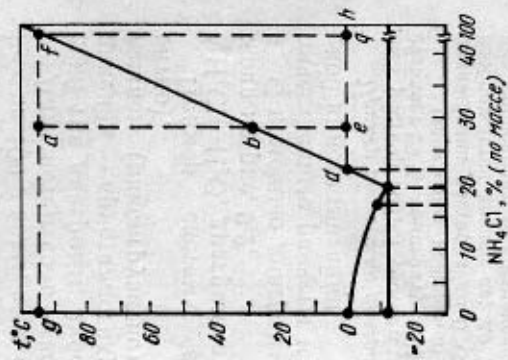


рис. 9.2. Диаграмма растворимости состав — температура в системе NH₄Cl—H₂O

кристаллогидратов. Чаще всего с ростом температуры S возрастает, реже имеет место обратная зависимость, а иногда S не зависит от температуры. В некоторых случаях наблюдается более сложная зависимость растворимости от температуры, кривые растворимости имеют максимум или минимум.

При наличии химического взаимодействия соли с водой с образованием кристаллогидратов политерма растворимости имеет изломы. Примером может служить политерма растворимости FeSO₄, изображенная на рис. 9.1 [3]. На каждом участке кривой раствор находится в равновесии с соответствующим кристаллогидратом, а в точках перехода (b и c) — с двумя твердыми фазами.

Двухфазные равновесия, соответствующие ветвям $a-b$, $b-c$ и $c-d$, имеют одну степень свободы ($F = 3 - 2 = 1$). Каждой температуре отвечает определенный

состав насыщенного раствора. В точках перехода число степеней свободы равно нулю ($F=3-3$). Изменение температуры или состава раствора переводит систему в однофазную область ненасыщенных растворов или двухфазную область.

В случае изображения диаграммы растворимости состав — свойство на оси абсцисс откладывают состав в массовых или молярных процентах или в грамах на 100 г воды, а на ось ординат — температуру.

Для систем соль — вода характерен либо эвтектический тип диаграмм, либо образование химического соединения — кристаллогидрата, растворяющегося с разложением (инконгруэнтно) или без разложения (конгруэнтно).

Пример системы эвтектического типа — система $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$, диаграмма растворимости которой изображена на рис. 9.2.

С помощью диаграммы растворимости проводят количественные расчеты и изотермической, и изогидрической кристаллизации.

Пример расчета по диаграмме рис. 9.2 [4]. Исходный ненасыщенный раствор NH_4Cl соответствует точке а: концентрация NH_4Cl составляет 29 %, температура 96 °С.

1. Определим количество выпавших кристаллов NH_4Cl при охлаждении раствора до 0 °С. Процесс охлаждения раствора до 0 °С изображается линией *ae*; до температуры 29 °С (точка *b*) охлаждение происходит без изменения состава раствора, при дальнейшем охлаждении из раствора выпадают кристаллы NH_4Cl , а его состав изменяется вплоть до состава точки *d* (22,7 % NH_4Cl). Количество выпавших кристаллов NH_4Cl на 1 кг исходного раствора определяется из соотношения: $ae/dh = (29-22,7)/(100-22,7) = 0,0815$ кг NH_4Cl .

При этом извлечение NH_4Cl в кристаллы составляет: $0,0815 \cdot 100/0,29 = 28,1$ %.

2. Определим количество воды, которое нужно испарить из раствора при 95 °С, чтобы получить насыщенный раствор, и количество кристаллов NH_4Cl , выпавших из полученного насыщенного раствора при охлаждении его до 0 °С. Процесс испарения раствора изображается линией *af*. Количество испарившейся воды на 1 кг исходного раствора определяем из соотношения: $af/gf = (42,5-29)/(42,5-0) = 13,5/42,5 = 0,317$ кг.

Количество образовавшегося насыщенного раствора $1-0,317 = 0,683$ кг. Количество выпавших кристаллов NH_4Cl при охлаждении до 0 °С $0,683$ кг насыщенного при 95 °С раствора определяем из соотношения: $0,683 \cdot dg/dh = 0,683(42,5-22,7)/(100-22,7) = 0,175$ кг.

Извлечение NH_4Cl в кристаллы из исходного раствора после упаривания значительно выше, чем при непосредственном охлаждении: $0,175 \cdot 100/0,29 = 60,3$ %.

Подобным образом, используя правило рычага, можно проводить расчеты кристаллизации и испарения при любом типе диаграммы растворимости.

Примером сложной двойной системы с участием воды, имеющей ряд кристаллогидратов, как устойчивых, так и разлагающихся при растворении, может служить система $\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ (рис. 9.3). В гидрометаллургии магния проводят кристаллизацию бишофита — шестиводного кристаллогидрата хлорида магния путем упари-

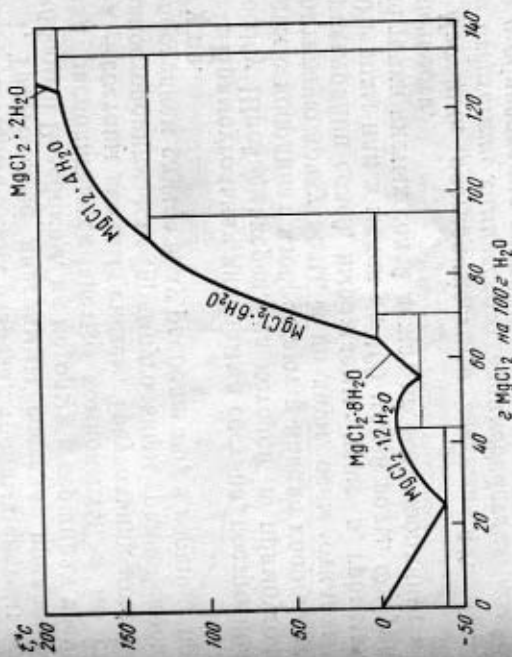


Рис. 9.3. Диаграмма растворимости в системе $\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$

вания в выпарных аппаратах при 60—90 °С до содержания 45—48 % MgCl_2 рапы соляных озер или морской воды, предварительно очищенных от примесей.

Трехкомпонентные системы: две соли с общим ионом и вода ($\text{AX}-\text{AY}-\text{H}_2\text{O}$, где А — катион или анион)

Так как изображение тройной системы требует пространственной системы координат, то на плоскости строят разрезы диаграммы: 1) изотермический разрез диаграммы получают сечением горизонтальной плоскостью пространственной системы; 2) политермический разрез или квазибинарную диаграмму растворимости получают сечением пространственной системы вертикальными плоскостями.

Более распространены для изображения растворимости в воде двух солей с общим ионом первый способ, при этом часто на одной диаграмме совмещают несколько изотермических разрезов и таким образом получают картину изменения растворимости в тройной системе с изменением температуры.

Рассмотрим две разновидности изображения составов на изотермических разрезах тройных систем:

1. Треугольные диаграммы состава, предложенные Гиббсом и Розебомом, на которых в вершинах треугольника располагаются чистые компоненты, а на сторонах — составы двойных систем. Треугольник может быть равносторонним или прямоугольным равнобедренным. В последнем случае воду располагают в вершине прямого угла.

2. Прямоугольная диаграмма состава, построенная по способу Шрейнемаккера, на которой в прямоугольной системе координат изображают в начале координат фигуративную точку воды, а по двум осям откладывают концентрации солей, выражаемые чаще в граммах на 100 г воды или в молях на 100 молей воды. Фигуративные точки чистых солей лежат на осях координат в бесконечности.

Изотерма растворимости в системе AX—AY—H₂O при отсутствии химического взаимодействия компонентов и образования твердых растворов. Правило фаз для изотермического разреза тройной системы (температура и давление — постоянные величины) выражается зависимостью: $F=3-p$, где p — число фаз. Характер изотермы зависит от выбранной температуры. Для процесса кристаллизации соли из водного раствора более всего интересен интервал температур ниже эвтектической температуры двойной системы, образованной солями AX—AY, и выше температур эвтектик, образованных водой и солями, т. е.

$$t_{\text{эвт}}(\text{H}_2\text{O}-\text{AX}-\text{H}_2\text{O}-\text{AY}) < t_{\text{раб}} < t_{\text{эвт}}(\text{AX}-\text{AY}). \quad (9.1)$$

Изотермический разрез диаграммы растворимости в этом интервале температур, изображенный на треугольнике Гиббса — Розебома, показан на рис. 9.4, а. На диаграмме точка В соответствует растворимости AX в H₂O, точка С — растворимости AY в H₂O. Кривые EB и CE — кривые растворимости солей AX и AY соответственно. Точка E — эвтоника, точка совместной кристаллизации

AX и AY из раствора, насыщенного этими солями. Эвтоническая точка в тройной системе с участием воды аналогична точке тройной эвтектики. Подобно тройной эвтектике, являющейся конечным пунктом кристаллизации при охлаждении сплава, эвтоника — конечный пункт кристаллизации раствора при его изотермическом удлинении. По достижении эвтоники кристаллизация идет

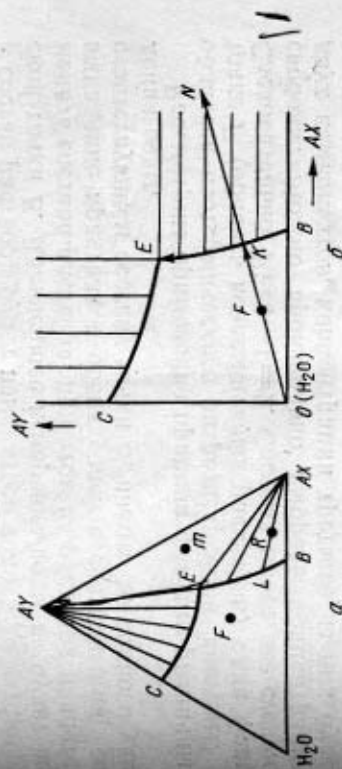


Рис. 9.4. Изотермы растворимости в системе AX—AY—H₂O при отсутствии химического взаимодействия между компонентами: а — на треугольнике Гиббса — Розебома; б — по методу Шрейнемаккера

при неизменном составе раствора. При $t_{\text{раб}} > 0$ поле H₂O—СЕВ — область ненасыщенных растворов. Поле ВЕАХ — двухфазная область — смесь насыщенного раствора AX с кристаллами AX. Поле СЕАУ — соответственно то же по AY. Треугольник AY—E—AX — трехфазная область — смесь твердых AX и AY с раствором, насыщенным обоими солями.

Из нагретого выше $t_{\text{раб}}$ раствора, состав которого характеризуется точкой R, при его охлаждении до $t_{\text{раб}}$ выпадают кристаллы AX и остается маточный насыщенный раствор состава точки L. Количество раствора и кристаллов определяется правилом рычага.

Та же изотерма растворимости при $t_{\text{раб}} > 0$ °C, изображенная по способу Шрейнемаккера, показана на рис. 9.4, б. Значение точек В, С, E и кривых CE и EB то же, что и для треугольной диаграммы. Характерно расположение конод — параллельно осям координат, т. е.

точки чистых компонентов лежат на продолжении осей в бесконечности.

При изотермическом выпаривании ненасыщенного раствора, состав которого изображен точкой F , будет получен насыщенный по AX раствор состава точки K ; при дальнейшем испарении воды суммарный состав конденсированных фаз продолжит изменяться по лучу испарения ON , при этом будут выпадать кристаллы AX , а состав раствора будет изменяться вплоть до эвтонической точки E . Дальнейшее испарение воды не будет изменять состава раствора, при этом из раствора начнется выпадение кристаллов обеих солей в соотношении, соответствующем составу точки E , вплоть до полного удаления воды.

Рассмотрим применение правила фаз для различных областей изотермического разреза тройной системы. В точке F (область ненасыщенных растворов) одна фаза. Следовательно, $F=3-1=2$. Система имеет две степени свободы. Можно произвольно выбрать концентрацию двух компонентов, концентрация третьего из них будет величиной зависимой.

В точке R (двухфазная область) $F=3-2=1$. В этом случае возможен свободный выбор концентрации только одного из компонентов, другие две — зависимые (определяются составом насыщенного раствора на линии EB). В точке m (трехфазная область) $F=3-3=0$. В любой точке $AX-E-AU$ каждая из трех фаз может иметь только один определенный состав, изменяется только соотношение между количеством кристаллов AX , AU и эвтонического раствора.

Изотерма растворимости в системе $AX-AU-H_2O$ при образовании кристаллогидрата. I случай. Кристаллогидрат $AX \cdot nH_2O$ устойчив при соприкосновении с растворами всех концентраций. В этом случае изотермы имеют вид, показанный на рис. 9.5.

На диаграмме Шрейнемакера (рис. 9.5, б) кристаллогидрат лежит на оси $O-AX$ на конечном расстоянии от начала координат. Коноды, проходящие через точку кристаллогидрата, имеют в этом случае расположенные подобно таковым на треугольнике Гиббса. При изотермическом выпаривании раствора состава точки G состав системы изменяется по лучу H_2O-M . Точке L соответствует раствор, насыщенный по кристаллогидрату AX .

$\cdot nH_2O$. При дальнейшем выпаривании происходит кристаллизация $AX \cdot nH_2O$, а состав раствора изменяется до достижения эвтонической точки E . Дальнейшее испаре-

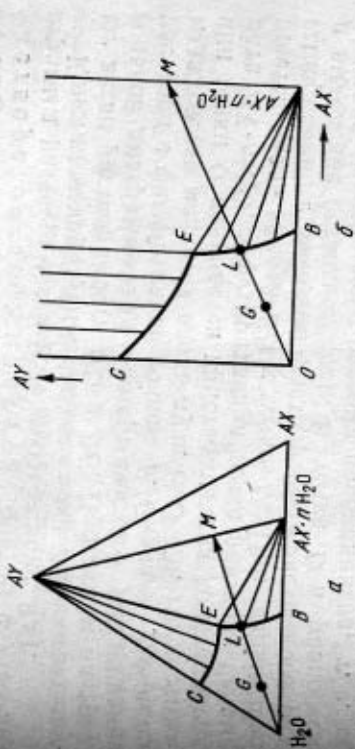


Рис. 9.5. Изотермы растворимости в системе $AX-AU-H_2O$ при образовании кристаллогидрата $AX \cdot nH_2O$, устойчивого при всех концентрациях раствора: а — на треугольнике Гиббса — Розебома; б — по методу Шрейнемакера

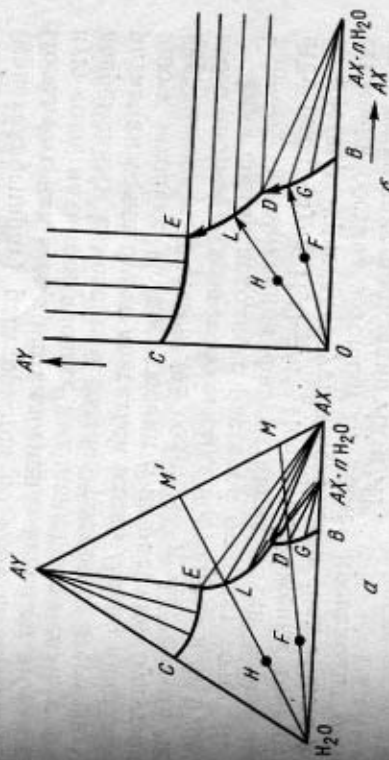


Рис. 9.6. Изотермы растворимости в системе $AX-AU-H_2O$ при образовании кристаллогидрата $AX \cdot nH_2O$, исчезающего при достижении некоторой концентрации раствора: а — на треугольнике Гиббса — Розебома; б — по методу Шрейнемакера

ние при данной температуре идет без изменения состава раствора. При полной кристаллизации (упаривание досуха) будет получена смесь солей $AU+AX \cdot nH_2O$, отвечающая составу точки M на пересечении луча испаре-

ния с ординатой точки состава кристаллогидрата (или прямой $AX \cdot nH_2O - AY$ на треугольной диаграмме).

II случай. Кристаллогидрат $AX \cdot nH_2O$ при превышении некоторой концентрации раствора обесживает. В этом случае диаграммы растворимости усложняются (рис. 9.6).

Кристаллогидрату и безводной соли AX соответствуют ветви растворимости BD и DE . Проследим на треугольной диаграмме ход изотермического выпаривания раствора с фигуративной точкой F . Сначала удаляется вода, состав меняется вдоль луча $H_2O - M$. По достижении точки G начинается кристаллизация кристаллогидрата $AX \cdot nH_2O$, а фигуративная точка раствора перемещается вдоль кривой BD к точке D . При дальнейшем выпаривании происходит растворение кристаллогидрата и выделение безводной соли. В точке D в равновесии три фазы, при $t = \text{const}$ система инвариантна, т. е. состав раствора, отвечающий точке D , не будет меняться, пока не исчезнет весь кристаллогидрат. Однако точка D не является эвтонической, так как из раствора кристаллизуются только одна соль — AX , а другая твердая фаза (кристаллогидрат) растворяется по мере выпаривания. После того как весь кристаллогидрат перейдет в безводную соль, начнется процесс выделения этой соли с одновременным изменением состава раствора, и его фигуративная точка будет двигаться вдоль DE по направлению к эвтонике. По достижении E из раствора будут одновременно выделяться две соли: AX и AY , состав же этого раствора до полного высыхания меняться не будет.

Если состав исходного раствора отвечает точке H , в процессе выпаривания фигуративная точка перемещается вдоль луча $H_2O - M'$. После достижения точки L из раствора кристаллизуется безводная соль AX до достижения состава эвтоникки E . Далее происходит одновременная кристаллизация AX и AY .

Пример реальной системы с образованием кристаллоидратов — система $Na_2WO_4 - Na_2CO_3 - H_2O$. Растворы этой системы получают в гидрометаллургии вольфрама при разложении шеепелитовых концентратов растворами соды в автоклавах. В растворах содержится избыточное количество соды, часть ее выкристаллизовывают путем охлаждения раствора до $0^\circ C$ [5].

Изотерма растворимости в системе $Na_2WO_4 - Na_2CO_3 - H_2O$ при $0^\circ C$ показана на рис. 9.7. При $0^\circ C$ существуют два устойчивых кристаллогидрата: $Na_2WO_4 \cdot 10H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, не вступающих в химическое взаимодействие и не образующих твердых растворов или

двойных солей, что позволяет выделить из раствора часть соды, оставив в осадок вольфрамат натрия.

В исходном растворе при $\sim 100^\circ C$ содержится $20 \text{ г}/100 \text{ г } H_2O$ Na_2WO_4 и $12 \text{ г}/100 \text{ г } H_2O$ Na_2CO_3 , что соответствует составу точки A на рис. 9.7, б. Определим степень кристаллизации соды при охлаждении раствора до $0^\circ C$.

При $0^\circ C$ раствор точки A пересыщен Na_2CO_3 и не насыщен Na_2WO_4 , поэтому концентрация Na_2WO_4 при охлаждении практически не меняется, а кристаллы $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ выпадают до остаточ-

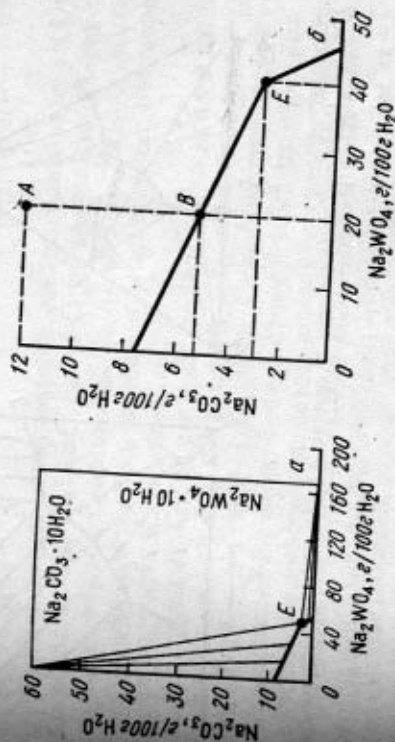


Рис. 9.7. Изотермы растворимости при $0^\circ C$ в системе $Na_2WO_4 - Na_2CO_3 - H_2O$ по методу Шрейнемаккера: а — общий вид изотермического разреза при $0^\circ C$; б — вид изотермы вблизи водного угла.

