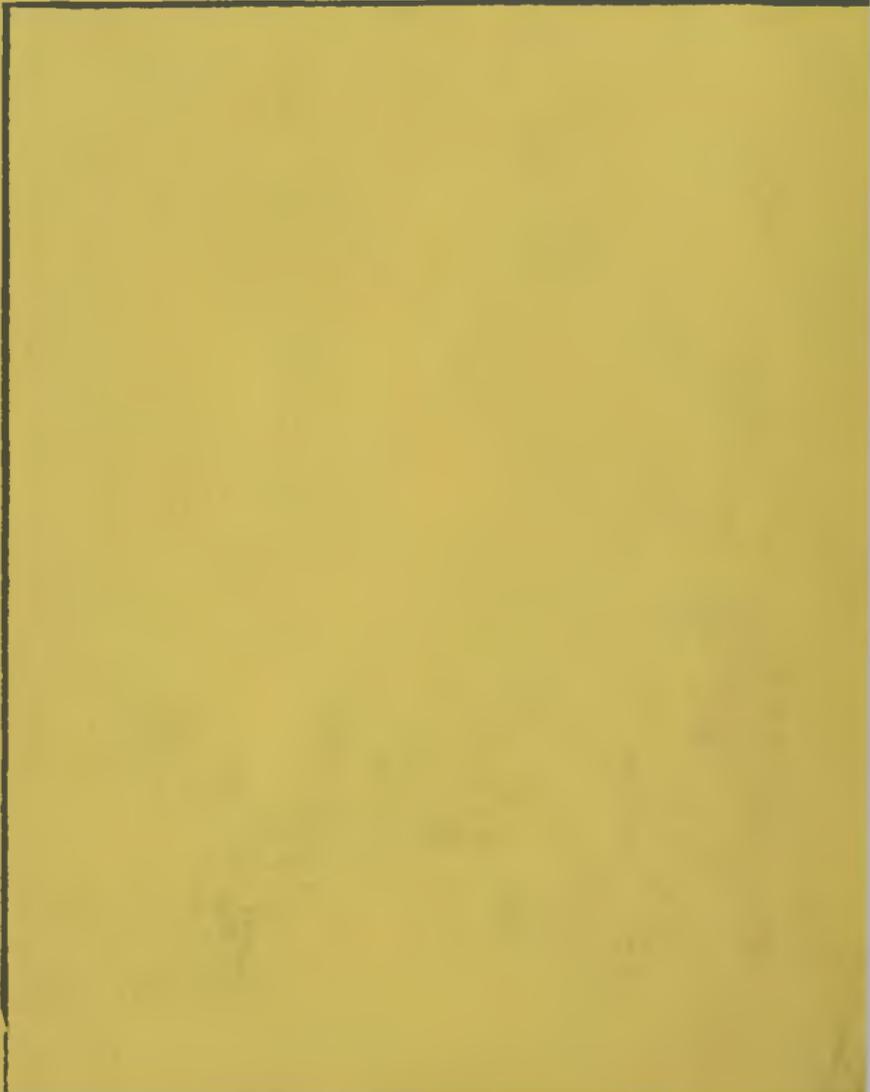


А. Н. Зеликман
Г. М. Вольдман
Л. В. Беляевская

ТЕОРИЯ
ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ



А. Н. Зеликман

Г. М. Вольдман

Л. В. Беляевская

ТЕОРИЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

*Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов вузов,
обучающихся по специальности
«Металлургия цветных металлов»*



МОСКВА «МЕТАЛЛУРГИЯ» 1975

УДК 669.2

Теория гидрометаллургических процессов. Зеликман А. Н., Вольдман Г. М., Беляевская Л. В. М., «Металлургия», 1975. 504 с.

На базе современных представлений физической химии рассматриваются теоретические основы (термодинамика, кинетика, механизм) гидрометаллургических процессов, широко используемых в производстве цветных и редких металлов: процессов выщелачивания металлов, окислов, сульфидов, ионного обмена и жидкостной экстракции, выделения металлов или их соединений методами осаждения, кристаллизации, автоклавного восстановления и цементации. Приводятся примеры расчета равновесий и обработки кинетических данных для различных случаев. В заключительном разделе изложены теоретические основы процессов отстаивания, фильтрации и промывки осадков.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для студентов металлургических специальностей. Может быть полезна инженерно-техническим работникам заводов и сотрудникам научно-исследовательских институтов, работающих в области цветной металлургии. Ил. 169. Табл. 22. Список лит.: 130 назв.