ного содержания в растворе Na_2CO_3 $5,5 \text{ г}/100 \text{ г } H_2O$ (точка B). Количество выкристаллизовавшейся соды на $100 \text{ г } H_2O$ составит $12 - 5,5 = 6,5 \text{ г}$, степень выделения $(12 - 5,5) \cdot 100 / 12 \approx 54 \%$.

Изотерма растворимости в системе $H_2O - AX - AY$ при образовании двойной (или комплексной) соли. I случай. Система с безводной двойной солью, растворяющейся в воде без разложения (конгруэнтно), т. е. устойчивой в растворах любых концентраций. Изотермические разрезы тройной системы для этого случая показаны на рис. 9.8.

Характерная особенность этой системы пересечение лучом двойной соли (прямой, соединяющей фигуративные точки воды и точки состава двойной соли) ветви ее растворимости. Лучом $H_2O - A_2XU$ диаграмма разделяется на две, каждая из которых подобна рассмотренной ранее системе двух солей и воды, не вступающих в химическое взаимодействие. В результате в системе имеются две эв-

Проследим процесс изотермического испарения ненасыщенного раствора соли A_2XY с фигуративной точкой F на диаграмме, построенной по методу Шрейнемаккера

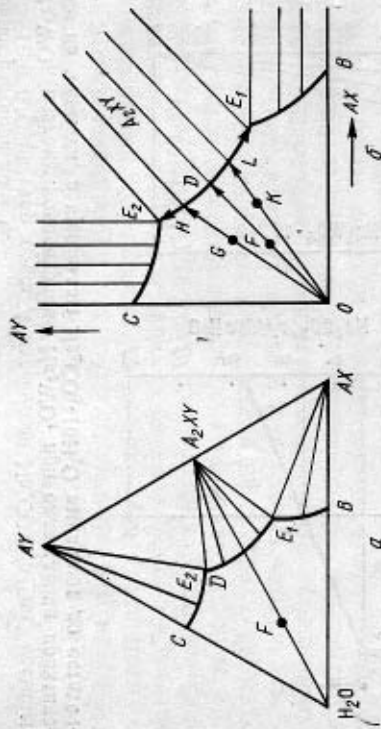


Рис. 9.8. Изотермы растворимости в системе $AX-AU-H_2O$ при образовании безводной конгруэнтно растворимой двойной соли A_2XY : a — на треугольнике Гиббса — Розебома; b — по методу Шрейнемаккера

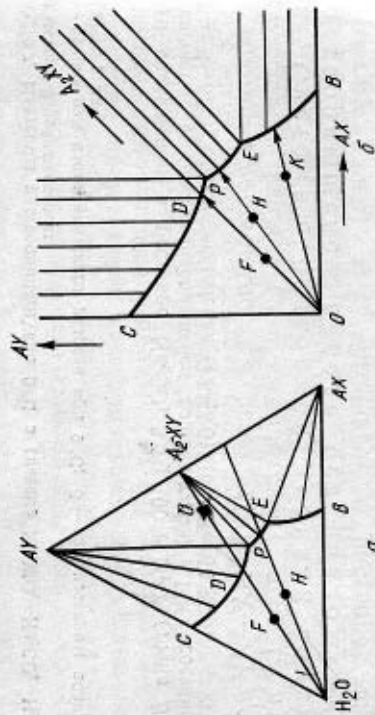


Рис. 9.9. Изотермы растворимости в системе $AX-AU-H_2O$ при образовании двойной безводной соли, растворяющейся в воде с разложением: a — на треугольнике Гиббса — Розебома; b — по методу Шрейнемаккера

са (рис. 9.8, б). При удалении воды состав раствора концентрируется до насыщения в точке D и далее по мере испарения из раствора кристаллизуется двойная соль A_2XY вплоть до полного испарения воды.

Изотермическое испарение исходного раствора с фигуративной точкой K приводит к насыщенному раствору, отвечающему по составу точке L , из которого при дальнейшем испарении выделяются кристаллы двойной соли A_2XY , а состав изменяется до эвтоникки E_1 ; затем идет одновременно кристаллизация AX и A_2XY вплоть до полного испарения воды. Аналогично при испарении воды из раствора, отвечающего точке G , эвтоникой будет точка E_2 .

Примером рассматриваемой системы может служить система $K_2SO_4 - Al_2(SO_4)_3 - H_2O$, в которой образуется двойная соль — квасцы $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, которые можно растворить в воде и упариванием раствора снова получить исходную соль.

Пслучай. Система с безводной двойной солью, растворяющейся с разложением (инконгруэнтно) (рис. 9.9). Отличительная особенность диаграммы этого типа состоит в том, что луч двойной соли не пересекает ветвь кривой ее растворимости, и диаграмму системы нельзя разделить на две, как в случае конгруэнтно растворимой двойной соли.

При растворении в воде двойной соли состав системы изменяется вдоль линии A_2XY-H_2O . При этом первоначально фигуративная точка попадает в трехфазную область $A_2XY-P-AU$ (точка O на рис. 9.9, а). Следовательно, при растворении соль частично разлагается с выделением кристаллов соли AU .

Проследим в этом случае по рис. 9.9, а и 9.9, б процесс изотермического испарения ненасыщенного раствора двойной соли состава точки F . При удалении воды состав раствора изменяется, достигая насыщения в точке D ; при дальнейшем испарении воды из раствора будут выпадать кристаллы AU (а не соли A_2XY), состав раствора будет изменяться по DP и попадет в точку P . В точке P начнется выделение двойной соли A_2XY , однако так как эта соль относительно богаче по содержанию соли AU , чем раствор, отвечающий точке P , то при ее кристаллизации находящаяся на дне ранее выкристаллизовавшаяся соль AU будет растворяться. Состав раствора при этом будет постоянным, отвечающим точке P (инвариантное равновесие). Однако точка P не является эвтонической, так как из раствора кристаллизуется только соль A_2XY , а соль AU растворяется. По мере удаления воды в твердой фазе будет оставаться

все меньше соли AU , и при полном обезвоживании мы получим двойную соль A_2XU .

Последним теперь фазовые превращения при испарении исходного раствора состава точки H , который отличается от отвечающего составу двойной соли. В этом случае в процессе испарения фигуративная точка попадает на ветвь PE насыщенных растворов и далее нач-

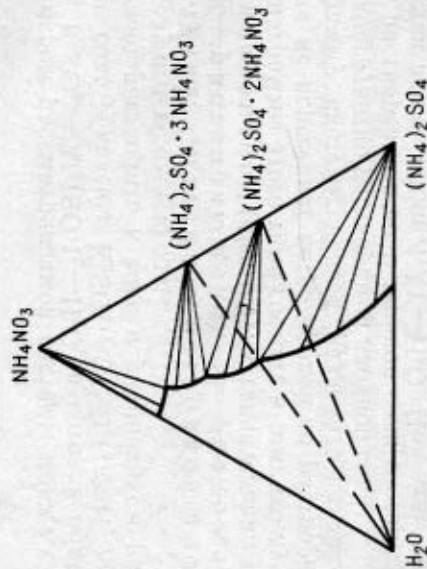


Рис. 9.10. Изотерма растворимости в системе $NH_4NO_3-(NH_4)_2SO_4-H_2O$ при $30^\circ C$ на треугольнике Гиббса—Розема

нется кристаллизация двойной соли, а состав раствора будет изменяться по PE до эвтонического раствора. При дальнейшем выпаривании фигуративная точка попадает в трехфазную область, где одновременно с A_2XU будет кристаллизоваться соль AX . После полного удаления воды получится смесь A_2XU и AX .

Следует заметить, что устойчивость двойных солей (как и кристаллогидратов) зависит в большой степени от температуры. Поэтому при изменении температуры кристаллизации или растворения процесс может перейти из конгруэнтного в инконгруэнтный, и наоборот, т. е. тип диаграммы растворимости двойной соли может меняться с температурой.

В качестве примера системы с инконгруэнтно растворяющимися двойными солями приведем систему $H_2O-NH_4NO_3-(NH_4)_2SO_4$, в которой образуются двойные со-

ли $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ и $(NH_4)_2SO_4 \cdot 3NH_4NO_3$. На рис. 9.10 приведена изотерма при $30^\circ C$. Ясно, что обе двойные соли распадаются при добавлении воды.

Другой пример — система $MgCl_2-KCl-H_2O$, в которой карналит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ — инконгруэнтно растворяющаяся соль; ее изотермический разрез при $25^\circ C$ показан на рис. 9.11 [6].

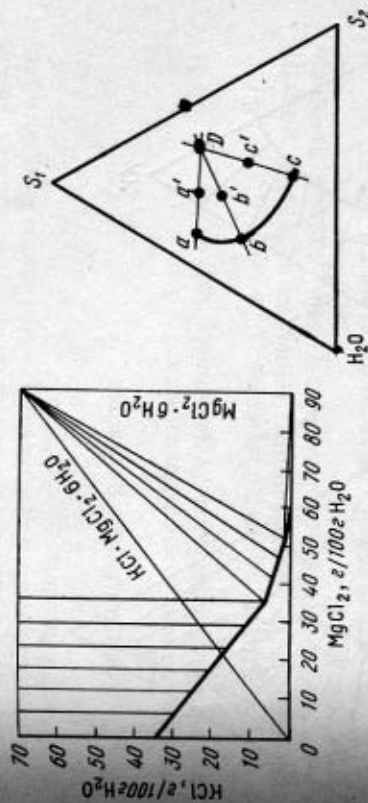


Рис. 9.11. Изотерма растворимости в системе $KCl-MgCl_2-H_2O$ при $25^\circ C$ по методу Шрейнемаккера

Рис. 9.12. Схема определения состава двойной соли по методу Шрейнемаккера

Определение состава двойной соли. Если двойную соль трудно полно отделить от маточного раствора, ее состав можно определить по методу остатков Шрейнемаккера. В этом случае анализируют несколько растворов (a, b, c), насыщенных по двойной соли D , а также пробы соответствующих донных фаз в смеси с маточным раствором a', b' и c' (рис. 9.12). Точки a', b' и c' должны лежать на прямых, соединяющих точки насыщенных растворов с точкой двойной соли D . Если двойная соль безводная, то найденная точка будет лежать на стороне S_1S_2 треугольника Гиббса; если же она содержит воду — внутри треугольника.

Изотерма растворимости в системе $AX-AU-H_2O$ при образовании твердых растворов (смешанных кристаллов) между двумя солями. При образовании в тройной системе с участием воды непрерывного ряда твердых растворов между солями выше нуля состоит из одной ветви. Для солей, не образующих гидраты, изотерма растворимости

имеет вид, показанный на рис. 9.13. Ветвь растворимости BD соединяет точки растворимости в воде индивидуальных солей. Кривая BD может быть и выпуклой, и вогнутой в зависимости от вида взаимодействия AX и AU при образовании твердых растворов.

Коноды направлены веерообразно, их продолжения не сходятся в одной точке. При изотермическом упари-

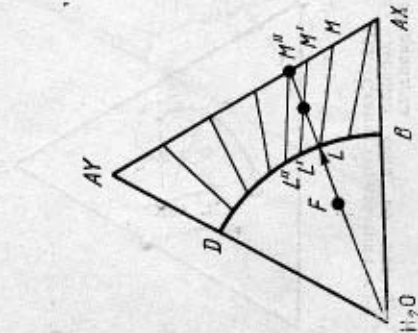


Рис. 9.13. Изотерма растворимости в системе $AX-AU-H_2O$ при образовании непрерывного ряда твердых растворов (смешанных кристаллов) между двумя солями

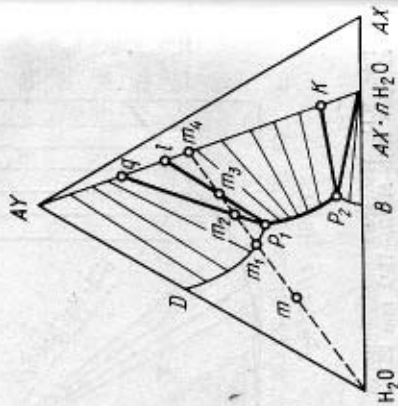


Рис. 9.14. Изотерма растворимости в системе $AX-AU-H_2O$ при образовании двух рядов твердых растворов

вании раствора состава точки F происходит его концентрирование вплоть до образования насыщенного по твердому раствору солей водного раствора точки L . По мере кристаллизации состав кристаллов и состав равновесного раствора будут изменяться (кристаллов от точки M до M'' , а раствора от L до L''). Для расчетов кристаллизации в этом случае необходимо пользоваться законом распределения Хлопина (см. § 8.5.).

На рис. 9.14 приведена изотерма более сложного случая, когда в системе образуется два ряда твердых растворов и одна из солей образует кристаллогидрат. При выпаривании насыщенного раствора состава точки m вначале при перемещении фигуративной точки от m_1 до m_2 выпадает один ряд смешанных кристаллов, причем

состав раствора изменяется от m_1 до P_1 . Далее при перемещении точки от m_2 до m_3 в трехфазной области происходит превращение смешанных кристаллов состава q в смешанные кристаллы состава l . При этом состав раствора остается постоянным. Когда точка системы достигает m_3 , при дальнейшем выпаривании состав растворов вновь начинает изменяться от P_1 к P_2 , а состав смешанных кристаллов — от l к K . При полном удалении несвязанной воды составу смешанных кристаллов отвечает точка m_4 .

§ 9.2. Пересыщенные растворы

Количественные характеристики и способы получения пересыщенных растворов

1. Абсолютное пересыщение α : $\alpha = C - C_n$, где C — концентрация растворенного вещества в данный момент; C_n — концентрация насыщенного при данной температуре раствора.
2. Относительное пересыщение β : $\beta = \alpha / C_n = (C - C_n) / C_n$; оно выражается в долях единицы или в процентах.
3. Степень (коэффициент) пересыщения γ : $\gamma = C / C_n = \beta + 1$.
4. Абсолютное переохлаждение θ : $\theta = t_n - t$, где t_n — температура, при которой раствор данной концентрации является насыщенным; t — фактическая температура раствора.
5. Относительное переохлаждение η : $\eta = (t_n - t) / t_n = \theta / t_n$; $\eta < 1$.
6. Степень (коэффициент) переохлаждения ϵ : $\epsilon = t_n / t$; $1/\epsilon = 1 - \eta$.

Последние три характеристики используют при изотермической кристаллизации.

Пересыщенные растворы можно получать охлаждением близкого к насыщенно раствора (способ применяют для веществ, растворимость которых с повышением температуры возрастает); выпариванием растворителя при атмосферном или пониженном давлении; использованием химической реакции, приводящей к образованию нового соединения, концентрация которого выше растворимости в данном растворе. Это распространенный способ осаждения из растворов малорастворимых соедине-

ний. Реже применяют способ высаливания — введение в раствор вещества, понижающего растворимость содержащегося в растворе соединения (например, добавление соединения, имеющего общий ион с растворенным веществом, или введение спирта, связывающего воду и вызывающего выделение соли).

Для оценки устойчивости пересыщенного раствора используют понятие *предельного пересыщения* (или предельной концентрации), при достижении которого начинается спонтанная кристаллизация.

На рис. 9.5 изображена диаграмма состояния растворов в форме зависимости концентрации от температуры. Поле диаграммы делится на три области: I — область ненасыщенных стабильных растворов (ниже кривой растворимости *ab*); II — область пересыщенных метастабильных растворов (между *ab* и кривой предельных концентраций *cd*); III — лабильная область (выше кривой *cd*).

Пересыщенные растворы метастабильной области твердот фазы, растворы с концентрацией, соответствующей лабильной области, не могут существовать, из них происходит спонтанная кристаллизация.

Влияние природы солей на устойчивость пересыщенных растворов

Понятие границы метастабильности играет большую роль в практике кристаллизации.

Предельная концентрация зависит от природы растворенного вещества и растворителя, температуры и, кроме того, от внешних условий — массы раствора, наличия примесей в нем, степени перемешивания, материала реактора и мешалки, продолжительности наблюдения и др.

В настоящее время отсутствуют количественные зависимости, сформулированные на основе теоретических представлений, позволяющие рассчитать устойчивость пересыщенных растворов различных соединений. Для

практического использования можно перечислить некоторые свойства соединений, которые влияют на устойчивость их пересыщенных растворов [4].

1. Произведение зарядов ионов, составляющих соль. Чем больше произведение зарядов, тем более устойчивый пересыщенный раствор образуется. Так, у солей NaCl и KCl с произведением зарядов, равным единице, предельная степень пересыщения растворов $\gamma_{\text{пред}}$ составляет 1,03—1,06, а у солей CdSO_4 , CaSO_4 , производственные заряды которых равно четырем, $\gamma_{\text{пред}} = 1,6$.

2. Растворимость *S* и температурный коэффициент растворимости *f*. С понижением *S* и увеличением *f* соли возрастает устойчивость пересыщенных растворов $\gamma_{\text{пред}}$:

	NaNO ₃	KCl	KNO ₃	KClO ₄
<i>S</i> , %	7,64	4,03	2,76	0,58
<i>f</i> , °C ⁻¹	0,0024	0,0031	0,014	0,15
$\gamma_{\text{пред}}$	1,064	1,09	1,36	1,41

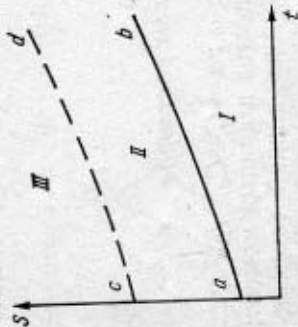
3. Степень гидратации ионов и склонность к образованию кристаллогидратов; как правило, соли, образующие в растворе сильно гидратированные ионы и кристаллизующиеся в виде кристаллогидратов, дают устойчивые пересыщенные растворы. Так, устойчивые пересыщенные растворы солей калия, анионы которых образуют диотропный ряд: $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{SO}_4^{2-}$, возрастают; $\gamma_{\text{пред}}$ составляет соответственно 1,029; 1,056; 1,098; 1,37.

4. Наличие полиморфных превращений у кристаллизующего соединения свидетельствует о вероятности образования устойчивых пересыщенных растворов. Так, различия в устойчивости пересыщенных растворов солей NaNO_3 ($\gamma_{\text{пред}} = 1,064$) и KNO_3 ($\gamma_{\text{пред}} = 1,36$) могут быть связаны с наличием двух полиморфных превращений у последней.

5. Тип кристаллической решетки. Устойчивые пересыщенные растворы дают, как правило, соединения, имеющие кристаллическую решетку с низкой симметрией (моноклинная, триклинная сингония) и, наоборот, легко кристаллизуются при малых пересыщениях соли с простой, например кубической решеткой.

Очевидно, что в ряде случаев имеет место наложение влияния нескольких факторов, например, к влиянию гидратации анионов при переходе от KCl к K_2SO_4 добавляется влияние произведения зарядов ионов или к влиянию

Рис. 9.15. Диаграмма состояния растворов



растворимости и температурного коэффициента растворимости солей NaNO_3 и KNO_3 добавляется влияние полиморфных превращений.

Зависимость растворимости от размера частиц

У частиц малых размеров (менее 1—2 мкм) проявляется зависимость растворимости от размера, подобная установленной Томсоном (Кельвином) зависимости давления насыщенного пара над жидкими каплями от размера капли:

$$\ln(p_r/p_\infty) = 2M\sigma/(RTp_r), \quad (9.2)$$

где p_r — давление насыщенного пара над каплей жидкости с радиусом r ; p_∞ — давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости; M — молекулярная масса; σ — поверхностное натяжение; ρ — плотность.

В применении к растворимости частиц эта зависимость носит название уравнения Оствальда:

$$\ln(S_r/S_\infty) = 2M\sigma/(RTp_r), \quad (9.3)$$

где S_r — растворимость частицы условным радиусом r ; S_∞ — растворимость частицы при $r \rightarrow \infty$ (табличные данные растворимости).

Следует иметь в виду приближенность формул (9.2) и (9.3), так как принимают, что поверхностное натяжение σ и плотность ρ не зависят от радиуса частицы, величина σ одинакова для всей частицы (фактически же разные грани кристалла имеют различные σ), а также не учитывают диссоциацию растворяющегося вещества.

С учетом поправки на диссоциацию уравнение Оствальда принимает вид:

$$\ln(S_r/S_\infty) = 2M\sigma/[RTp_r(1 - \alpha + n\alpha)], \quad (9.4)$$

где α — степень диссоциации в растворе; n — число ионов, образующихся при диссоциации.

Пример расчета влияния размера частиц на растворимость BaSO_4 и AgCl . Молекулярная масса, плотность и поверхностное натяжение BaSO_4 равны 233 г/моль, 4,5 г/см³ и 0,520 Н/м, а AgCl соответственно 143 г/моль, 5,56 г/см³ и 0,125 Н/м.

Подставляя приведенные значения в формулу Оствальда, получим для $t = 25^\circ\text{C}$ следующие зависимости (r в см):

$$\text{для } \text{BaSO}_4 \lg(S_r/S_\infty) = 9,4 \cdot 10^{-7}/r; \quad (9.5)$$

$$\text{для } \text{AgCl} \lg(S_r/S_\infty) = 1,15 \cdot 10^{-7}/r. \quad (9.6)$$

Анализ уравнений (9.5) и (9.6) показывает, что зависимость растворимости частицы от ее размера существенно проявляется для частиц менее 10^{-4} — 10^{-5} см (1—0,1 мкм).

Так, для BaSO_4 при $r = 10^{-6}$ см $S_r/S_\infty = 8,71$, т. е. растворимость частицы с $r = 10^{-6}$ см в ~9 раз превышает табличные данные для растворимости соли. При $r = 10^{-3}$ см $S_r/S_\infty = 1,242$, т. е. превышение на 24,2%, при $r = 10^{-4}$ см $S_r/S_\infty = 1,022$, т. е. превышение почти на 2,2%.

Для AgCl зависимость растворимости от размера частицы выражена в значительно меньшей степени: при радиусах частиц 10^{-6} и 10^{-4} см S_r/S_∞ равно 1,297; 1,026; 1,0026 соответственно; следовательно, превышение растворимости уменьшается с 29,7% для частиц с $r = 10^{-6}$ см до 0,26% для частиц с $r = 10^{-4}$ см.

Неодинаковое влияние размера частиц на растворимость отражается на диаграмме состояния пересыщенных растворов различием в ширине метастабильной области, которая для BaSO_4 значительно шире, что свидетельствует о большей устойчивости пересыщенных растворов BaSO_4 .

§ 9.3. Механизм и кинетика образования зародышей кристаллов

Прежде чем произойдет видимая кристаллизация соли из пересыщенного раствора, в нем должны образоваться зародыши новой фазы, способные к дальнейшему самопроизвольному росту.

Зародыши могут образоваться самопроизвольно, тогда говорят о гомогенном их образовании и гомогенной кристаллизации. На практике часто зародыши специально вводят в раствор, например в производстве глинозема в растворы алюмината натрия для выделения из них гидроокиси алюминия вводят частицы осажденной гидроксидной алюминия. В этом случае говорят о гетерогенном осаждении или кристаллизации. Центрами гетерогенной кристаллизации могут быть также посторонние твердые частицы или даже ионы. В реальном процессе кристаллизации гомогенное и гетерогенное образование зародышей может протекать параллельно, доля каждого зависит от условий кристаллизации.

Гомогенное образование зародышей

В настоящее время не существует единого мнения о том, что собой представляет зародыш твердой фазы, возникший в идеальном чистом растворе, т. е. растворе, в котором первоначально нет зародышей кристаллизующейся твердой фазы и нет твердых частиц других веществ. Наиболее вероятно, что это мельчайший кристалл, имеющий определенную свойственную данному соединению

структуру и достигший размеров, при которых он способен в существующих условиях к дальнейшему самопроизвольному росту [7].

Однако некоторые авторы считают возможным иной путь — образование аморфного зародыша таких размеров, при которых он способен к устойчивому существованию, а образование кристаллической структуры относятся к периоду роста зародыша.

Для ионных кристаллов можно представить образование зародыша путем последовательного присоединения ионов с получением цепочек $Me^{+}-X^{-}-Me^{+}-X^{-}-Me^{+}$... Образование цепочек наиболее вероятно, так как в этом случае каждый присоединяющийся ион будет испытывать наименьшее отталкивающее действие со стороны одноименных ионов, уже включенных в цепочку. Соединение таких цепочек приводит к образованию двумерных ионных плоскостей, а взаимное наложение плоскостей — к возникновению трехмерного кристалла. При достижении некоторого критического размера (когда скорость роста превышает скорость распада) такой зародыш становится устойчивым.

Имеются две количественные теории гомогенного образования зародышей, рассматривающие процесс в различных аспектах, но приводящие к одинаковым результатам; термодинамическая теория Гиббса — Фольмера [8, 10] и молекулярно-кинетическая теория Странского и Каишева [8—11].

По термодинамической теории Гиббса — Фольмера образование новой фазы (зародыша) сопровождается изменением энергии Гиббса системы, обусловленным появлением объема новой фазы и созданием поверхности раздела между фазами:

$$\Delta G = \Delta G_S - \Delta G_V + \Delta G_{\text{деф}} \quad (9.7)$$

где ΔG_S — изменение энергии Гиббса системы при возникновении поверхности раздела (величина положительная, так как на создание поверхности затрачивается работа); ΔG_V — изменение энергии Гиббса системы, обусловленное образованием объема твердой фазы (величина отрицательная, так как вследствие уменьшения подвижности молекул в твердом теле по сравнению с жидкостью энергия высвобождается); $\Delta G_{\text{деф}}$ — изменение энергии Гиббса за счет деформации системы при изменении объема в месте образования зародыша; для кристаллиза-

ции из водных растворов $\Delta G_{\text{деф}}$ — очень малая величина, которой допустимо пренебречь.

Зависимость $\Delta G = f(r)$, где r — линейный размер частицы новой фазы, показана на рис. 9.16.

При выводе этой зависимости для упрощения расчетов принято, что частицы имеют форму шара с радиусом r . В этом случае

$$\Delta G_S = 4\pi r^2 \sigma, \quad (9.8)$$

где $4\pi r^2$ — поверхность зародыша новой фазы; σ — удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение);

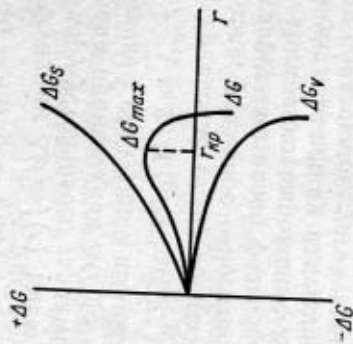


Рис. 9.16. Зависимость энергии Гиббса образования зародыша ΔG от его размера r

$\Delta G_V = (\mu_C - \mu_{C_H}) \Delta n$ (9.9), где μ_C — химический потенциал пересыщенного раствора концентрации C ; μ_{C_H} — химический потенциал твердой фазы, соответствующий насыщенному раствору концентрации C_H ; Δn — число молей образовавшейся новой фазы.

Так как $\mu_{C_i} = \mu^0 + RT \ln \gamma_i C_i$, то $\mu_C = \mu^0 + RT \ln \gamma_C C$; $\mu_{C_H} = \mu^0 + RT \ln \gamma_{C_H} C_H$, (9.10)

где μ^0 — стандартный химический потенциал; C_i — концентрация раствора; γ_i — коэффициент активности.

Отсюда $\mu_C - \mu_{C_H} = RT \ln \left[\frac{\gamma_C}{\gamma_{C_H}} \left(\frac{C}{C_H} \right) \right]$. (9.11)

Если C и C_H не слишком отличаются, то отношение $\gamma_C/\gamma_{C_H} \approx 1$; тогда

$$\mu_C - \mu_{C_H} = RT \ln (C/C_H). \quad (9.12)$$

Число молей новой фазы Δl можно выразить как отношение ее объема к мольному объему:

$$\Delta l = 4/3\pi r^3 (M/\rho) = 4/3\pi r^3 \rho/M. \quad (9.13)$$

Подставив значения (9.12) и (9.13) в (9.9), получаем:

$$\Delta G_V = 4/3\pi (\rho/M) r^3 RT \ln (C/C_n), \quad (9.14)$$

и общее изменение энергии Гиббса ΔG при образовании новой фазы можно описать выражением

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - 4/3\pi (\rho/M) r^3 RT \ln (C/C_n). \quad (9.15)$$

Функции $\Delta G = f(r)$ имеют максимум при r , равном размеру устойчивого зародыша $r_{крит}$. В точке максимума первая производная ΔG по r равна нулю, в результате получаем следующее выражение для $r_{крит}$:

$$r_{крит} = 2\sigma M / [\rho RT \ln (C/C_n)]. \quad (9.16)$$

Уравнение (9.16) представляет собой уравнение Оствальда, решенное относительно r — радиуса устойчивого зародыша новой фазы.

Подставив выражение для $r_{крит}$ в уравнение (9.15), получим величину изменения энергии Гиббса системы при образовании устойчивого зародыша ΔG_{max} :

$$\Delta G_{max} = 16/3 \pi \sigma^3 M^2 / [\rho^2 RT \ln (C/C_n)]^2. \quad (9.17)$$

Из уравнений (9.16) и (9.17) следует, что размер устойчивого зародыша и энергия, необходимая для его образования, определяются свойствами кристаллизуемого вещества (σ , M , ρ), а также внешними условиями — степенью пересыщения раствора и температурой. Энергия Гиббса зародыша возрастает с уменьшением пересыщения раствора; образование зародышей при отсутствии пересыщения раствора теоретически невозможно ($\Delta G_{max} = \infty$).

Устойчивый зародыш может содержать различное число молекул (от единиц до сотен), т. е. его размер может колебаться для простых неорганических молекул в пределах 10^{-8} — 10^{-6} см.

Согласно теории флуктуаций Фольмера, в системах, находящихся в равновесии, в отдельных участках возможны отклонения параметров от средних равновесных значений благодаря статистическому перераспределению энергии. В результате термодинамических флуктуаций в отдельных точках раствора создаются повышенные пересыщения раствора, т. е. благоприятные условия для об-

разования зародыша. Вероятность флуктуации ρ определяется величиной работы, необходимой для ее образования:

$$\rho = k_1 \exp \{-A/(RT)\}, \quad (9.18)$$

где k_1 — коэффициент пропорциональности; A — работа образования флуктуации.

Скорость образования зародыша J (т. е. число зародышей, образуемых в единицу времени в единице объема) пропорциональна вероятности его образования:

$$J = k_2 \rho = k \exp \{-\Delta G_{max}/(RT)\}, \quad (9.19)$$

где $k = k_1 k_2$ — коэффициент пропорциональности; ΔG_{max} — энергия образования устойчивого зародыша.

Подставив в уравнение (9.19) выражение ΔG_{max} из (9.17), получаем формулу

$$J = k \exp \left\{ -\frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3 M^2}{\rho^2 (RT)^2 [\ln (C/C_n)]^2} \right\}. \quad (9.20)$$

из которой следует, что скорость образования зародышей данной соли зависит от пересыщения раствора, температуры, поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Последнее может существенно уменьшаться или возрастать от присутствия в растворе незначительного количества примесей. Из формулы (9.20) следует, что скорость гомогенного образования зародышей с уменьшением пересыщения стремится к нулю.

Гетерогенное образование зародышей

Производственные растворы часто содержат механические примеси, которые могут служить центрами зародышеобразования и кристаллизации. В зависимости от размеров посторонних частиц и близости их кристаллической структуры структуре кристаллизуемой соли их присутствие в различной степени облегчает кристаллизацию. Наибольший эффект оказывает введение затравки кристаллизуемой соли в виде мельчайших частиц, являющихся готовыми устойчивыми центрами кристаллизации. При этом энергия Гиббса гетерогенного образования $\Delta G_{гет.обр} = 0$. В общем случае энергия Гиббса гомогенного образования зародыша всегда больше, чем $\Delta G_{гет.обр}$:

$$\Delta G_{гет.обр} = \Phi \Delta G_{max}, \quad (9.21)$$

где Φ — коэффициент, $\Phi < 1$.

Уменьшение ΔG связано со снижением поверхностной энергии на границе кристалл — раствор $\sigma_{кр-раств}$ вследствие дополнителного межфазного взаимодействия на границах пористой твердой примеси — раствор $\sigma_{тв-раств}$ и на границе пористой твердой частицы — кристалл $\sigma_{тв-кр}$.

В условиях равновесия $\sigma_{тв-раств} = \sigma_{тв-кр} + \sigma_{кр-раств} \times \cos \alpha$, где α — контактный угол между кристаллическим зародышем и пористой твердой поверхностью, соответствующий краевому углу смачивания жидкостью поверхности твердого тела; отсюда $\cos \alpha = (\sigma_{тв-раств} - \sigma_{тв-кр}) / \sigma_{кр-раств}$.

По Фольмеру коэффициент Φ в уравнении (9.21) выражается через $\cos \alpha$ формулой $\Phi = (2 + \cos \alpha) (1 - \cos \alpha)^2 / 4$; при $\alpha = 180^\circ$ $\Phi = 1$ и $\Delta G_{кр,обр} = \Delta G_{макс}$; при $0^\circ < \alpha < 180^\circ$ $0 < \Phi < 1$ и $\Delta G_{кр,обр} < \Delta G_{макс}$; при $\alpha = 0^\circ$ $\Phi = 0$ и $\Delta G_{кр,обр} = 0$.

§ 9.4. Рост кристаллов

Рост образовавшихся в растворе мельчайших кристаллов зародышей определяется, подобно любой гетерогенной реакции, сочетанием двух процессов: диффузией растворенных строительных частиц (молекул, ионов) к поверхности кристалла и введением их в структуру решетки кристалла.

Второй процесс также включает несколько стадий: адсорбцию частиц, миграцию адсорбированных частиц по поверхности кристалла и внедрение (встраивание) в кристаллическую решетку.

Скорость роста кристалла в зависимости от условий (пересыщения раствора, температуры, перемешивания, природы кристаллизующей соли) может определяться скоростью разных стадий.

В работах [11—13] освещается несколько теорий роста кристаллов. Ниже кратко рассмотрены термодинамическая теория адсорбционного слоя и дислокационная теория роста.

Согласно общим термодинамическим представлениям кристалл, находящийся в равновесии с раствором, должен иметь форму, совместимую с его симметрией и отвечающую минимуму поверхностной энергии: $\sum \sigma_i S_i = \min$ при $V = \text{const}$, где σ_i — поверхностное натяжение i -той грани; S_i — поверхность i -той грани; V — объем кристалла.

По Вульффу минимум поверхностной энергии кристалла достигается, когда грани кристалла удалены от центра его тяжести на расстояние, пропорциональное поверхностному натяжению граней, что отвечает условию $\sigma_i / h_i = \text{const}$, где h_i — расстояние i -той грани от центра тяжести кристалла. При соблюдении этого условия кристалл сохраняет геометрические очертания при росте.

Эти положения выполняются, однако, только в условиях равновесия растущего кристалла с раствором, т. е. при бесконечно медленном росте в растворе, близком к насыщенному. В реальных условиях, отличающихся от равновесных, кристалл не всегда геометрически подобен самому себе в процессе роста. Существует тенденция к максимальной быстроте завершения процесса, которая реализуется при максимально развитой поверхности кристалла; в результате возникают дендритные формы кристаллов или формы с преимущественным развитием одних граней, тогда как другие слабо выражены.

Теория адсорбционного слоя, предложенная Фольмером, исходит из представления о существовании слоя адсорбированных из раствора ионов или молекул на кристаллической грани. При адсорбции, которая является быстрым процессом, частицы теряют часть энергии, однако сохраняют подвижность и перемещаются по поверхности кристалла. В результате соударений при соответствующей ориентации частицы адсорбированного слоя образуют двумерный зародыш. Дальнейший рост грани после образования зародыша идет с большой скоростью, пока не закончится построение всей грани.

Таким образом, рост кристаллов происходит скачкообразно: для появления нового слоя необходимо образование на грани двумерного зародыша, происходящее с затратой энергии.

Энергия образования устойчивого двумерного зародыша, его критический размер и скорость образования описываются уравнениями, подобными соответствующим уравнениям для трехмерного зародыша новой фазы в пересыщенном растворе:

$$\Delta G_{макс} = a x^2 M / (4 \rho R T \ln (C / C_{уд})), \quad (9.22)$$

где $\Delta G_{макс}$ — энергия образования двумерного зародыша; x — энергия на единицу длины по границе зародыша; a — коэффициент формы зародыша.

Критический линейный размер зародыша $l_{кр}$

$$l_{кр} = \kappa M / [2\rho RT \ln(C/C_n)] \quad (9.23)$$

Линейная скорость роста кристалла

$$i_t = dl/dt = k \exp[-\Delta G_{max}/(RT)] \quad (9.24)$$

где k — коэффициент пропорциональности.

Из формулы (9.24) следует, что скорость роста кристалла, как и скорость гомогенного образования зароды-

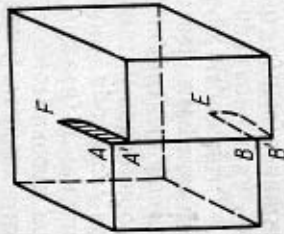


Рис. 9.17. Схема образования винтовой дислокации в кристалле

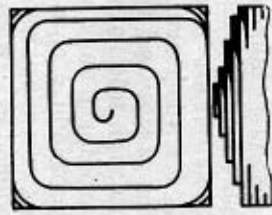


Рис. 9.18. Схема роста кристалла по винтовой дислокации

ша, связана с пересыщением раствора, так как $\Delta G_{max} = f[\ln(C/C_n)]$, и при $C/C_n = 1$ $i_t = 0$.

Практика кристаллизации показывает, что рост кристаллов со значительными скоростями происходит и при очень малых пересыщениях. Последнее объясняет современная *дислокационная теория роста кристаллов*.

Дислокационная теория исходит из несовершенства структуры реальных кристаллов, в частности из наличия винтовых дислокаций. Дислокация — чисто геометрическое нарушение в кристаллической решетке. Винтовая дислокация образуется, когда при росте кристалла вследствие напряжений возникает разрез $ABEF$ (рис. 9.17), вдоль которого кристаллический материал, расположенный справа от разреза, сдвинут вниз на один межатомный промежуток. На поверхности кристалла при этом образуется ступенька $AA'F$, начало которой у выхода на поверхность линии дислокации EF , а конец — на грани кристалла. Образование ступеньки $AA'F$ обеспечивает беззародышевый рост кристалла вследствие

непрерывного роста грани по спирали (рис. 9.18). При этом неизбежно закручивание ступеньки в спираль, так как по всей длине ступеньки должна сохраняться постоянная линейная скорость роста кристалла. Подобные спирали роста кристаллов хорошо видны под микроскопом.