© Издательство «Металлургия», 1975

З $\frac{31002-177}{040(01)-75}$ 26-75

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	7
Введение	11
РАЗДЕЛ 1.	
ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ	21
<i>Глава I</i>	
Необходимые сведения из термодинамики растворов электролитов	21
§ 1. Определение понятия «раствор». Концентрация.	21
§ 2. Химический потенциал.	23
§ 3. Термодинамические свойства идеальных растворов.	25
§ 4. Реальные растворы. Активность.	30
§ 5. Коэффициенты активности электролитов и их определение.	34
§ 6. Расчет коэффициентов активности электролитов в разбавленных растворах.	37
§ 7. Коэффициенты активности электролитов в растворах с высокой концентрацией.	42
Список литературы.	49
<i>Глава II</i>	
Термодинамика простого растворения	49
§ 1. Энергия кристаллической решетки.	51
§ 2. Энергия гидратации ионов.	55
§ 3. Растворимость солей.	65
Список литературы.	69
<i>Глава III</i>	
Термодинамика процессов выщелачивания, сопровождающихся химическими реакциями	69
§ 1. Связь между расходом реагента и константой равновесия.	69
§ 2. Экспериментальное определение константы равновесия.	70
§ 3. Методы расчета константы равновесия.	72
§ 4. Диаграммы потенциал — рН (диаграммы Пурбэ).	77
§ 5. Некоторые конкретные примеры по термодинамике процессов выщелачивания.	87
Список литературы.	93
<i>Глава IV</i>	
Теоретические основы кинетики выщелачивания	94
§ 1. Общее уравнение потока выщелачивания.	95
§ 2. Особенности процесса выщелачивания с участием газообразного реагента.	102
§ 3. Закономерности внешней диффузии.	107

§ 4. Закономерности внутренней диффузии.	117
§ 5. Диффузионная кинетика с участием двух или более растворенных реагентов.	120
§ 6. Закономерности протекания процесса в кинетической области.	123
§ 7. Методика исследования кинетики выщелачивания.	133
§ 8. Кинетика выщелачивания дисперсных твердых веществ. Роль геометрии зерна	149
§ 9. Влияние дефектов в кристаллической решетке на кинетику реакций твердое — жидкость	153
§ 10. Способы активирования твердых тел	155
§ 11. Использование кинетических закономерностей для расчетов аппаратов для выщелачивания	162
Список литературы	175

Глава V

Кинетика и механизм выщелачивания металлов, окислов и сульфидов	176
§ 1. Выщелачивание металлов	176
§ 2. Выщелачивание окислов	185
§ 3. Кинетика и механизм выщелачивания сульфидов в присутствии кислорода	204
§ 4. Выщелачивание сульфидов растворами гипохлорита натрия	216
§ 5. Бактериальное выщелачивание	219
Список литературы	224

РАЗДЕЛ 2.

ИОНООБМЕННЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ	226
---	------------

Глава VI

Основы ионообменных процессов	226
§ 1. Общие сведения	226
§ 2. Понятие о составе и синтезе ионообменных смол	227
§ 3. Основные характеристики ионообменных смол	234
§ 4. Равновесие ионного обмена	238
§ 5. Ионный обмен как мембранное равновесие	241
§ 6. Селективность ионного обмена	244
§ 7. Кинетика ионного обмена	255
§ 8. Ионный обмен в колоннах	260
§ 9. Ионный обмен из пульпы	264
§ 10. Ионообменная хроматография	266
§ 11. Ионитовые мембраны, их использование в электродиализе	280
Список литературы	284

Глава VII

Основы экстракционных процессов	285
§ 1. Общие понятия и терминология процессов экстракции	285
§ 2. Основные типы экстракционных процессов	291

§ 3.	Равновесие катионообменной экстракции	305
§ 4.	Равновесие анионообменной экстракции	310
§ 5.	Равновесие при экстракции нейтральными экстрагентами	314
§ 6.	Синергетный эффект при использовании двух экстрагентов	318
§ 7.	Методы исследования механизма экстракции	320
§ 8.	Диаграммы распределения и разделения	322
§ 9.	Кинетика процессов экстракции	325
§ 10.	Осуществление процессов экстракции	328
§ 11.	Динамические методы экстракционного разделения	338
	Список литературы	341

РАЗДЕЛ 3.

ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЛИ ИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	343
--	------------

Глава VIII

Выделение труднорастворимых соединений	343
§ 1. Производство растворимости	343
§ 2. Факторы, влияющие на растворимость солей	345
§ 3. Условия осаждения гидроокисей и основных солей	361
§ 4. Осаждение сульфидов металлов	367
§ 5. Разделение металлов осаждением труднорастворимых соединений. Закономерности соосаждения примесей	373
Список литературы	382

Глава IX

Основы процессов кристаллизации из растворов	383
§ 1. Термодинамика кристаллизации из растворов. Двухкомпонентные и трехкомпонентные системы с участием воды	383
§ 2. Пересыщенные растворы	399
§ 3. Механизмы и кинетика образования зародышей кристаллов	405
§ 4. Рост кристаллов	411
§ 5. Кинетика массовой кристаллизации	414
§ 6. Использование кристаллизации для очистки солей от примесей и разделения близких по свойствам элементов	417
Список литературы	423

Глава X

Осаждение металлов и окислов из растворов восстановлением водородом и другими газами	424
§ 1. Термодинамика восстановления водородом	424
§ 2. Механизм и кинетика восстановления водородом	432
§ 3. Выделение малорастворимых окислов низшей валентности	439
§ 4. Восстановление другими газами	440
Список литературы	443

<i>Глава XI</i>	
Выделение металлов цементацией	444
§ 1. Термодинамика процесса цементации	444
§ 2. Механизм и кинетика цементации	446
§ 3. Побочные процессы при цементации	462
§ 4. Способы и аппаратура проведения цементации	463
§ 5. Цементация на амальгамах	464
Список литературы	468
РАЗДЕЛ 4.	
ПРОЦЕССЫ ОТСТАИВАНИЯ, ФИЛЬТРОВАНИЯ И ПРОМЫВКИ В ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ	469
<i>Глава XII</i>	
Отстаивание	469
§ 1. Общие закономерности отстаивания	469
§ 2. Применение коагулянтов и флокулянтов при от- стаивании	474
§ 3. Аппараты для отстаивания и принципы их расчета Список литературы	476
<i>Глава XIII</i>	
Фильтрация	478
§ 1. Классификация процессов фильтрации и типы ап- паратов	478
§ 2. Количественные закономерности фильтрации	485
Список литературы	494
<i>Глава XIV</i>	
Промывка осадков и пульпы	494
Список литературы	499
<i>Предметный указатель</i>	500

ПРЕДИСЛОВИЕ

Многообразие процессов, используемых в цветной металлургии, и быстрый научно-технический прогресс в этой отрасли обусловили необходимость усиления теоретической подготовки инженера-металлурга по цветным металлам.

Два теоретических курса учебного плана: «Теория пирометаллургических процессов» и «Теория гидрометаллургических процессов» должны явиться основными базовыми дисциплинами для подготовки металлурга широкого профиля по цветным металлам.

До недавнего времени содержание курса «Теория металлургических процессов» ограничивалось рассмотрением теории пиропроцессов. Между тем в последние два десятилетия резко возросла роль гидрометаллургии в современном производстве цветных, благородных и редких металлов, получили широкое использование новые эффективные ионообменные и экстракционные методы выделения и разделения металлов, автоклавные процессы и др. Все это вызвало необходимость дополнительного введения в учебные планы курса «Теория гидрометаллургических процессов».

Учебные руководства, соответствующие программе курса «Теория гидрометаллургических процессов», в советской и зарубежной литературе отсутствуют. Вышедшая в 1949 г. книга И. Н. Плаксина и Д. М. Юхтанова «Гидрометаллургия» явилась для своего времени ценным обобщением данных по теории и практике гидрометаллургии. Однако, естественно, как в теоретической, так и прикладной части она не отражает современного уровня. Некоторые аспекты теории гидрометаллургии содержатся в книге «Основы металлургии» т. 1, часть I, 1961 г. (раздел «Гидрометаллургия», авторы Л. Л. Ротинян и В. Л. Хейфец), а также в учебном руководстве по теории металлургических процессов А. Д. Погорелого («Металлургия», 1971). Ближе подходит к характеру и задачам курса вышедшая в Англии в 1966 г. монография А. Р. Баркина «Химия гидрометаллургических процессов», в которой, однако, мало освещены вопросы теории экстракционных и ионообменных процессов и отсутствует рассмотрение процессов кристаллизации, осаждения

малорастворимых соединений и цементации. Следует упомянуть также вышедшую в 1970 г. в США монографию Ф. Хабаша «Принципы экстрактивной металлургии», т. 2 «Гидрометаллургия»^{*}). В этой книге, содержащей большой фактический материал и ценную библиографию, вопросы теории освещаются в недостаточной степени.