§ 9.5. Кинетика массовой кристаллизации

При массовой кристаллизации образование зародышей и рост кристаллов происходят одновременно, процесс осложняется срастанием и разрушением кристаллов вследствие столкновений при перемешивании раствора.

В результате скорость массовой кристаллизации — сложная функция многих переменных.

Общий вид зависимости изменения концентрации раствора во времени при массовой кристаллизации показан на рис. 9.19.

Участок ab кривой 1 соответствует индукционному периоду кристаллизации, в течение которого концентрация раствора не изменяется. В этот период происходит зародышеобразование и рост зародышей до размеров, обеспечивающих видимую кристаллизацию. Величина участка ab зависит от многих рассмотренных ранее факторов, определяющих скорость зародышеобразования и устойчивость пересыщенных растворов. Индукционный период отчетливо выражен при малых пересыщениях, с ростом пересыщения он сужается или практически исчезает.

Предложен ряд эмпирических и полуэмпирических формул определения длительности индукционного периода, например формула Фольмера:

$$\ln(1/\tau_{инд}) = -b\sigma^3/\ln^2\gamma \quad (9.25)$$

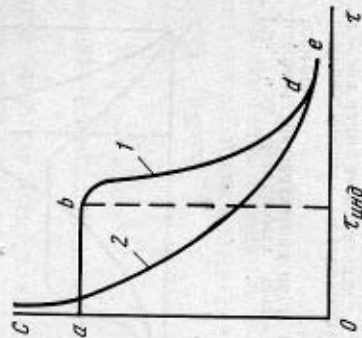


Рис. 9.19. Изменение концентрации раствора C во времени τ при массовой кристаллизации.

1 — с индукционным периодом; 2 — без выраженного индукционного периода

где σ — поверхностное натяжение; γ — степень пересыщения; b — константа.

Формула Фольмера является фактически преобразованным выражением (9.20) для скорости гомогенного образования зародышей при данных условиях. Практически ее можно использовать в расчете $\tau_{инд}$ при любом γ , если известны $\tau_{инд}$ при одном значении степени пересыщения для данного вещества при сохранении прочих равных условий.

При возрастании степени пересыщения до значений предельных концентраций $\tau_{инд} \rightarrow 0$, и зависимость концентрации раствора во времени при кристаллизации имеет вид кривой 2 на рис. 9.19.

В работах Е. В. Хамского [8] по кристаллизации титанилсульфата аммония $(NH_4)_2(TiO(SO_4)_2) \cdot 2H_2O$ из растворов, полученных при сульфат-аммонийном способе переработки лопаритовых концентратов, время индукционного периода в зависимости от степени пересыщения описывалось уравнением

$$\lg \tau_{инд} = K - B \lg \gamma, \quad (9.26)$$

где K и B — константы. На длительность индукционного периода большое влияние оказывают растворимые примеси. Это влияние связано с разными явлениями, такими, как адсорбция примесей на зародышах, изменение растворимости кристаллизующей соли вследствие образования комплексов или эффекта высаливания.

Основная кристаллизация соответствует участку bd кривой 1 на рис. 9.19. Функция $C=f(\tau)$ в этот период может иметь различный вид. На этом этапе происходит в основном рост ранее образовавшихся зародышей кристаллов, но возможно и новое зародышеобразование. Скорость кристаллизации изменяется во времени, про-

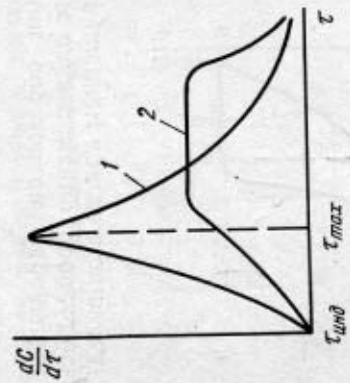


Рис. 9.20. Зависимость скорости массовой кристаллизации dC/dt от времени τ :
1 — при больших пересыщениях;
2 — при малых пересыщениях

ходя через максимум (рис. 9.20, кривая 1). В интервале времени от 0 до τ_{max} скорость кристаллизации увеличивается, несмотря на уменьшение пересыщения. Это объясняется быстрым возрастанием поверхности образующихся кристаллов в первый период. В зависимости от условий кристаллизации максимум на кривой изменения скорости во времени может быть более или менее выравненным; в некоторых случаях на кривой наблюдается площадка (кривая 2, рис. 9.20), соответствующая постоянству скорости кристаллизации.

Скорость массовой кристаллизации описывается уравнениями формальной кинетики химических реакций, при этом формальный порядок по концентрации кристаллизующегося соединения может быть первым, вторым и дробным.

Уравнение скорости кристаллизации, предложенное Фишером, имеет вид:

$$-dC/dt = K\alpha^n S/V, \quad (9.27)$$

где C — концентрация кристаллизующего вещества в растворе в данный момент; S — поверхность кристаллов; V — объем раствора; α — абсолютное пересыщение; K , n — постоянные.

При $V=1$ и $\alpha=C-C_n$ уравнение (9.27) имеет вид:

$$-dC/dt = K(C-C_n)^n S. \quad (9.28)$$

Постоянная n , соответствующая порядку химической реакции, зависит от природы соли, пересыщения, температуры, скорости перемешивания, наличия примесей и других факторов. Большей частью n равно 1 или 2. При кристаллизации с введением затравок чаще всего $n=2$. Малые пересыщения раствора и большие скорости перемешивания часто определяют протекание кристаллизации также по второму порядку, однако эта закономерность распространяется не на все соли. Скорость кристаллизации для разных солей и условий изменяется в широких пределах, величина постоянной K в уравнении (9.28) различается в десятки и сотни раз.

Перекристаллизация соответствует участку de на кривой рис. 9.19. Этот процесс — завершающий этап процесса кристаллизации, связанный со снятием остаточного пересыщения раствора и перекристаллизацией осадка.

Перекристаллизация происходит благодаря динамическому равновесию между жидкой и твердой фазами в течение всего времени, когда осадок находится в контакте с раствором. В результате перекристаллизации изменяется гранулометрический состав осадков, они становятся более крупными и однородными, так как мелкие частицы растворяются, а крупные растут. При наличии примесей вследствие перекристаллизации происходит гомогенизация распределения их по всему объему кристаллов в соответствии с величиной равновесного коэффициента распределения данной примеси.

Различают два вида перекристаллизации — остаточную и структурную. Первая происходит из-за различной растворимости крупных и мелких частиц и ведет к их укрупнению. Роль остаточной перекристаллизации велика для частиц малых размеров (менее 1 мкм). Вторая, структурная перекристаллизация связана с несовершенством поверхности кристаллов, наличием в ней дефектов и ведет к совершенствованию структуры кристаллов.

На процесс перекристаллизации большое влияние могут оказывать растворимые примеси, которые, адсорбируясь на поверхности кристаллов, могут полностью устранить перекристаллизацию или существенно ее затормозить.

§ 9.6. Использование кристаллизации для очистки солей от примесей и разделения близких по свойствам элементов

Растворение соли в чистом растворителе и повторная кристаллизация, называемые в практике перекристаллизацией соли, приводят к существенному снижению содержания неизоморфных примесей. Для глубокой очистки проводят несколько простых последовательных перекристаллизаций, например по схеме, изображенной на рис. 9.21, а. Однако при такой открытой схеме кристаллизации выход очищенных кристаллов невысокий. Поэтому чаще используют схему перекристаллизации с возвратом маточного раствора на предыдущие операции (рис. 9.21, б). Для достижения той же степени очистки от примесей, что и в первом случае, число ступеней кристаллизации приходится увеличивать, но при этом возрастает извлечение в очищенный продукт.

При разделении близких по свойствам элементов методом кристаллизации приходится иметь дело, как правило, с кристаллизацией изоморфных солей. При этом значения коэффициентов разделения λ [коэффициенты кристаллизации в уравнениях (8.59) и (8.60)] часто близки к единице, поэтому требуется проведение многоступенчатой дробной кристаллизации для достижения нужной степени разделения.

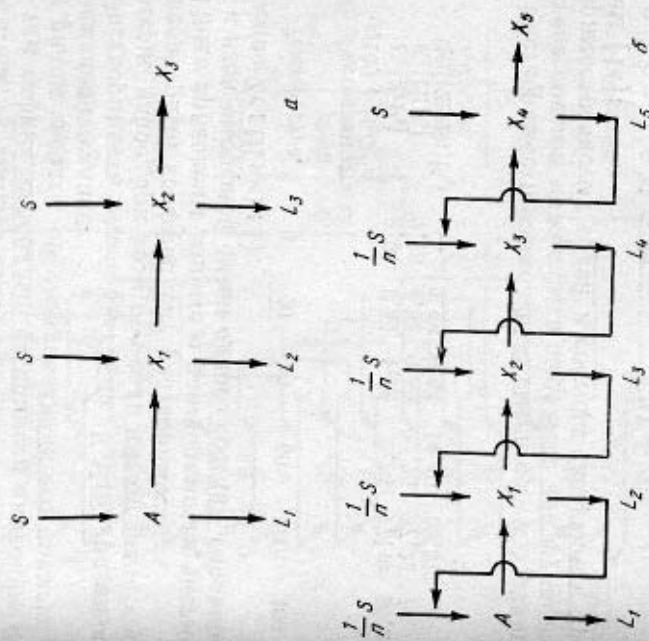


Рис. 9.21. Схема очистки соли А от примесей путем нескольких простых перекристаллизаций (а) и кристаллизации с возвратом маточного раствора (б):
S — растворитель; L — маточный раствор; X — кристаллы

Различают две схемы осуществления дробной кристаллизации солей. Первую, подобную приведенной на рис. 9.21, б, применяют для разделения двух компонентов. Вторую, значительно более сложную дробную схему применяют для разделения на отдельные фракции многокомпонентных смесей. Рассмотрим обе схемы на конкретных примерах.

Разделение Zr и Hf дробной кристаллизацией K_2ZrF_6 и K_2HfF_6

Получаемый в производстве из природного сырья фторцирконат калия всегда содержит примесь 1,5—2,5 % Hf, входящего изоморфно в решетку фторцирконата. Необходимо проводить количественное разделение циркония и гафния, так как цирконий, применяемый в атомной энергетике, не должен содержать более 0,01 % Hf; вместе с тем гафний, свободный от примеси циркония, обладает рядом свойств, обуславливающих его применение в современной технике.

Растворимость солей K_2ZrF_6 и K_2HfF_6 различается примерно вдвое, при этом обе соли имеют значительный температурный коэффициент растворимости.

Ниже приведены данные о растворимости чистых солей и их изоморфной смеси одного состава (мольное отношение $Zr : Hf = 1 : 1$):

Температура, °C	0	20	40	60	80	100
Растворимость г/100 г H_2O :						
$K_2[ZrF_6]$	0,94	1,82	4,22	9,34	17,40	36,2
$K_2[HfF_6]$	2,25	4,31	9,59	20,75	37,23	74,1
$K_2[(Zr, Hf)F_6]$	—	2,98	6,64	14,49	26,51	—

Растворимость изоморфной смеси солей S зависит от состава смеси и может быть выражена как функция растворимости чистых солей и состава следующим уравнением [14]:

$$S = S_{K_2HfF_6} \cdot B / (1 + B) + S_{K_2ZrF_6} / (1 + B), \quad (9.29)$$

где B — состав твердой фазы, г K_2HfF_6 /г K_2ZrF_6 .

Состав твердой фазы можно выразить через состав насыщенного раствора, находящегося в равновесии с твердой фазой, с помощью коэффициента разделения (кристаллизации) λ :

$$S = S_{K_2HfF_6} \cdot \lambda b / (1 + \lambda b) + S_{K_2ZrF_6} / (1 + \lambda b), \quad (9.30)$$

где b — состав маточного раствора, г K_2HfF_6 /г K_2ZrF_6 , $\lambda = B/b$ — коэффициент разделения.

По данным О. И. Егерова [14], значения коэффициента разделения практически не зависят от состава твер-

дой фазы. При 20 °C $\lambda = 0,43$, его зависимость от температуры выражается уравнением

$$\lambda = 0,833 \cdot 10^{-3} T + 0,175. \quad (9.31)$$

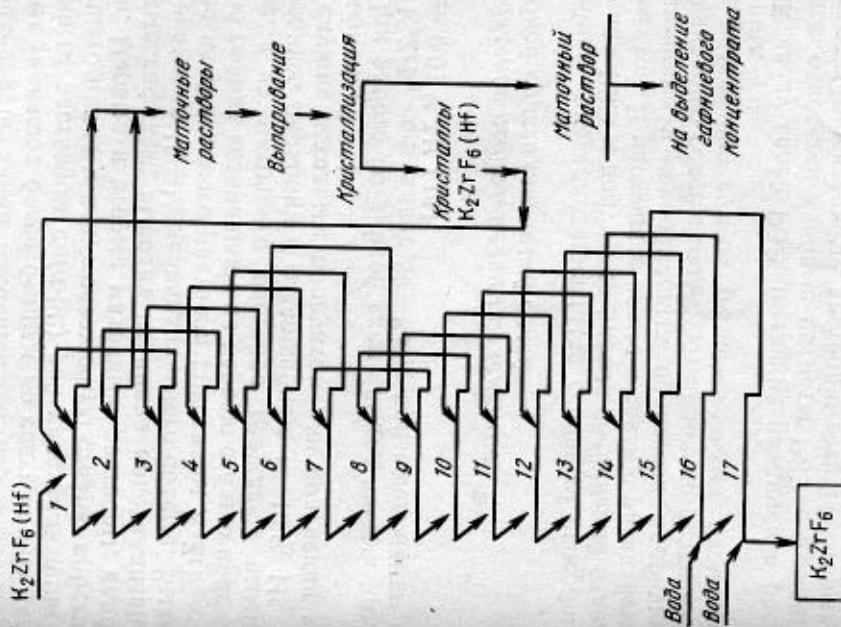


Рис. 9.22. Схема отделения гафния от циркония дробной кристаллизацией комплексных фторидов

Принципиальная схема отделения гафния от циркония дробной кристаллизацией K_2ZrF_6 показана на рис. 9.22.

Кристаллы K_2ZrF_6 растворяют при 90 °C, причем каждую n -ую фракцию кристаллов (кроме двух последних) растворяют в маточном растворе $(n+2)$ -ой

кристаллизации. Две последние чистые фракции растворяют в воде. При растворении отношение $T:Ж=1:7$, что соответствует растворимости исходной соли. Растворы охлаждаются до $17-18^{\circ}C$. После отстаивания выделенных кристаллов маточный раствор сливают, кристаллы заливают более бедным по содержанию гафния маточным раствором с $(n+2)$ -ой кристаллизации предыдущего цикла и ведут следующую стадию кристаллизации. Первые и вторые маточные растворы, наиболее богатые гафнием, выводят из цикла кристаллизации и упаривают до $1/5-1/6$ первоначального объема. Выделившиеся из упаренного раствора кристаллы K_2ZrF_6 с примесью гафния возвращают на первую стадию кристаллизации, а из маточного раствора осаждают аммиаком гидроокись циркония с содержанием $6-10\%$ Hf, которая служит исходным продуктом для получения чистого гафния.

При работе по данной схеме выход чистых кристаллов K_2ZrF_6 составляет $80-85\%$ при содержании в них менее $0,01\%$ Hf [15].

Разделение редкоземельных элементов дробной кристаллизацией солей

Дробная кристаллизация была основным способом разделения РЗЭ и получения чистых соединений отдельных элементов. В настоящее время в связи с развитием экстракционных и ионообменных процессов дробную кристаллизацию солей используют довольно редко и только для разделения суммы редкоземельных элементов на группы.

К числу солей РЗЭ, имеющих различия в растворимости, относятся двойные нитраты РЗЭ и аммония или магния. Относительные растворимости некоторых двойных нитратов типа $Ln(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$ следующие (растворимость соли лантана принята за единицу): Се 1,5; Рг 1,7; Nd 2,2; Sm 4,5.

Дробную кристаллизацию ведут по схеме, показанной на рис. 9.23. Из исходного раствора после выпаривания и кристаллизации (при охлаждении) получают кристаллы и маточный раствор, который отделяют декантацией. Кристаллы растворяют в свежем растворителе, раствор выпаривают и кристаллизуют. Маточный раствор после первой кристаллизации подвергают пов-

торному выпариванию и кристаллизации. Затем маточный раствор второй кристаллизации объединяют с кристаллами после второго выпаривания исходного раство-

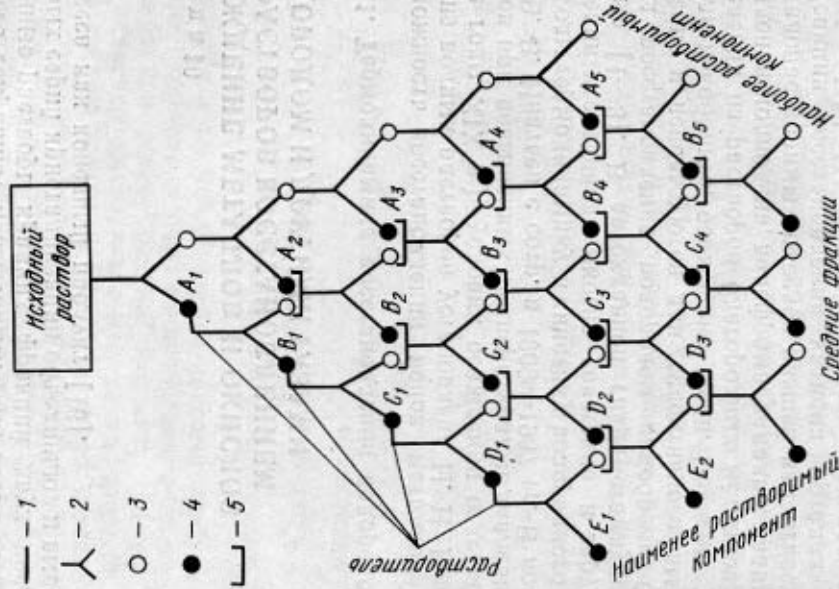


Рис. 9.23. Схема дробной кристаллизации для разделения многокомпонентной смеси на несколько фракций: 1 — растворение в воде; 2 — выпаривание до выпадения кристаллов; 3 — маточный раствор; 4 — кристаллы; 5 — объединение

ра. В результате получают три фракции, каждую из которых далее кристаллизуют подобным же путем, причем маточные растворы и кристаллы от смежных кристаллизаций объединяют.

С каждой новой операцией число фракций в ряду (серии) кристаллизаций увеличивается. Когда в серии достигается избранное число фракций (обычно от 5 до 20), его сохраняют неизменным. Для этого осадки или маточные растворы крайних фракций двух последовательных серий кристаллизации объединяют и выводят из процесса как конечный продукт [16].

Глава 10

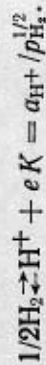
ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И ОКИСЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ВОДОРОДОМ И ДРУГИМИ ГАЗАМИ

§ 10.1. Термодинамика восстановления водородом

Возможность восстановления ионов металлов водородом из водных растворов установлена Н. Н. Бекетовым (60-е годы XIX в.), условия осаждения отдельных металлов при повышенных температурах и давлениях изучал В. В. Ипатьев с соотр. в 1909—1937 гг. В последние годы термодинамику и кинетику водородного восстановления исследовали многие советские и зарубежные ученые [1—3]. В автоклавной гидротермальной промышленности восстановления водородом приобрели большое значение и используются для селективного выделения никеля и кобальта, осаждения меди. Изучены условия выделения из растворов благородных металлов, рения; осаждения молибдена, вольфрама, ванадия, урана в форме малорастворимых оксидов низшей валентности.

Реакция восстановления катиона металла $Me^{z+} + \frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons Me + zH^+$ может протекать в случае, если потенциал водорода меньше, чем электродный потенциал металла: $\varphi_H < \varphi_{Me}$. В момент равновесия $\varphi_H = \varphi_{Me}$, и реакция осаждения прекращается.

Для реакции



Отсюда равновесный потенциал водорода

$$\varphi_H = (2,3RT/F) \lg(a_{H^+} / p_{H_2}^{1/2}). \text{ Поскольку } \varphi_H = 0,$$

$$\varphi_H = -(2,3RT/F)(pH + 1/2 \lg p_{H_2}) \quad (10.1)$$

(в этом и последующих уравнениях p_{H_2} приведено в атмосферах).

Таким образом, уменьшить значение потенциала водорода можно повышением pH или увеличением давления водорода. Более эффективно изменение pH. Так, из приведенного уравнения (10.1) следует, что изменение pH на единицу эквивалентно изменению давления водорода в 100 раз. Вместе с тем необходимо поддерживать и определенное повышенное давление водорода для обеспечения более высокой концентрации его в водном растворе.

Для металлического электрода

$$\varphi_{Me} = \varphi_{Me^{z+}/Me} + [2,3RT/(zF)] \lg a_{Me^{z+}} \quad (10.2)$$

При равновесии

$$\varphi_{Me^{z+}/Me} + \frac{2,3RT}{zF} \lg a_{Me^{z+}} = -\frac{2,3RT}{F} \times \times (pH + 1/2 \lg p_{H_2}),$$

откуда

$$\lg a_{Me^{z+}} = -z pH - z/2 \lg p_{H_2} - \frac{\varphi_{Me^{z+}/Me}}{2,3RT} \quad (10.3)$$

По формуле (10.3) можно рассчитать минимальную (равновесную) активность металла в конце процесса восстановления в зависимости от pH при данном давлении водорода. Эта зависимость при $p_{H_2} = 0,1$ МПа приведена на рис. 10.1 [4].

В сильно кислых средах можно полно осадить из растворов лишь такие электроположительные металлы, как Cu, Au, Ag. В результате восстановления металла образуется кислота:



Поэтому для полного выделения металлов со значеными потенциалами лишь немного более положительными по сравнению с водородным потенциалом необходимо поддерживать определенную величину pH, нейтральную регенерируемую кислоту щелочью.

На рис. 10.2 приведена зависимость потенциала водородного электрода от величины pH при давлениях водо-

рода 0,1 (1), 10 (2) и 100 (3) МПа, а также потенциалов некоторых двухвалентных металлов от концентраций их сульфатов [3]. При расчете потенциалов учтены значения коэффициентов активности соответствующих сульфатов (см. табл. 1.2). Восстановление металла из раствора возможно во всех случаях, когда линия $\varphi_{Me} = f([Me^{2+}])$ лежит выше линии $\varphi_n = f(pH)$ (см. рис.

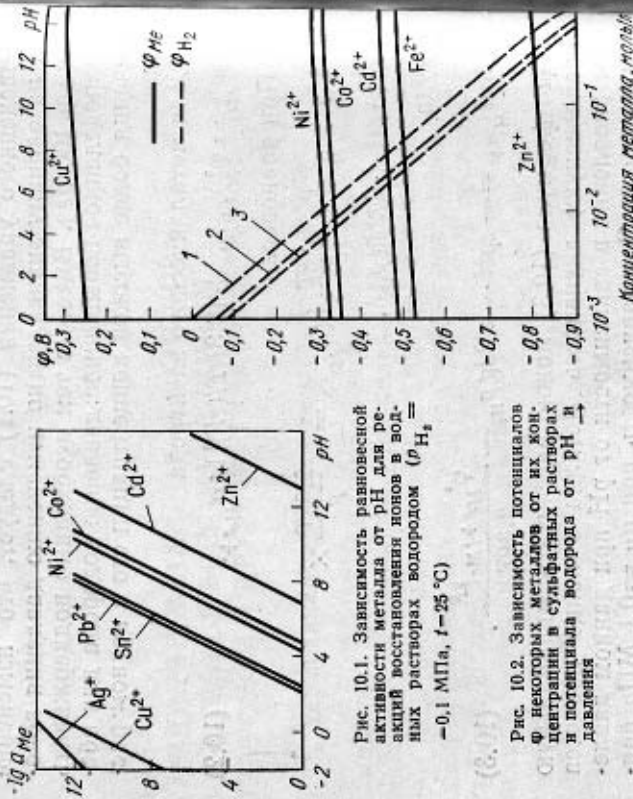


Рис. 10.1. Зависимость равновесной активности металла от pH для реакций восстановления ионов в водных растворах водородом ($p_{H_2} = 0,1$ МПа, $t = 25^\circ C$)

Рис. 10.2. Зависимость потенциалов φ некоторых металлов от их концентрации в сульфатных растворах и потенциала водорода от pH и давления

10.2). Можно видеть, что наиболее важным фактором, определяющим относительное положение φ_{Me} и φ_n , является pH раствора. С увеличением давления водорода понижается положение линии φ_n , что несколько снижает предельные значения pH, при которых возможно выделение металлов.

Из рис. 10.1 и 10.2 следует, что тяжелые металлы (Pb, Sn, Ni, Co, Cd, Fe) можно полно осадить из растворов при $pH = 4 \div 10$. Однако это практически неосуществимо вследствие выделения гидроксидов металлов при высоких значениях pH. Это затруднение устраняется в случае таких металлов, как Cu, Ni, Co, Cd, образующих прочные аммиачные комплексы (см. табл. 8.1). Поэтому их можно выделять из аммиачных растворов.

В присутствии NH_3 — сильного комплексующего лиганда — концентрация свободных ионов Me^{2+} в растворе снижается, и в соответствии с уравнением (10.2) потенциал металла становится более электроотрицательным. Однако восстановление водородом возможно, если потенциал металла выше, чем потенциал водорода в аммиачном растворе.

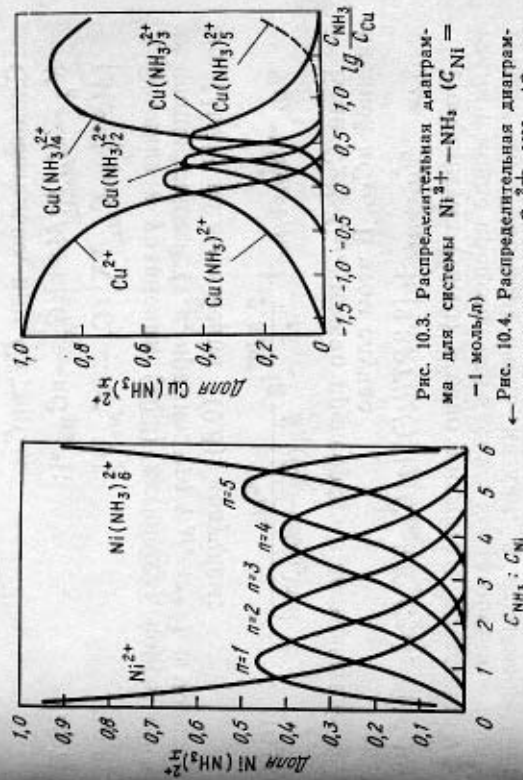


Рис. 10.3. Распределительная диаграмма для системы $Ni^{2+} - NH_3$ ($C_{Ni} = 0,01$ моль/л)

Рис. 10.4. Распределительная диаграмма для системы $Cu^{2+} - NH_3$ ($C_{Cu} = 0,01$ моль/л)

Концентрацию свободных ионов $[Me^{2+}]$ в случае образования комплексов можно определить, используя уравнения (8.37) — (8.39). Следует учитывать, что по мере выделения металла из раствора непрерывно изменяется отношение между общими концентрациями лиганда C_X и металла C_{Me} . Соответственно изменяется соотношение между различными комплексами в растворе, как это показано, например, для аммиачных растворов никеля и меди (рис. 10.3 и 10.4). При большом избытке комплексующего лиганда можно принять, что в растворе присутствует только комплексный ион с максимальным координационным числом n [например, $Ni(NH_3)_6^{2+}$]. Общая константа устойчивости иона

$$K_n = \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n = \frac{[MeX_n^{2+}]}{[Me^{2+}][X]^n} \quad (10.5)$$

Поскольку при большом значении K_n и избытке лиганда X концентрация свободного иона $[Me^{z+}]$ очень мала, можно принять без большой погрешности $C_{Me} = [MeX_n^{z+}]$. В этом случае легко определить $[X]$:

$$C_X = [X] + n [Me_n^{z+}] = [X] + n C_{Me} \quad (10.6)$$

$$[X] = C_X - n C_{Me}$$

Следовательно, при $C_X \gg n C_{Me}$

$$K_n = C_{Me} / ([Me^{z+}] (C_X - n C_{Me})^n); \quad (10.7)$$

$$[Me^{z+}] = C_{Me} / [K_n (C_X - n C_{Me})^n]. \quad (10.8)$$

Заменив в уравнении (10.2) активность ионов Me^{z+} их концентрацией (т.е. приняв, что $\gamma_{Me^{z+}} = 1$) и подставив $[Me^{z+}]$ из выражения (10.8), получаем:

$$\Phi_{Me} = \Phi_{Me^{z+}/Me} + \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{C_{Me}}{K_n (C_X - n C_{Me})^n}. \quad (10.9)$$

Если $C_X \gg C_{Me}$, можно пренебречь в знаменателе величиной $n C_{Me}$. В этом случае

$$\Phi_{Me} = \Phi_{Me^{z+}/Me} + [2,3RT/(zF)] \lg [C_{Me}/(K_n C_X^n)]. \quad (10.10)$$

По формуле (10.10) можно рассчитать потенциал металла в конце процесса осаждения, когда общая концентрация его в растворе очень низкая, а отношение $C_X : C_{Me}$ — большая величина, или когда концентрация металла в исходном растворе значительно меньше концентрации комплексующего лиганда.

Как указано выше, такие металлы, как никель и кобальт, осаждаются восстановлением водородом из аммиачных растворов.

Зависимость потенциалов никеля и кобальта от концентрации аммиака характеризуют следующие данные ($C_{Me} = 1$ моль/1000 г H_2O , $t = 25^\circ C$) [5]:

$C_{NH_3} : C_{Me}$	0	0,5	1,5	5,0
Φ_{Ni} , В	-0,241	-0,248	-0,269	-0,46
Φ_{Co} , В	-0,267	-0,275	-0,293	-0,419

По мере увеличения отношения общих молярных концентраций NH_3 и металла потенциалы металлов уменьшаются, но сдвиги потенциалов неодинаковы для разных металлов, что обусловлено различием констант

устойчивости их аммиачных комплексов. При низком отношении $C_{NH_3} : C_{Me}$ потенциал никеля выше потенциала кобальта, тогда как при $C_{NH_3} : C_{Me} = 5:1$ соотношения потенциалов обратное. Различия в сдвигах потенциалов никеля и кобальта в аммиачных растворах используются для селективного осаждения никеля и кобальта. При восстановлении водородом из аммиачных растворов нахо-

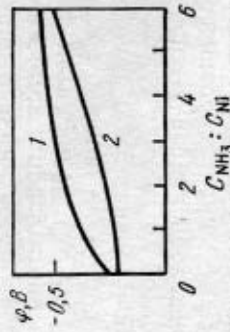


Рис. 10.5. Изменение потенциала водорода (1) и никеля (2) в системе $Ni^{2+}-NH_3$

дят оптимальный состав исходного раствора (молярное отношение $C_{NH_3} : C_{Me}$, pH раствора) и давление водорода.

На рис. 10.5 приведена кривая изменения потенциала никеля в системе $Ni^{2+}-NH_3$ в зависимости от отношения концентраций $C_{NH_3} : C_{Ni}$ и кривая потенциала водорода. Наибольшее различие значений потенциалов водорода и никеля (что соответствует максимальной движущей силе процесса) наблюдается при отношении $C_{NH_3} : C_{Ni} = 2:2,5$. Это соотношение поддерживают на практике при выделении никеля из производственных растворов.

§ 10.2. Механизм и кинетика восстановления водородом

Из рассмотренных в § 10.1 термодинамических данных следует, что такие металлы, как Cu, Ni, Co, Cd, могут быть осаждены восстановлением водородом из растворов при $25^\circ C$ и давлении водорода 0,1 МПа. Однако практически в этих условиях осаждение невозможно, что определяется кинетикой процесса.

Восстановление металлов водородом включает в качестве первой стадии образование зародыша твердой фазы. Общая теория гомогенного и гетерогенного образования зародышей и роста кристаллов рассмотрена в гл. 9. При выделении металлов восстановлением водородом

известны случаи гомогенного зародышеобразования (на пример, при восстановлении Cu^{2+} из кислот растворов), о чем свидетельствует независимость скорости процесса от количества зародышей твердой фазы. Однако большей частью гомогенное образование зародыша не реализуется вследствие энергетических затруднений, связанных с большой величиной энергии диссоциации молекул водорода, равной 425 кДж/моль. Энергия активации реакций восстановления водородом существенно снижается в присутствии твердых катализаторов, например металлов Ni, Co, Fe, Pd, Pt, коллоидного графита, а также оксидов меди, цинка, хрома. В этих случаях происходит гетерогенное зародышеобразование и скорость процесса зависит от поверхности твердой фазы. Иногда в первый период происходит медленное, гомогенное зародышеобразование, затем скорость выделения быстро растет вследствие выделения металла на возникших зародышах твердой фазы — процесс в этом случае автокаталитический.

Механизм и количественные зависимости реакций восстановления водородом рассмотрены ниже на примере процессов осаждения меди, никеля и кобальта.

Осаждение меди

Из рис. 10.1 следует, что медь можно выделить восстановлением водородом и из кислот, и из щелочных растворов.

В кислотных растворах ионы Cu^{2+} быстро реагируют с растворенным водородом, поэтому нет надобности вводить катализатор или затравку. Скорость осаждения не зависит от поверхности твердой фазы, суспендированной в растворе.

Вероятные стадии протекания восстановления сульфата меди в сернокислом растворе (по Хальперну и Макгрегору) [6]:



Согласно этой схеме, медь выделяется в результате диспропорционирования ионов Cu^+ по реакции (10.13),

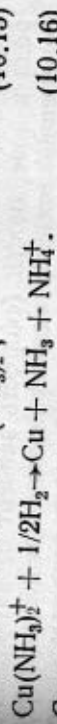
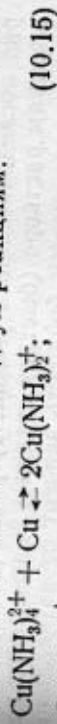
которая протекает быстро. Скорость процесса определяется стадиями (10.11) и (10.12).

Кинетика восстановления описывается уравнением $-d[\text{Cu}^{2+}]/dt = K_1 p_{\text{H}_2} [\text{Cu}^{2+}]^2 / \{[\text{Cu}^{2+}] + (K_2/K_3) [\text{H}^+]\}$.

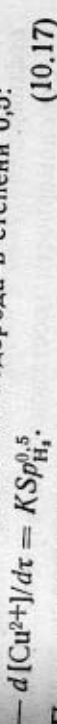
Добавки сульфата натрия сдвигают равновесие реакции в сторону восстановления. Это, по всей вероятности, объясняется связыванием ионов водорода в слабодиссоциированные ионы HSO_4^- . (10.14)

При осаждении меди из аммиачных растворов скорость процесса возрастает с увеличением количества суспендированной меди. Вместе с тем образование новых зародышей происходит непрерывно в ходе осаждения. Следовательно, имеют место как гетерогенный, так и гомогенный механизм зародышеобразования.

По данным С. И. Соболя и В. И. Спиридоновой [7], при интенсивном перемешивании раствора скорость процесса определяется химической кинетикой, восстановление ионов меди протекает по двум реакциям:



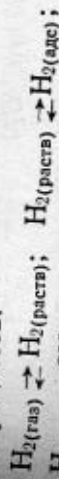
Скорость реакции (10.16) не зависит от концентрации ионов $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ (псевдонулевой порядок по концентрации) и пропорциональна общей поверхности осаждаемой меди S и давлению водорода в степени 0,5:



Половинный порядок по давлению водорода объясняется тем, что в кинетически определяющей стадии принимает участие адсорбированный водород в атомарном состоянии:



Поверхностная концентрация атомарного водорода определяется равновесием последовательно протекающих процессов:



и, следовательно, $[\text{H}]_{\text{адс}} = \sqrt{K[\text{H}_2]_{\text{адс}}} \sim \sqrt{p_{\text{H}_2}}$.

Полное выделение никеля и кобальта возможно при $pH > 4$ (рис. 10.1). Поэтому осаждение этих металлов ведут из растворов, содержащих аммиачные комплексы. Вследствие медленности гомогенного зародышеобразования в раствор необходимо вводить затравку — порошок металлического никеля. Процесс имеет автокаталитический характер: выделяющийся металл ускоряет дальнейшее развитие реакции. Гетерогенный характер процесса подтверждается линейной зависимостью между константой скорости восстановления и количеством затравки никелевого порошка. Наиболее легко восстанавливаются комплексы $Ni(NH_3)_2^{2+}$ и $Co(NH_3)_2^{2+}$, так как максимальные скорости осаждения наблюдаются при отношении $C_{Ni} : C_{Me} = 2 : 1$. Этому соответствует наибольшая разность потенциалов водорода и никеля (см. рис. 10.5).

Восстановление никеля и кобальта протекает через ряд последовательных стадий: 1) растворение водорода в водном растворе (быстрая стадия); 2) транспорт водорода к поверхности (скорость зависит от интенсивности перемешивания); 3) активированная адсорбция водорода на поверхности металла (быстрая стадия); 4) реакция восстановления сорбированных комплексных ионов металла водородом на поверхности (медленная стадия); 5) отвод продуктов реакции в объем раствора (быстрая стадия).

Закономерности восстановления изучены Г. Н. Доброхотовым и Н. И. Онучкиной на примере восстановления никеля [8] при 150—250 °С и давлении водорода 0,1—3,5 МПа.

При интенсивном перемешивании ($Re = 18000 \div 26000$), когда исключено внешнедиффузионное торможение, скорость восстановления описывается уравнением первого порядка по концентрации никеля (при постоянном давлении водорода): $C_\tau = C_0 \exp(-K'\tau)$,

$$\text{или } K'\tau = 2,303 \lg(C_0/C_\tau), \quad (10.18)$$

где K' — частная константа скорости реакции; τ — продолжительность восстановления; C_0 — начальная концентрация никеля; C_τ — концентрация ко времени τ .

Порядок по водороду равен 0,5, т. е. адсорбированный водород реагирует в атомарной форме:



Г. Н. Доброхотов получил следующее общее уравнение скорости восстановления никеля в кинетической области, включающее и зависимость скорости от температуры:

$$-dC_{Ni}/dt = KSC_{Ni^{2+}}^{0,5} \exp[-E/(RT)], \quad (10.19)$$

где K — абсолютная константа скорости реакции, $ч^{-1} \times \times ат^{-0,5} \cdot м^{-2}$; S — поверхность, $м^2$; E — энергия активации, $E = 74$ кДж/моль.