Данное учебное пособие написано авторами на основе опыта преподавания курса «Теория гидрометаллургических процессов» в Московском институте стали и сплавов для специальностей «металлургия цветных металлов» и «автоматизация производства цветных и редких металлов». Курс базируется на изученных студентами дисциплинах, в первую очередь химии и физической химии. Однако мы считали полезным предпослать основным разделам главу «Необходимые сведения из термодинамики растворов электролитов», в которой сжато изложены основные положения, в частности представления о химическом потенциале, активности и др. Содержащийся в этой главе материал в лекционном курсе не читается.

Следует отметить, что некоторые вопросы теории гидрометаллургии, в особенности кинетика и механизм различных процессов выщелачивания, недостаточно разработаны, проведенные ранее экспериментальные исследования кинетики выщелачивания окислов, сульфидов и других соединений во многих случаях имеют недостатки методического характера. Это ограничивало выбор примеров, рассмотренных в гл. V.

Одной из важных задач курса авторы считают облегчение перехода к практическому приложению термодинамики и кинетики для рассмотрения конкретных процессов. В книге рассматриваются пути использования основных 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 возможностях использования выведенных уравнений в тех или иных случаях.

^{*} В 1975 г. перевод данной книги выпущен издательством «Металлургия».

Авторы пользовались в тексте теми системами единиц, которые пока имеют большее распространение в соответствующих областях науки. Для пересчета метрических и внесистемных единиц в единицы Международной системы (СИ) следует воспользоваться следующей таблицей перевода:

ПЕРЕСЧЕТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ЕДИНИЦ ИЗМЕРЕНИЙ

Метрические и внесистемные единицы	Единицы СИ
<i>Единицы длины</i>	
1 микрон (мк)	1 микрометр (мкм) = = 10^{-6} м
1 ангстрем (А)	10^{-10} м
<i>Единицы силы</i>	
1 килограмм-сила (кгс)	9,80665 Н
1 дина (дин)	10^{-5} Н
<i>Единицы давления</i>	
1 кгс/см ²	9806 6,5 Па
1 физическая атмосфера (атм)	101325 Па
1 мм рт. ст.	133,322 Па
<i>Единицы работы и энергии</i>	
1 килограмм-сила·м (кгс·м)	9,80665 Дж
1 кал (термохимическая)	4,1840 Дж
1 электрон-вольт (эВ)	$1,60207 \cdot 10^{-19}$ Дж
<i>Единицы динамической вязкости</i>	
1 пуаз (П)	0,1 Па·с
<i>Единицы удельной энтропии</i>	
1 кал/(моль·град)	4,1868 Дж/(моль·К)

Следует также учитывать, что универсальная газовая постоянная $R=1,9858$ кал/(моль·град) или $R=8,3143$ Дж/(моль·К) в системе СИ.

Авторы сознают, что в этом первом учебном руководстве по теории гидрометаллургических процессов могут

содержаться некоторые упущения и дискуссионные положения. Все критические замечания будут с благодарностью учтены. Авторы глубоко признательны рецензентам — докт. техн. наук Л. В. Звереву и заведующим кафедрами Красноярского института цветных металлов проф. докт. техн. наук Э. Е. Лукашенко и проф. докт. техн. наук Г. Н. Шиврину и их коллегам за ценные замечания и рекомендации.

ВВЕДЕНИЕ

Металлургические процессы подразделяются на *пирометаллургические* и *гидрометаллургические*. Последние заключаются в извлечении (выщелачивании) металлов из руд, концентратов, производственных полупродуктов и отходов при их обработке водными растворами химических реагентов с последующим выделением из раствора металла или его химического соединения.

Гидрометаллургические процессы широко используются в производстве ряда металлов: цинка, золота и платиновых металлов, меди, никеля и кобальта, алюминия (получение глинозема), урана, вольфрама, молибдена, тантала и ниобия, ванадия, бериллия, редкоземельных и многих других редких металлов.