Интегрирование уравнения при постоянных температуре, поверхности и давлении водорода дает:

$$\tau = [10^{3871/T} / (KpH_2^{0,5})] \ln(C_0/C_\tau). \quad (10.20)$$

Константу скорости K можно определить, сочетая уравнения (10.18) и (10.20):

$$K = K' 10^{3871/T} (pH_2^{0,5} S). \quad (10.21)$$

По экспериментальным значениям частной константы K' , полученным при различных температурах и давлениях водорода, рассчитано среднее значение абсолютной константы скорости $K = 148,5 \cdot 10^6$. Подставив это значение в уравнение (10.20) получаем выражение для продолжительности осаждения никеля в кинетической области:

$$\tau = [10^{3871/T - 7,819} / (pH_2^{0,5} S)] \lg(C_0/C_\tau). \quad (10.22)$$

В кинетической области скорость восстановления пропорциональна давлению водорода в степени 0,5. При недостаточном интенсивном перемешивании процесс протекает в смешанной диффузионно-кинетической области. В этом случае скорость пропорциональна давлению водорода в степени от 0,5 до 1. В предельном случае, при $n = 1$, реализуется диффузионный режим — скорость процесса контролируется подводом водорода к поверхности.

Необходимо учитывать, что поверхность никеля, на которой происходит взаимодействие адсорбированных ионов никеля и молекул водорода, энергетически неоднородна. Взаимодействие протекает только на активных

центрах кристаллизации. Добавки в раствор некоторых веществ, например антрахиона, вызывают увеличение числа активных центров, что приводит к возрастанию скорости осаждения никеля. При этом вся поверхность исходных частиц затравки равномерно покрывается ни-

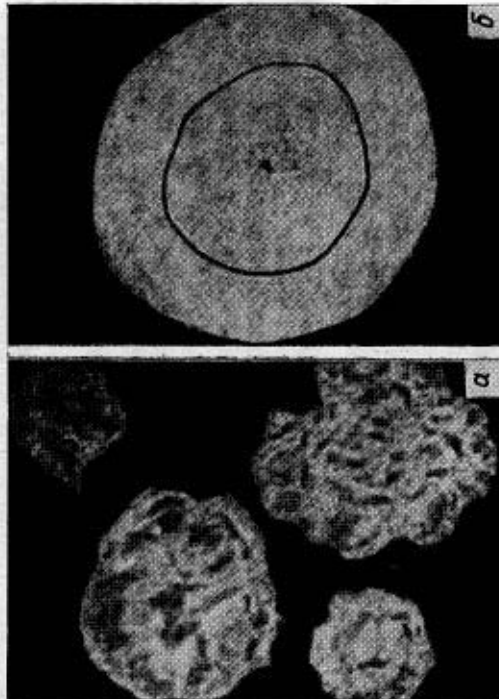


Рис. 10.6. Никелевый порошок, полученный без добавки (а) и с добавкой (б) антрахиона, $\times 320$

кем и частицы приобретают сферическую форму (рис. 10.6) [5].

Регулируя условия, можно выделить селективно никель и кобальт восстановлением водородом из аммиачных растворов, содержащих $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (для предотвращения гидролиза аммиаков) [1].

На рис. 10.7 приведена зависимость минимальной (равновесной) концентрации никеля и кобальта от рН при восстановлении этих металлов водородом из раство-

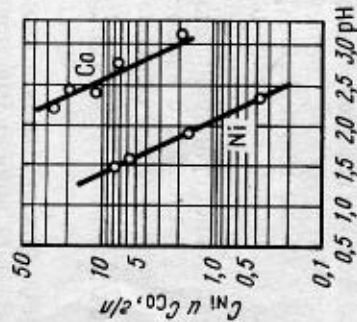
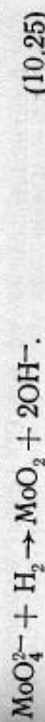
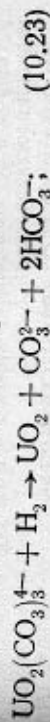


Рис. 10.7. Зависимость равновесных концентраций никеля C_{Ni} и кобальта C_{Co} при восстановлении водородом от рН раствора

ров, содержащих 112 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, при температуре 190 °С и давлении водорода 3,4 МПа. При рН=2,5 возможно селективное осаждение никеля до его содержания $\sim 0,2$ г/л в присутствии ≤ 10 г/л Со. Так, из раствора, содержащего 50 г/л Ni и 10 г/л Со, при указанных выше условиях осаждается около 99,5 % никеля без заметного осаждения кобальта. В фильтрате отношение Со: Ni возрастает до 50:1. Из него выделяют кобальт (после дополнительной очистки от никеля при более высоком рН, при котором частично осаждается и кобальт). Выделение кобальта ведут при рН $\approx 4,5$. Преимущество способа — высокая интенсивность: объем зданий цеха в расчете на выпуск 1 т никеля в сутки равен 40 м³, тогда как при электролизе эта величина в 26—30 раз больше.

§ 10.3. Выделение малорастворимых окислов низкой валентности

Соединения некоторых металлов восстанавливаются водородом в водном растворе до малорастворимых низших окислов. Так, уранил-трикарбонат-, ванадат- и молибдат-ионы восстанавливаются по реакциям:



Реакции (10.23) и (10.24) протекают с достаточной скоростью в присутствии катализатора — порошка никеля. Скорость обеих реакций не зависит от концентрации металла в растворе, реакция восстановления иона уранила имеет первый порядок по давлению водорода, а скорость восстановления ванадат-иона пропорциональна корню квадратному из давления водорода. Соответственно этому скорости процессов описываются уравнениями [5, 9]:

$$-d_1[\text{U}_3\text{O}_8]/dt = K_1 S_{\text{Ni}} P_{\text{H}_2} \exp(-4950/T); \quad (10.26)$$

$$-d[V]/dt = K_2 S_{\text{Ni}} P_{\text{H}_2}^{0.5} \exp[-3950/T], \quad (10.27)$$

где $[\text{U}_3\text{O}_8]$ и $[V]$ — концентрации урана (в пересчете на U_3O_8) и ванадия в растворе, г/л; S_{Ni} — величина поверхности никелевого катализатора, см²/л.

Восстановление $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ проводят при давлении водорода 1,3 МПа и температуре 150 °С. Преимущество процесса — высокая скорость, низкий расход реагентов, высокое извлечение.

Восстановление иона MoO_4^{2-} протекает с достаточной скоростью при $pH=2$, температуре 200 °С и давлении водорода 4—6 МПа. Скорость восстановления возрастает при добавках молибденового порошка, который создает центры кристаллизации вследствие протекания реакции:

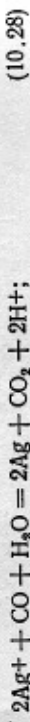


Скорость восстановления пропорциональна квадратному корню из давления водорода. Выделение низших окислов восстановлением водородом происходит полно даже из бедных растворов [10].

§ 10.4. Восстановление другими газами

Восстановление окисью углерода

Исследованы процессы осаждения серебра и меди из сернокислых растворов восстановлением окисью углерода [1, 5, 11]. Суммарные реакции восстановления:



Восстановительная способность CO зависит от изменения энергии Гиббса реакции:



Равновесие и скорость реакций зависят от pH раствора. Так, установлено, что скорость осаждения серебра возрастает при добавлении в растворы 5% ацетата аммония в качестве буфера. Скорость восстановления пропорциональна концентрации (давлению) окиси углерода и имеет второй порядок по концентрации металлов. На основе экспериментов получено следующее уравнение скорости восстановления ионов серебра:

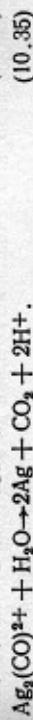
$$-d[Ag^+]/dt = K [Ag^+]^2 p_{CO} \exp[-E/(RT)]. \quad (10.31)$$

$E=59$ кДж/моль и $38,9$ кДж/моль для растворов без буфера и с буфером, $K=12,8 \cdot 10^5$ и $6,02 \cdot 10^4$ соответственно. Скорость выделения меди описывается уравнением

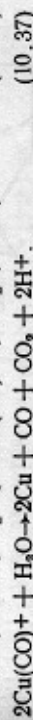
$$-d[Cu^{2+}]/dt = 2,56 \cdot 10^{13} [Cu^{2+}] p_{CO} \exp[-140000/(RT)]. \quad (10.32)$$

1 Следует учитывать, что при $pH=2$ в действительности в растворах присутствуют полнаноны MoO_4^{4-} и др.

Вероятный механизм восстановления состоит в промежуточном образовании комплексов карбонильных ионов, которые затем распадаются. Так, восстановление ионов серебра протекает по предположительной схеме:



Аналогично, химизм восстановления ионов меди:



Скорости восстановления Cu^{2+} и Ag^+ окисью углерода ниже, чем водородом. К недостаткам окиси углерода, кроме того, следует отнести ее токсичность.

При взаимодействии окиси углерода с аммиачными комплексами никеля в автоклаве (давление CO ~7,5 МПа и температура 150—175 °С) образуется легко кипящий карбонил никеля ($t_{кип}=43$ °С):



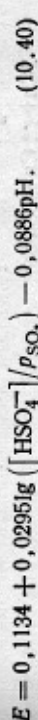
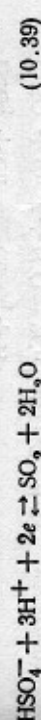
Кинетика образования карбонила никеля из аммиачно-сульфатных растворов исследована в работе [12]. Газообразный карбонил может быть выведен из автоклава и сконденсирован. Последующая его переработка дает никель высокой чистоты и окись углерода, возвращаемую в процесс.

В отличие от никеля, аммиакат кобальта восстанавливается CO с образованием осадка малоустойчивого гексаамминкарбонилата $[Co(NH_3)_6][Co(CO)_4]_2$.

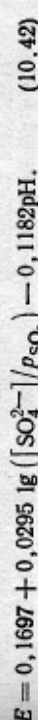
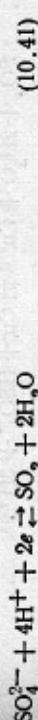
Таким образом, автоклавное восстановление смешанных никель-кобальтовых растворов окисью углерода позволяет разделить никель и кобальт.

Восстановление сернистым газом [13]

Возможность восстановления Cu^{2+} сернистым ангидридом зависит от соотношения потенциала Cu^{2+}/Cu и потенциалов SO_2/SO_4^{2-} и $SO_2/H_2SO_4^-$. Для окислительно-восстановительной реакции



Для реакции



Зависимость $E-pH$ для этих реакций нанесена на диаграмму областей существования различных фаз меди (рис. 10.8). Из этой диаграммы видно, что в присутствии сернистого ангидрида термоди-

намически устойчивой фазой является только элементарная медь (за исключением тех случаев, когда парциальное давление SO_2 очень мало, а кислотность раствора и концентрации ионов HSO_4^- или SO_4^{2-} очень велики).

Восстановление необходимо проводить в кислой среде (при $\text{pH} = -0,5$ – 2). В интервале $\text{pH} = 3$ – 5 может нарадуть с медью осаждаются закись меди, восстановление которой до меди будет затруднено по кинетическим причинам. Восстановление термодинамически возможно при 25°C , однако с достаточной скоростью процесс протекает при 120 – 180°C и давлении SO_2 $0,4$ – $0,7$ МПа.

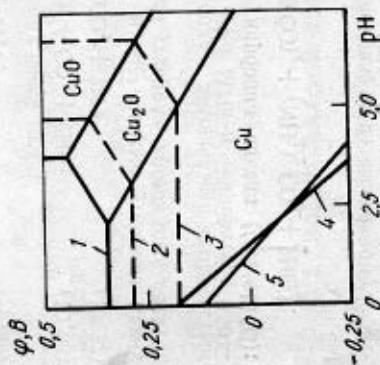


Рис. 10.8. Часть диаграммы Φ - pH системы Cu - H_2O для концентраций ионов Cu^{2+} , равной 1 (1); 10^{-3} (2); 10^{-6} (3) моль/л, и окислительные потенциалы для реакции $\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ (4) и $\text{SO}_2/\text{HSO}_4^-$ (5)

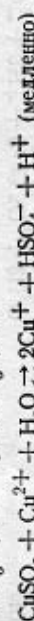
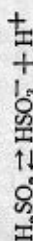
В результате изучения кинетики восстановления в указанном выше температурном интервале и при парциальном давлении $0,25$ – $1,0$ МПа получено следующее уравнение для скорости процесса [моль/(л·мин)]:

$$-\frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt} = 2 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) p_{\text{SO}_2} [\text{H}^+]^2 \quad (10.43)$$

$E = 66$ кДж/моль.

В уравнении (10.43) p_{SO_2} приведено в атмосферах.

Восстановление протекает через следующие стадии:

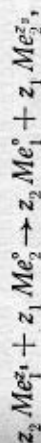


Наиболее медленной и, следовательно, контролирующей процесс является реакция образования одновалентной меди. Высокое значение энергии активации (66 кДж/моль) и независимость скорости реакции от интенсивности перемешивания свидетельствуют о протекании процесса в кинетической области. Образование зародышей меди по реакции диспропорционирования происходит быстро.

Сопоставляя данные по восстановлению меди из растворов сернистым газом, водородом и окисью углерода, можно отметить, что водород — наиболее эффективный восстановитель, а сернистый газ занимает промежуточное положение между водородом и окисью углерода. Однако использование сернистого газа для этих целей в промышленности нерентабельно.

Глава II ВЫДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ЦЕМЕНТАЦИЕЙ

Цементацией называют процессы вытеснения металлов из растворов, основанные на электрохимической реакции между металлом-цементатором и ионом вытесняемого металла:



где z_1 и z_2 — заряды катионов.

Цементацию широко используют в гидрометаллургии цветных и редких металлов преимущественно в следующих целях: 1) для очистки раствора, содержащего основной металл, от примесей, например растворов сульфата цинка (цинкового электролита) от примесей меди, кадмия, таллия цементацией на цинке; 2) для выделения основного металла из раствора, например извлечения меди цементацией на железе, золота — цементацией на цинке, индия — на цинке или алюминии и др.

§ 11.1. Термодинамика процесса цементации

Цементация — электрохимический процесс, который часто называют внутренним электролизом. Термодинамическая возможность протекания цементации определяется соотношением величин электродных потенциалов. Вытесняющий металл должен обладать более отрицательным электродным потенциалом, чем вытесняемый: $\Phi_{\text{Me}_2} < \Phi_{\text{Me}_1}$.

Поскольку по мере выделения металла изменяется его концентрация, а следовательно, и величина потенциала, процесс будет протекать до установления равновесия, когда $\Phi_{\text{Me}_1} = \Phi_{\text{Me}_2}$, или

$$\Phi_{\text{Me}_1}^0 + [RT/(z_1 F)] \ln a_{\text{Me}_1^{z_1}} = \Phi_{\text{Me}_2}^0 + [RT/(z_2 F)] \ln a_{\text{Me}_2^{z_2}}$$

$$(RT/F) \ln a_{\text{Me}_1}^{1/z_1} - (RT/F) \ln a_{\text{Me}_2}^{1/z_2} = \Phi_{\text{Me}_2}^0 - \Phi_{\text{Me}_1}^0$$

§ 11.2. Механизм и кинетика цементации

Общие сведения

При погружении металла-цементатора в раствор, содержащий ионы вытесняемого металла, начинается электрохимическое взаимодействие, в результате которого на поверхности цементирующего металла образуются участки, покрытые вытесняемым металлом — катодные

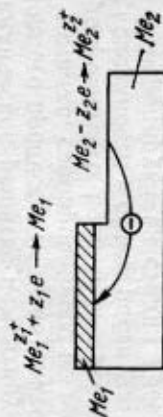


Рис. 11.1. Схема процесса цементации

участки. Одновременно возникают анодные участки, где протекает обратный процесс — ионизация атомов вытесняемого металла.

Атомы на поверхности металла энергетически неравновесны. Различия в уровнях энергии могут быть связаны с присутствием посторонних атомов в твердом растворе, периодическими флуктуациями, обусловленными тепловыми колебаниями атомов, дефектами в кристаллической решетке. Катодные участки, очевидно, будут возникать преимущественно в тех местах (точках) поверхности, где расположены атомы с более высоким электродным потенциалом. Поскольку катодные и анодные участки соединены, электроны от анодных участков перетекают к катодным, где происходит разряд ионов вытесняемого металла (рис. 11.1). Внешней цепью такого короткозамкнутого элемента служит электролит, омическое сопротивление которого зависит от концентрации ионов в растворе.

После образования катодных участков осаждение металла продолжается преимущественно на этих участках, и в течение осаждения основной массы металла анодные и катодные участки разграничены [2, 3]. Осаждение металла на уже образовавшихся катодных участках энергетически выгодно, так как не требует энергии на образование зародышей новой фазы.

Цементация состоит из двух последовательных стадий: 1) доставки ионов к катодной поверхности (и отво-

$$\lg \left(\frac{a_{Me_1}^{1/z_1}}{a_{Me_2}^{1/z_2}} \right) = \left(\varphi_{Me_2}^0 - \varphi_{Me_1}^0 \right) F / (2,3 RT), \quad (11.1)$$

где $\varphi_{Me_1}^0$ и $\varphi_{Me_2}^0$ — стандартные потенциалы вытесняемого Me_1 и вытесняющего Me_2 металлов; a_{Me_1} и a_{Me_2} — активности ионов металлов в растворе.

По формуле (11.1) рассчитаны равновесные отношения активности ионов для различных пар металлов (табл. 11.1).

Из табл. 11.1 видно, что некоторые металлы можно практически полно выделить из растворов (например, медь на цинке и железе, никель на цинке). Однако следует учитывать, что термодинамическое равновесие часто не достигается вследствие кинетических затруднений. Например, железо практически не цементруется на цинке при комнатной температуре, так как очень мала скорость процесса. Существенное влияние может оказывать связывание металлческих ионов в прочные комплексы. Например, In^{3+} (нормальный потенциал $\varphi_{In^{3+}/In}^0 = -0,34B$) не цементруется на цинке при высокой концентрации ионов SO_4^{2-} , что обусловлено связыванием ионов In^{3+} в комплекс $[In(SO_4)_2]^-$. Это приводит к сдвигу потенциала индия в отрицательную сторону и уменьшению скорости процесса, зависящей от разности потенциалов цементируемого и цементирующего металлов. При образовании комплексных ионов концентрацию свободных ионов металла в растворе, необходимую для расчета потенциала цементирующего металла, определяют как рассмотрено в § 8.2.

Таблица 11.1. Электродные потенциалы металлов и равновесные отношения a_{Me_1}/a_{Me_2} для пар двухвалентных металлов [1]

Me_2	Me_1	φ^0, B		a_{Me_1}/a_{Me_2}
		Me_2	Me_1	
Zn	Cu	-0,763	+0,34	1,0 · 10 ⁻³³
Fe	Cu	-0,440	+0,34	1,3 · 10 ⁻²⁷
Ni	Cu	-0,23	+0,34	2,0 · 10 ⁻²⁰
Zn	Ni	-0,763	-0,23	5,0 · 10 ⁻¹⁰
Cu	Hg	+0,34	+0,798	1,6 · 10 ⁻¹⁸
Zn	Cd	-0,763	-0,402	3,2 · 10 ⁻¹²
Zn	Fe	-0,763	-0,440	8,0 · 10 ⁻¹²
Co	Ni	-0,270	-0,23	4,0 · 10 ⁻²

да ионов от анодной поверхности) через диффузионный и двойной слой; 2) электрохимического превращения (т. е. разряда ионов на катодных участках, ионизации — на анодных участках).

Электрохимическое превращение протекает через промежуточные стадии. Так, катодный процесс включает: дегидратацию иона и сорбцию его на поверхности, разряд иона с образованием атома металла, образование зародыша кристаллизации и его пристройку к кристаллической решетке цементируемого металла. Стадии анодного процесса: ионизация атома с образованием иона металла, сорбированного на поверхности; гидратация сорбированного иона и его десорбция; транспорт иона от поверхности в объем раствора.

Контролирующая стадия процесса цементации зависит от величины и характера электродной поляризации.

Поляризацией называют смещение потенциала электрода от равновесного значения, происходящее при прохождении тока через гальванический элемент. Явление поляризации объясняется тем, что отвод электронов от анода и приток их к катоду совершаются со значительно большей скоростью, чем электродные реакции (разряд ионов на катоде или ионизация на аноде) и диффузионные процессы подвода и отвода ионов.

При катодной поляризации подвод электронов опережает скорость разряда катионов, накопление отрицательных зарядов смещает потенциал в отрицательную сторону. При анодной поляризации скорость перехода образующихся ионов в раствор меньше скорости отвода электронов, что приводит к накоплению избыточных положительных зарядов и смещению потенциала в положительную сторону.

Различают *концентрационную* поляризацию, вызванную малой скоростью доставки ионов по сравнению со скоростью их разряда, что приводит к возникновению обратной концентрационной э. д. с., и *химическую* поляризацию, обусловленную меньшей скоростью разряда ионов (или ионизации) по сравнению со скоростью доставки их к поверхности электрода (или отвода от нее).

О кинетике электродного процесса (его лимитирующей стадии) можно судить по поляризационным кривым, выражающим зависимость между смещением потенциала электрода и величиной протекающего через электрод тока. Плотность тока определяется количеством

вом ионов, разряжающихся на катоде или ионизирующихся на аноде в единицу времени на единице поверхности электрода, и служит мерой скорости процесса. Кривые катодной и анодной поляризации снимают на модели микроэлемента, к которой подводят постоянный ток от внешнего источника, измеряя потенциалы анода и катода в зависимости от силы тока (рис. 11.2).

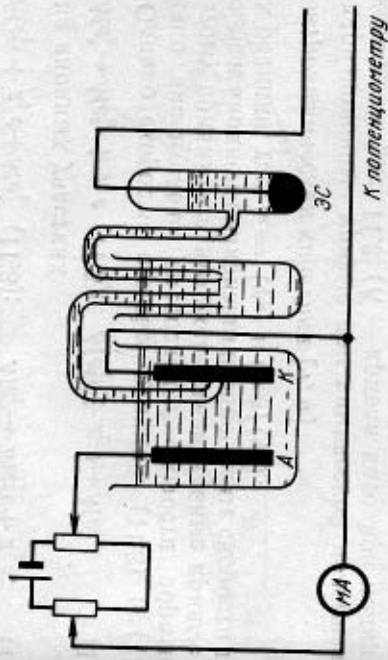


Рис. 11.2. Схема модели короткозамкнутого микроэлемента для снятия поляризационных кривых:
А — анод; К — катод; ЭС — электрод сравнения

Очевидно, что восстановление (разряд) катионов на катодных участках поверхности и окисление (ионизация) цементирующего металла на анодных участках протекают в процессе цементации сопряженно, так как должно сохраняться равенство числа электронов, поглощаемых при разряде катионов и отдаваемых при ионизации металла-цементатора. Иными словами, условием стационарности процесса цементации является равенство скоростей реакций, определяемых величиной анодного и катодного тока. При этом $I_K = I_A$.

Пусть s_K и s_A — доли поверхности, соответствующие катодным и анодным участкам ($s_K + s_A = 1$). Тогда $i_K = I_K / s_K$ и $i_A = I_A / s_A$, где i_K и i_A — плотности катодного и анодного тока.

Отсюда $i_K s_K = i_A s_A$;

$$i_K = i_A s_A / s_K. \quad (11.2)$$

При снятии поляризационных кривых на модели микроэлемента большей частью создают условия, когда

$s_k = s_a$ (в этом случае $i_k = i_a$), затем строят поляризационные кривые в координатах плотность тока — потенциал.

В общем случае на катодных и анодных участках поверхности необходимо рассматривать и прямые, и обратные реакции (т. е. процессы разряда и ионизации):



на катодных участках



Однако скорости прямых реакций (11.3) и (11.5) обычно значительно превосходят скорости обратных. Поэтому принимают, что экспериментальные кривые катодной и анодной поляризации описывают скорости прямых реакций, т. е. $i_k = f(\varphi_k)$ и $i_a = f(\varphi_a)$.

Электрохимическая кинетика [4, 5]

Поляризационные кривые при химической поляризации показаны на рис. 11.3 (K — кривая катодной поляризации, A — кривая анодной поляризации).

При разомкнутой цепи равновесные потенциалы электродов равны φ_1^0 и φ_2^0 . При этом потенциал цемента меньше потенциала цементируемого металла ($\varphi_2^0 < \varphi_1^0$). Э. д. с. элемента $E^0 = \varphi_1^0 - \varphi_2^0$ максимальна.

При замыкании цепи возникает ток (перетекание электронов от анода к катоду). Вследствие этого потенциал Me_1 смещается в отрицательную сторону до значения φ_1 , а потенциал Me_2 — в положительную сторону до значения φ_2 (сдвиги потенциалов равны $\Delta\varphi_k$ и $\Delta\varphi_a$). Если сопротивление электролита R , то э. д. с. элемента $E = IR = \varphi_1 - \varphi_2$.

Если величина R мала (что отвечает высокой концентрации ионов в растворе), то $E \rightarrow 0$, а плотность тока максимальна, т. е. скорость процесса максимальна.

Наклон катодной и анодной поляризации-

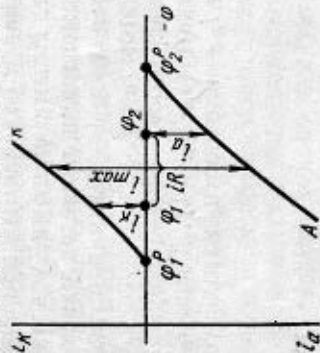


Рис. 11.3. Поляризационные кривые при химической поляризации

ных кривых определяет контролирующую стадию процесса. Так, рис. 11.4, а соответствует катодному контролю, так как при равной плотности тока больше сдвиг катодного потенциала: $\Delta\varphi_k > \Delta\varphi_a$; рис. 11.4, б отвечает анодному контролю: $\Delta\varphi_a > \Delta\varphi_k$.

Исходя из общих закономерностей кинетики гетерогенных реакций, протекающих на поверхности раздела

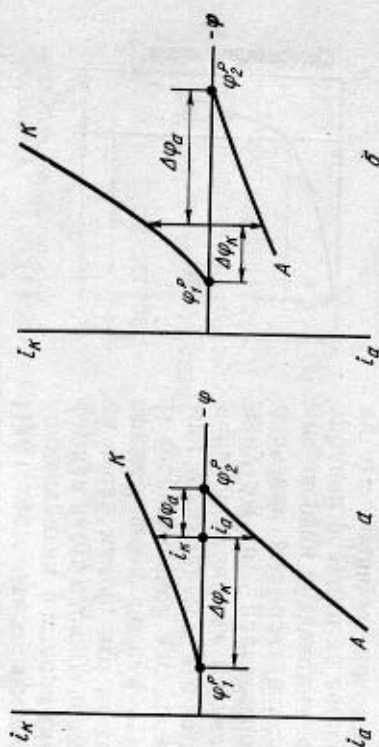


Рис. 11.4. Поляризационные диаграммы, отвечающие катодному (а) и анодному (б) контролю

твердой и жидкой фаз, скорость катодной и анодной реакций можно описать уравнениями:

$$i_k = K_1 C' \exp[-w_c/(RT)], \quad (11.7)$$

$$i_a = K_2 \exp[-w_a/(RT)], \quad (11.8)$$

где K_1 и K_2 — константы скорости реакций; C' — концентрация катиона в плотной части двойного слоя (принят первый порядок по концентрации); w_k и w_a — энергии активации катодной и анодной реакций.

В уравнение (11.8) концентрация не входит, так как на поверхности анода концентрация ионов — постоянная величина, входящая в константу K_2 .

Скорость электродных реакций зависит от потенциала. Следовательно, энергия активации должна зависеть от сдвига потенциала от равновесного значения. Как известно, у поверхности металла, погруженного в раствор его соли, возникает двойной электрический слой, состоящий из плотной части (с толщиной δ_0 , равной ради-

усу гидратированных ионов), и размытой (диффузной) части. Разность потенциалов ϕ между поверхностью металла и раствором складывается из падения напряжения в плотном слое ψ и диффузной части слоя ψ' (рис. 11.5): $\phi = \psi + \psi'$.

Скачок потенциала в плотном слое большей частью значительно превосходит скачок потенциала в диффузной части слоя ($\psi \gg \psi'$).

При достаточно высокой концентрации раствора диффузная часть слоя становится столь малой, что можно принять $\phi = \psi$ (т. е. $\psi' = 0$).

В теоретической электрохимии доказывается, что изменение потенциала на величину $\Delta\phi$ от равновесного значения вызывает изменение энергии активации электродной реакции на величину Δw , равную некоторой доле от общего изменения энергии двойного слоя:

$$\Delta w_k = \beta \Delta\phi_k zF; \quad \Delta w_a = \alpha \Delta\phi_a zF, \quad \text{где } \Delta w_k \text{ и } \Delta w_a - \text{изменение энергий активации катодной и анодной реакций; доли единицы};$$

$\Delta\phi_k$ и $\Delta\phi_a$ — изменение катодного и анодного потенциала; z — число электронов, участвующих в электродной реакции; F — число Фарадея.

С учетом предыдущих уравнений можно записать

$$w_k = w_k^0 + \beta \Delta\phi_k zF \quad (11.9); \quad w_a = w_a^0 - \alpha \Delta\phi_a zF, \quad (11.10)$$

где w_k^0 и w_a^0 — энергии активации катодной и анодной реакций при равновесном потенциале (направленный ток отсутствует).

Из уравнений (11.9) и (11.10) видно, что энергия активации состоит из двух слагаемых: постоянного (w_k^0 и w_a^0) и переменного ($+\beta \Delta\phi_k zF$ и $-\alpha \Delta\phi_a zF$), зависящего от скачка потенциала.

Знаки «плюс» и «минус» в уравнениях (11.9) и (11.10) определяются направлением электродной реакции.

При прохождении тока (в случае самопроизвольного процесса) потенциал катода относительно раствора понижается, т. е. $\Delta\phi < 0$. Следовательно, согласно уравнению (11.9), энергия активации реакции разряда катионов уменьшается. Потенциал анода относительно раствора возрастает ($\Delta\phi_a > 0$), что также ведет к снижению энергии активации ионизации.

После подстановки в уравнения (11.7) и (11.8) выражений для w_k и w_a из уравнений (11.9) и (11.10) получим:

$$i_k = K_1 C' \exp \left[- \left(w_k^0 + \beta \Delta\phi_k zF \right) / (RT) \right] = K_1 C' \exp \left[- w_k^0 / (RT) \right] \exp \left[- \beta \Delta\phi_k zF / (RT) \right]. \quad (11.11)$$

В условиях равновесия, когда $\Delta\phi_k = 0$, $i_k = i_k^0$ — ток обмена, т. е. ток при равновесном потенциале, когда направленный ток отсутствует. Подставляя $\Delta\phi_k = 0$ в уравнение (11.11), получим:

$$i_k = i_k^0 = K_1 C' \exp \left[- w_k^0 / (RT) \right]. \quad (11.12)$$

Отсюда при $\Delta\phi_k \neq 0$

$$i_k = i_k^0 \exp \left[- \beta \Delta\phi_k zF / (RT) \right]. \quad (11.13)$$

Аналогично для скорости анодного процесса

$$i_a = K_2 \exp \left[- \left(w_a^0 - \alpha \Delta\phi_a zF \right) / (RT) \right] = K_2 \exp \left[- w_a^0 / (RT) \right] \exp \left[\alpha \Delta\phi_a zF / (RT) \right];$$

$$i_a = i_a^0 \exp \left[\alpha \Delta\phi_a zF / (RT) \right]. \quad (11.14)$$

Уравнения (11.3) и (11.4), описывающие кривые катодной и анодной поляризации, часто представляют в более простой форме (уравнения Тафеля):

$$-\Delta\phi_k = a + b \lg i_k; \quad (11.15)$$

$$\Delta\phi_a = a + b \lg i_a, \quad (11.16)$$

где для $\Delta\phi_k = -[2,3 RT / (\beta zF)] \lg i_k^0$ и $b = 2,3 RT / (\beta zF)$.

В случае $\Delta\phi_a$ в формулы для a и b входят i_a^0 и α вместо i_k^0 и β .

Линейная зависимость в координатах $\Delta\phi - \lg i$ указывает на электрохимический характер поляризации. Используя эту зависимость, можно определить по тангенсу угла наклона прямой коэффициент b , а по величине

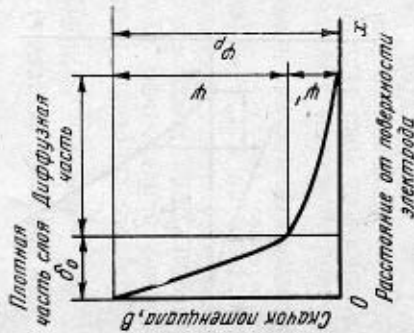


Рис. 11.5. Изменение потенциала в плотной ψ и диффузной ψ' частях двойного электрического слоя

не ординаты при $i=1$ ($\lg i=0$) вычислить коэффициент a и величину тока обмена i^0 (рис. 11.6).

Приведенные на рис. 11.3 и 11.4 поляризационные кривые соответствуют одному конкретному моменту времени. Дополнительную информацию дает изучение изменения потенциала электродов во времени, которое проводят на модели короткозамкнутого микроэлементов (рис. 11.7). Изменение потенциала электродов во времени для случаев анодного и катодного ограничений процесса приведены на рис. 11.8 [6].

При анодном ограничении (замедленной ионизации)

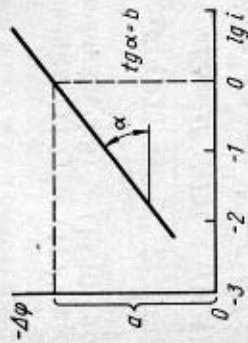


Рис. 11.6. Катодная поляризационная кривая в полулогарифмических координатах, описываемая уравнением (11.15)

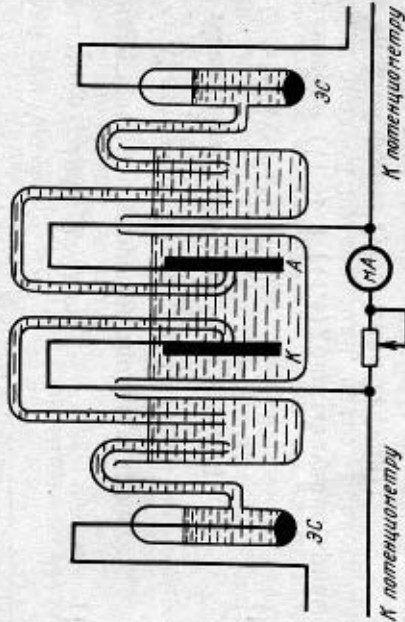


Рис. 11.7. Схема модели короткозамкнутого микроэлемента для измерения изменения электродного потенциала во времени: К — катод; А — анод; ЭС — электрод сравнения

ция) потенциал катодных участков во времени вначале смещается в отрицательную сторону, а затем — в положительную, приближаясь к равновесному электродному потенциалу чистого вытесняемого металла.

При катодном ограничении процесса (замедленный

разряд катионов) потенциал катодных участков смещается в электроотрицательную сторону и приближается к потенциалу цементирующего металла.

Ниже дана упрощенная аналитическая интерпретация каждого из двух случаев. Допустим с целью упрощения, что поляризационные кривые линейны. Тогда $i_k = K_k \Delta \varphi_k$; $i_a = K_a \Delta \varphi_a$.

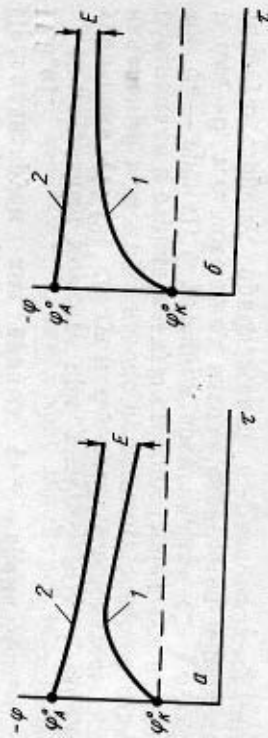


Рис. 11.8. Изменение потенциала катода (1) и анода (2) во времени: а — анодный контроль процесса; б — катодный контроль процесса

Сила тока $I = i_k S_k = i_a S_a$, где S_k и S_a — поверхности катодных и анодных участков. Отсюда

$$I = K_k \Delta \varphi_k S_k = K_a \Delta \varphi_a S_a; \quad (11.17)$$

$$IR = \varphi_k - \varphi_a = (\varphi_k^0 - \varphi_a^0) - (\Delta \varphi_k + \Delta \varphi_a);$$

$$\Delta \varphi_k + \Delta \varphi_a = E^p - IR. \quad (11.18)$$

Решая совместно уравнения (11.17 и (11.18), получим:

$$\Delta \varphi_k + K_k \Delta \varphi_k S_k / (K_a S_a) + RK_k \Delta \varphi_k S_k = E^p;$$

$$\Delta \varphi_k = \frac{E^p}{1 + RK_k S_k + (K_k / K_a) (S_k / S_a)}. \quad (11.19)$$

Аналогичное выражение можно получить для $\Delta \varphi_a$:

$$\Delta \varphi_a = \frac{E^p}{1 + RK_a S_a + (K_a / K_k) (S_a / S_k)}. \quad (11.20)$$

Используем уравнения (11.19) и (11.20) для анализа случаев катодного и анодного ограничения цементации. В процессе цементации поверхность катодных участ-

ков изменяется от 0 (при $\tau=0$) до S_k , сонмеримой с исходной поверхностью S_0 .

Если принять, что поверхность анодных участков носителю S_0 мало изменяется и близка к исходной поверхности S_0 , отношение S_k/S_a изменяется во времени от нуля до примерно единицы, а отношение S_a/S_k — от бесконечности до примерно единицы.

Рассмотрим случай анодного ограничения ($K_a \ll K_k$). Проанализируем ход кривых $\varphi_{k,a}$ — время (см. рис. 11.8, а).

В начальный момент, при $\tau \approx 0$, $S_k \approx 0$. Тогда из уравнения (11.19) следует: $\Delta\varphi_k = E_p$. Следовательно, в начальный момент на катоде происходит большой сдвиг потенциала в отрицательную сторону (максимум на кривой φ_k — время). С течением времени, при $\tau > 0$ $S_k \rightarrow S_0$ и $\Delta\varphi_k \rightarrow 0$, т.е. потенциал катода сдвигается в положительную сторону, приближаясь к равновесному значению.

Из уравнения (11.20) следует, что при $\tau=0$, т.е. $S_k=0$, $\Delta\varphi_a=0$. Таким образом, в начальный момент сдвиг потенциала анода незначительный. При $\tau > 0$ $S_k \rightarrow S_0$ и $S_a \approx S_0$. С учетом того, что $K_a \ll K_k$, $\Delta\varphi_a \rightarrow E_p$. Следовательно, наблюдается большой сдвиг анодного потенциала в положительную сторону (см. рис. 11.8, б).

Проведем аналогичный анализ хода кривых $\varphi_{k,a}$ — время (см. рис. 11.8, б) для случая катодного ограничения ($K_a \gg K_k$).

При $\tau=0$ $S_k=0$ и $\Delta\varphi_k = E_p$, т.е. происходит большой сдвиг потенциала катода в отрицательную сторону. При $\tau > 0$ $S_k \rightarrow S_0$ и $\Delta\varphi_k \approx E_p$. Таким образом, сдвиг катодного потенциала лишь несколько уменьшается во времени, оставаясь близким к E_p .

При $\tau=0$ $S_k=0$ и $\Delta\varphi_k=0$. При $\tau > 0$ $S_k \rightarrow S_0$ и $\Delta\varphi_a > 0$ (но остается близким к нулю), что соответствует реальному ходу кривой $\varphi_a - \tau$ (см. рис. 11.8, б).