В последние десятилетия сильно расширилась сфера использования гидрометаллургических процессов. Это вызвано рядом их преимуществ:

1. Применение гидрометаллургических процессов обеспечивает избирательное извлечение металлов из бедных и труднообогатимых руд с минимальными затратами реагентов в простой аппаратуре при низких температурах (примером может служить извлечение золота в цианистые растворы, урана из урановых руд в сернокислые или содовые растворы, меди из руд в сернокислые растворы). В некоторых случаях возможно непосредственное извлечение металлов в раствор из рудного тела (например, подземное выщелачивание меди и урана из руд). Поскольку богатые руды постепенно вырабатываются и в эксплуатацию вводятся все более бедные и сложные руды, значение гидрометаллургии возрастает. Для бедных и труднообогатимых руд высокое извлечение металла из руды в концентрат во многих случаях может быть достигнуто только сочетанием физических методов обогащения (флотации, гравитации и др.) с гидрометаллургическими операциями, в результате которых получают «химический концентрат».

2. При использовании гидрометаллургических процессов обеспечивается комплексная переработка сырья с высоким извлечением всех ценных составляющих. Примером может служить попутное извлечение кадмия, индия, таллия в производстве цинка, галлия при производ-

стве глинозема, молибдена при переработке вольфрамовых концентратов и др.

3. Экономическая эффективность гидропроцессов возросла в связи с разработкой и широким внедрением сорбционных и экстракционных методов извлечения, концентрирования и разделения металлов, бесфильтрационных схем, автоклавного окислительного выщелачивания и др.

4. Замена пирометаллургических процессов «мокрыми» резко сокращает загрязнение атмосферы вредными сбросами, создает лучшие условия труда (меньше пыление, ниже температура в производственных помещениях).

Рассмотрим кратко типичные гидрометаллургические схемы производства некоторых металлов или их соединений из рудного сырья (руд, концентратов).

Схема 1 (рис. 1). Бокситовую руду после дробления и измельчения обрабатывают в автоклаве при 225°C раствором щелочи. После сгущения и контрольной фильтрации из алюминатного раствора в результате гидролиза выделяют гидроокись алюминия. Последнюю прокаливают для получения Al_2O_3 . Маточные растворы возвращают в цикл выщелачивания.

Схема 2 (рис. 2). Сульфидный цинковый концентрат обжигают. Полученный огарок, содержащий окись цинка, выщелачивают серной кислотой. Из сернокислого раствора после его очистки от примесей меди, кадмия, кобальта, хлора и других элементов электролизом выделяют цинк.

Схема 3 (рис. 3). Золотосодержащая кварцевая руда после дробления и тонкого измельчения поступает на «цианирование» (выщелачивание растворами цианида натрия). После сгущения и фильтрации из раствора осаждают цементацией цинковой пылью золото и серебро, которые затем направляют на аффинаж.

Схема 4 (рис. 4). Сульфидный Ni—Co—Cu концентрат поступает на окислительное выщелачивание в автоклав. После кипячения раствор отделяется от осадка сульфида меди. Железо выделяется из раствора в результате окисления воздухом и гидролиза. Из раствора, очищенного от примесей меди и железа, осаждают восстановлением водородом порошок никеля. Затем из раствора, содержащего кобальт и оставшийся никель, серо-