Известны реальные примеры случаев катодного и анодного ограничения процесса цементации. Так, установлено, что цементацию меди на никеле $\text{Cu}^{2+} + \text{Ni} \rightarrow \text{Cu} + \text{Ni}^{2+}$ лимитирует ионизация никеля на аноде [7]. В этом случае ускорению процесса должно содействовать увеличение поверхности цементующего металла. При цементации же меди на цинке и кадмии процесс контролируется разрядом ионов на катоде [8].

Диффузионная кинетика

Если скорость процесса контролируется скоростью доставки катодов к катоду, кривые поляризации имеют вид, показанный на рис. 11.9. В этом случае плотность тока на катоде растет до некоторой предельной величины:

$$i_{kp} = zFDC_0/\delta, \quad (11.21)$$

где D — коэффициент диффузии; C_0 — концентрация катионов в объеме электролита; δ — толщина диффузион-

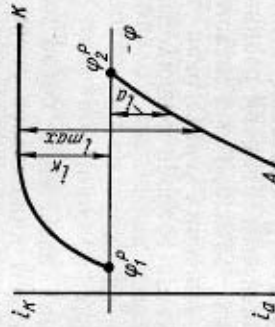


Рис. 11.9. Поляризационные катодная (К) и анодная (А) кривые при катодной концентрации поляризации

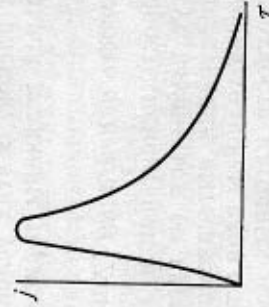


Рис. 11.10. Общий характер изменения скорости i цементации во времени τ

ного слоя, в котором концентрация изменяется от C_0 до ~ 0 в приэлектродном пространстве.

Анодная кривая в этом случае имеет тот же вид, что и при химической поляризации, но возрастает значительно круче.

Кривая катодной концентрационной поляризации описывается уравнением

$$i_k = i_{kp} [1 - \exp\{\Delta\varphi_{\text{конц}} zF/(RT)\}]. \quad (11.22)$$

Из уравнения (11.22) следует, что по мере возрастания абсолютного значения $\Delta\varphi_{\text{конц}}$ ($\Delta\varphi_{\text{конц}} < 0$) экспоненциальная функция быстро убывает, а i_k стремится к предельному значению.

Диффузионные ограничения катодной реакции большей частью проявляются в конце процесса цементации при малой концентрации ионов в растворе.

Принципиально возможно достижение предельной плотности тока и на аноде в случае возрастания кон-

центрации соли анодного металла до предела ее растворимости. Реально при цементации металлов это не наблюдается, так как процесс ведут в условиях, далеких от насыщения раствора. Градиент концентраций достаточно высок, и при перемешивании раствора отвод катионов от поверхности анода не тормозит процесс.

Диффузионное торможение на анодных участках может возникнуть при образовании в процессе цементации относительно толстого слоя цементруемого металла, через поры которого должны диффундировать ионы в объем раствора, а также при образовании адсорбционных пленок. В этих условиях после достижения максимальной величины торможения резко снижается сила тока.

Скорость цементации [7—11]

Скорость цементации и лимитирующие процесс стадии могут изменяться во времени вследствие уменьшения концентрации вытесняемого металла в растворе, увеличения толщины слоя осажденного металла, изменения поверхности катодных и анодных участков. В связи с этим весь процесс от начала до конца нельзя описать одним уравнением. В общем виде зависимость скорости цементации от времени характеризует рис. 11.10. В начальный (относительно короткий) период скорость возрастает со временем, что отвечает формированию катодных участков. Далее скорость процесса постепенно снижается по мере изменения концентрации цементруемого металла и роста слоя осадка.

Поскольку цементация может протекать в кинетической, диффузионной или промежуточной областях, удельную скорость процесса можно описать общим уравнением, выведенным ранее (§ 4.1):

$$i = \frac{C_0}{\delta_1/D_1 + \delta_2/D_2 + 1/K} \quad (11.23)$$

где C_0 — концентрация ионов Me_1 в объеме раствора; δ_1 — эффективная толщина внешнедиффузионного слоя; δ_2 — толщина слоя осадка цементруемого металла; D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии во внешнедиффузионном слое и в слое осадка соответственно; K — константа скорости электрохимической реакции.

Реализуемый режим определяется соотношением величин диффузионных и химического сопротивлений.

Для многих случаев цементации кинетика описывается уравнением реакции первого порядка

$$K = [2,3V/(\tau S)] \lg(C_0/C_\tau) \quad (11.24)$$

где K — константа скорости процесса; V — объем раствора; S — поверхность; C_0 — начальная концентрация ионов вытесняемого металла; C_τ — концентрация ко времени τ .

При V и S постоянных $K' = (1/\tau) \lg(C_0/C_\tau)$, где $K' = KS/(2,3V)$. Этому уравнению подчиняется в основной период осаждения цементация кобальта и меди на цинке, меди на никеле, протекающая в кинетической области.

Уравнение первого порядка описывает также и внешнедиффузионную кинетику, например цементацию золота на цинке из цианистого раствора (процесс лимитируется диффузией крупных ионов $[Au(CN)_2]^-$). В данном случае лимитирование процесса внешней диффузией вытекает из малого значения энергии активации (8,3—12,5 кДж/моль) и зависимости скорости от условий перемешивания [12].

При изучении цементации палладия на меди установлено, что при низких температурах (25—45°C) цементация протекает в кинетической области (энергия активации 39,7 кДж/моль, скорость цементации не зависит от условий перемешивания), а при 65°C — во внешнедиффузионной (энергия активации 8,4 кДж/моль, скорость процесса зависит от перемешивания). Это согласуется с общими закономерностями кинетики гетерогенных реакций — переходом в диффузионную область при повышении температуры.

Для случая, когда пленка осадка оказывает существенное диффузионное сопротивление, Б. В. Дроздовым [7] выведено общее кинетическое уравнение следующего вида:

$$K = (1/\tau) \ln(C_0/C_\tau) - (1/\tau)\beta(C_0 - C_\tau) \quad (11.25)$$

где K — константа скорости; β — коэффициент диффузионного торможения процесса ($0 < \beta < 1$).

При $\beta = 0$ уравнение (11.25) превращается в кинетическое уравнение первого порядка, при $\beta = 1$ реализуется внутренний диффузионный режим, а в случае соизмеримых скоростей диффузии и химической реакции значение β лежит между нулем и единицей.

С ростом температуры не во всех случаях улучшаются показатели цементации. Так, при увеличении температуры ускоряется цементация меди на цинке, но замедляется осаждение кадмия. При повышенных температурах кадмий растворяется в слабокислом растворе вследствие низкого перенапряжения водорода на катодных участках, а также из-за окисления металла кислотом, содержащимся в растворе.

Растворение осажденного металла (кадмия, никеля) часто наблюдается в конце процесса цементации (когда поверхность открытых анодных участков резко уменьшается) и при длительной выдержке осажденного металла в контакте с раствором. Менее подвержены окислению и растворению более грубозернистые осадки. Агрегации частиц осадка способствует присутствие в растворе пористо-активных веществ (например, клея).

Скорость цементации зависит от величины удельной поверхности и активности цементующего металла. Например, цинковая пыль, полученная распылением жидкого цинка струей сжатого воздуха.

Цементация некоторых металлов на цинке, например кобальта, никеля, железа, ускоряется в присутствии ионов электроположительных металлов в растворе — меди, сурьмы. Действие меди объясняется созданием электрохимических пар $Cu - Zn$, что приводит затем к выделению кобальта, никеля или железа на возникших катодных участках меди с меньшим перенапряжением. В присутствии сурьмы процесс ускоряется вследствие образования интерметаллидов (Cu_3Sb или Cu_2Sb) [13].

§ 11.3. Побочные процессы при цементации

Кроме основных реакций, в процессе цементации при определенных условиях наблюдается выделение водорода (разряд ионов водорода) и восстановление растворенного кислорода на катодных участках. Эти побочные процессы ведут к дополнительным затратам цементующего металла и обратному растворению осажденного металла.

Выделение водорода

Выделение водорода может происходить в том случае, если потенциал его выше (положительней) потенциала

анодных участков. Потенциал выделения водорода φ_{H_2} равен сумме равновесного потенциала водорода φ_{H_2} (в данном растворе) и величины перенапряжения водорода на микроэлектродах η_{H_2} :

$$\varphi_{H_2} = \varphi_{H_2} + \eta_{H_2} \quad (11.26)$$

Ниже приведены величины η_{H_2} для различных металлов при $25^\circ C$ в 2 н. H_2SO_4 при плотности тока $1,0 \text{ mA/cm}^2$.

Металл	Pb	Zn	Sb	Al	Sn	Cd	Ge	Ta
$-\eta_{H_2}, \text{ В}$	1,05	0,83	0,63	0,58	0,63	0,51	0,39	0,46
Металл	Cu	Fe	Mo	Ag	Co	Ni	W	Pt
$-\eta_{H_2}, \text{ В}$	0,48	0,36	0,35	0,34	0,32	0,30	0,26	0,15

С увеличением концентрации водородных ионов φ_{H_2} смещается в положительную сторону. Поэтому выделение водорода наблюдается в более кислых растворах.

Катодное восстановление кислорода

Кислород обладает высоким электроположительным потенциалом:



Поскольку растворимость кислорода в водных растворах мала, потенциал разряда кислорода смещается в электроотрицательную сторону. Это лимитирует восстановление кислорода на катоде. Однако при цементации золота из цианистых растворов присутствие кислорода существенно снижает выход золота вследствие протекания обратного растворения: $2Au + \frac{1}{2}O_2 + 4CN^- + H_2O \rightarrow 2[Au(CN)_2]^- + 2OH^-$. Поэтому предварительно удаляют кислород вакуумированием раствора.

§ 11.4. Способы и аппаратура для проведения цементации [9]

В гидрометаллургии цветных и редких металлов наиболее распространены процессы цементации на порошкообразных металлах-цементаторах (цинковой пыли, порошков железа или никеля). В некоторых случаях цементацию ведут на цинковых или алюминиевых листах (например, индия на алюминии).

§ 11.5. Цементация на амальгамах [4, 5]

Амальгамы — сплавы металлов с ртутью. Растворимость некоторых металлов в ртути значительна, однако большинство металлов мало растворимо в ней (25 °C):

Металл	In	Tl	Cd	Ga	Zn	Na	Pb
Растворимость, % (ат.)	70,3	43,7	10,06	3,6	6,4	5,3	1,93
Металл	Sn	K	Bi	Ca	Au	Ag	Al
Растворимость, % (ат.)	1,21	2,3	1,6	1,48	0,133	0,079	0,015
Металл	Cu	Co	Fe	Ni			
Растворимость, % (ат.)	0,0079	3,4·10 ⁻⁴	1,8·10 ⁻⁶	7,6·10 ⁻⁴			

В гидрометаллургии используют выделение металлов электролизом на ртутном катоде и цементацию металлов из растворов на амальгамах. Большой частью для цементации применяют цинковую амальгаму, в некоторых случаях — натриевую.

Преимущества использования амальгам заключаются в следующем:

1. На ртути и амальгамах высокое перенапряжение выделения водорода. Поэтому на амальгамах возможна цементация металлов, котормым при отсутствии ртути мешало бы выделение водорода.
2. Потенциалы выделения ряда металлов на ртути сдвинуты в электроотрицательную сторону по сравнению с потенциалами их выделения на катоде из того же металла. Это позволяет избирательно цементировать некоторые металлы в присутствии других, в обычных условиях имеющих более электроположительные электродные потенциалы (рис. 11.12).
3. Перемешивание амальгамы позволяет постоянно обновлять ее поверхность, тогда как при цементации на твердом металле поверхность цементующего металла уменьшается по мере осаждения цементруемого металла.

В отличие от электродных потенциалов системы $Me^{z+} - Me^0$ электродный потенциал системы $Me(Hg) - ze \rightleftharpoons Me^{z+} + Hg$ описывается уравнением

$$\varphi = \varphi_1^0 + [RT/(zF)] \ln (a_{Me^{z+}}/a_{Me(Hg)}), \quad (11.27)$$

где $a_{Me(Hg)}$ — активность металла в амальгаме; φ_1^0 — нормальный потенциал амальгамного электрода (при активности $a_{Me^{z+}}$ в растворе и активности металла в амальгаме, равных единице).

Таким образом, потенциал амальгамы — функция отношения активности иона металла в растворе и металла в амальгаме.

Ртуть может вступать во взаимодействие с металлом с образованием интерметаллического соединения, растворимого в ртути: $xMe + yHg + zxe = Me_xHg_y(Hg)$.

Цементацию на порошках металлов часто проводят в каскаде аппаратов с мешалками. Раствор и дозированное количество цементатора непрерывно поступают в первый аппарат, пульпа последовательно проходит аппараты каскада.

В последние годы получили распространение аппараты для цементирования с кипящим слоем цементатора и пульсационные колонны. Кипящий слой цементатора создается восходящим потоком раствора, поступающего в нижнюю часть аппарата. Большая поверхность цементатора, высокие скорости перемещения твердых частиц относительно жидкости вследствие непрерывной циркуляции частиц, непрерывное обновление твердой фазы благоприятствуют интенсификации процесса и снижению расхода цементатора.

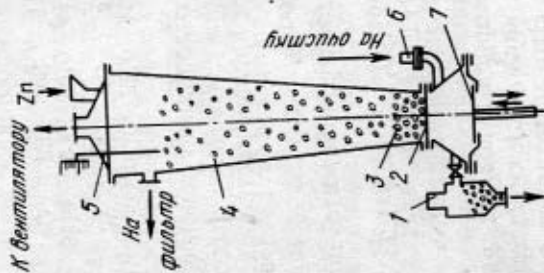


Рис. 11.11. Схема цементационной колонны с пульсацией:

- 1 — сборник мелкого материала;
- 2 — решетка;
- 3 — постель гранул цинка;
- 4 — корпус;
- 5 — указатель уровня границы раствора;
- 6 — клапан;
- 7 — диафрагма пульсатора.

Высокоэффективны пульсационные аппараты (рис. 11.11). Раствор, подложайшей очистке, подают в нижнюю часть колонны, он проходит через слой гранул цементатора (цинк) и выходит из верхней части колонны. С помощью диафрагмы раствору и слою гранул сообщают колебательные движения, что увеличивает скорость движения их относительно друг друга и способствует снижению цементированного металла с поверхности гранул. Продукты цементации выносятся из колонны с потоком раствора.

Промышленный пульсационный аппарат для очистки цинкового электролита от меди и кадмия при объеме 1 м³ пропускает 30 м³/ч раствора, при этом концентрация меди снижается с 2—6 г/л до следов [3].

В этом случае величина электродного потенциала выразится уравнением (принято, что $a_{\text{Hg}} = 1$):

$$\varphi = \varphi_0^\circ + \frac{2,3 RT}{xzF} \lg \frac{a_{\text{Me}^x}^\circ}{a_{\text{Me}_x \text{Hg}_y}(\text{Hg})} \quad (11.28)$$

Здесь $\varphi_0^\circ = \varphi_1^\circ + E'$, где E' — отклонение потенциала амальгамы от стандартного потенциала φ_1° вследствие образования химического соединения: $E' = -\Delta G/(nF)$, ΔG — изменение энергии Гиббса при об-

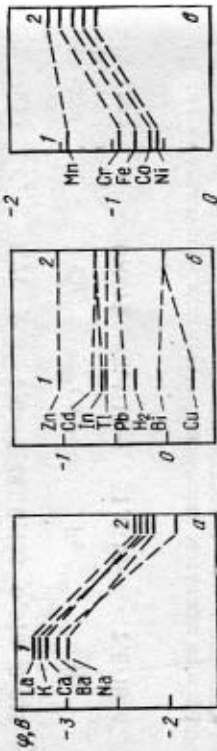


Рис. 11.12. Нормальные потенциалы (1) и потенциалы полувольты (2) некоторых металлов (по отношению к каломельному электроду): а — металлы с большим растворением в ртути; б — металлы, растворимые в ртути; а' — металлы, малорастворимые в ртути

разовании интерметаллического соединения в амальгаме данного состава.

Разбавленная амальгама по отношению к разбавленному водному раствору соли металла может иметь такой же потенциал, как и концентрированная по отношению к соответствующему концентрированному водному раствору. Это следует из выражения (11.27) для потенциала амальгамы. Поэтому потенциалы амальгам обычно определяют для систем, в которых концентрации металла в ртутной и водной фазах одинаковы. Их называют *потенциалами полувольты* и легко определяют методом полярографии.

На рис. 11.12 сопоставлены нормальные потенциалы металлов с потенциалами полувольты (относительно каломельного электрода). Можно подразделить эти металлы на три группы:

1. Щелочные металлы и щелочноземельные металлы, которые характеризуются высоким средним потенциалом к ртути. Потенциалы полувольты сдвинуты в положительную сторону относительно нормальных потенциалов. Поэтому щелочные и щелочноземельные металлы в амальгаме значительно менее реакционноспособны, чем чистые металлы.

2. Металлы, растворяющиеся в ртути, но не образующие с ней соединений или образующие малопрочные соединения (Zn, Cd, In, Tl, Bi). Нормальные потенциалы этих металлов мало отличаются от потенциала амальгамы данного металла.

3. Металлы, не обладающие средним к ртути и малорастворимые в ней (Cu, Ni, Co, Fe, Cr, Mn). Потенциалы полувольты амальгам

этих металлов сдвинуты в электроотрицательную сторону относительно их нормальных потенциалов.

Из рис. 11.12 следует, что кобальт, никель и железо нельзя выдвигать на амальгаме цинка, тогда как таллий, кадмий и индий центрируются на ней. Высокая плотность ртути делает возможным концентрирование больших количеств металла (например, таллия, индия) в небольшом объеме амальгамы. Металлы извлекают из амальгамы либо обработкой растворами кислот или щелочей, либо анодным растворением при определенном потенциале.

Цементацию на амальгаме цинка используют для извлечения из растворов таллия, индия, кадмия. Восстановление нитратов самария и европия амальгамой натрия применяют для отделения этих элементов от других лантаноидов. Из амальгамы самарий и европий извлекают обработкой 2 н. H_2SO_4 .

Отделение европия от самария осуществляют избирательным восстановлением Eu^{2+} до Eu^{3+} амальгамой цинка (самарий не восстанавливается, так как потенциал $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ равен $-1,72 \text{ В}$, а $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ $-0,43 \text{ В}$).

Цементацию на амальгамах обычно проводят в реакторах с мешалками, в которых раствор контактирует с амальгамой.

ПРОЦЕССЫ ОТСТАИВАНИЯ, ФИЛЬТРОВАНИЯ И ПРОМЫВКИ

Раздел IV В ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ

Отстаивание, фильтрование и промывка — это процессы разделения неоднородных дисперсных систем с участием водного раствора, осуществляемые механическим перемешиванием фаз. Как правило, они не сопровождаются химическими реакциями; их закономерности определяются гидродинамикой, в большой степени зависящей от конструкции аппаратов и условий их эксплуатации.

Глава 12

ОТСТАИВАНИЕ

§ 12.1. Общие закономерности отстаивания

Подлежащие разделению дисперсные системы в зависимости от характера второй фазы называют суспензиями или эмульсиями. Суспензии условно подразделяют на грубые, содержащие твердые частицы размером более 100 мкм, тонкие — с частицами 0,5—100 мкм и мути с частицами размером 0,1—0,5 мкм. Суспензии с большим содержанием твердых частиц называют пульпами. Эмульсии содержат