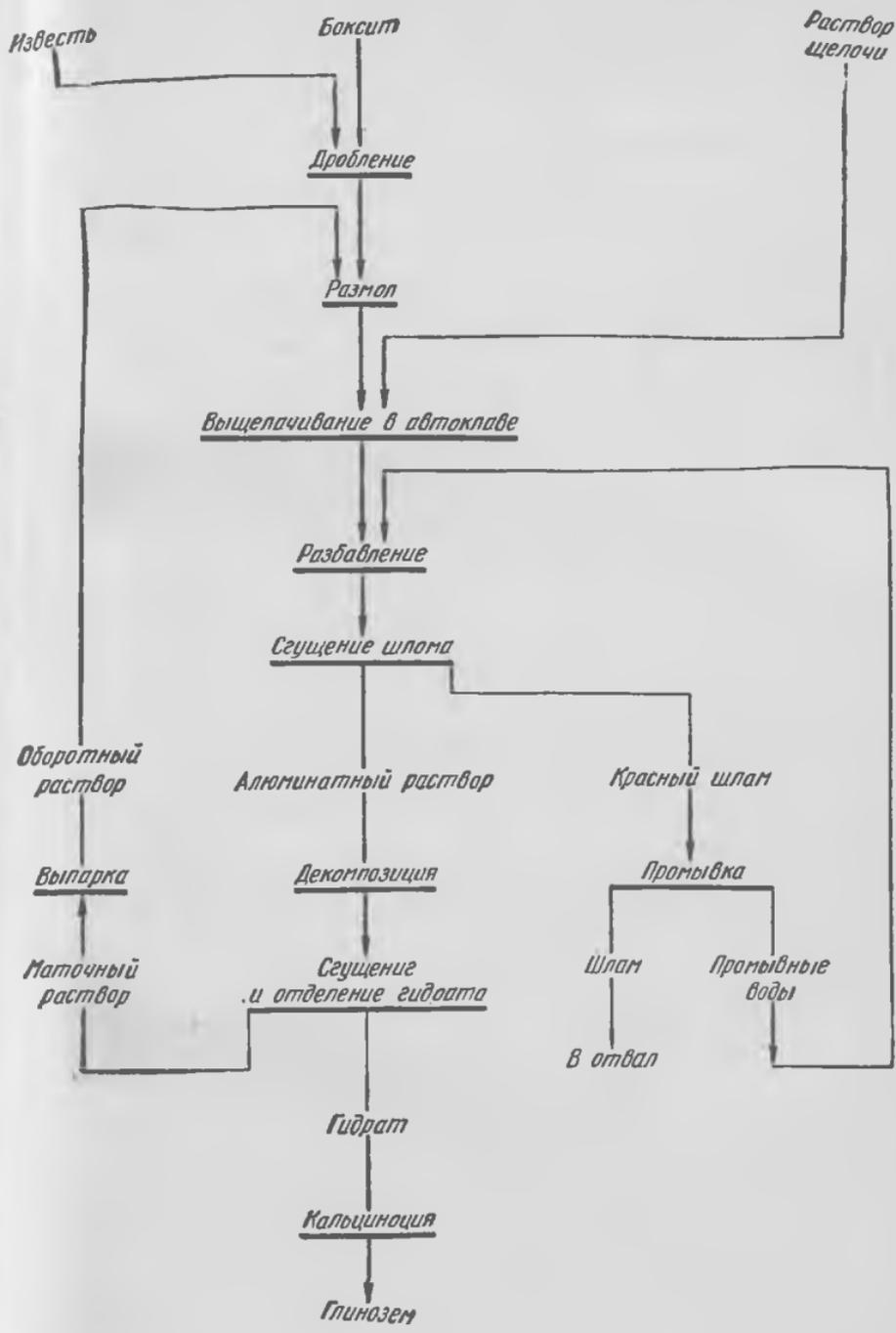


Рис. 1. Принципиальная схема производства окиси алюминия (глинозема) из бокситовой руды по способу Байера

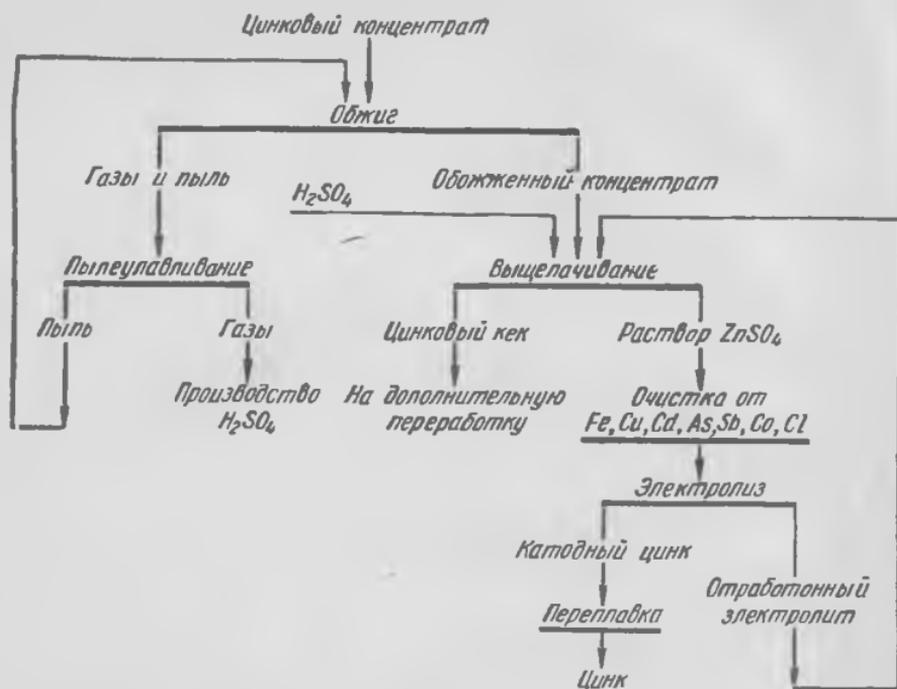


Рис 2. Схема производства цинка из сфалеритового концентрата

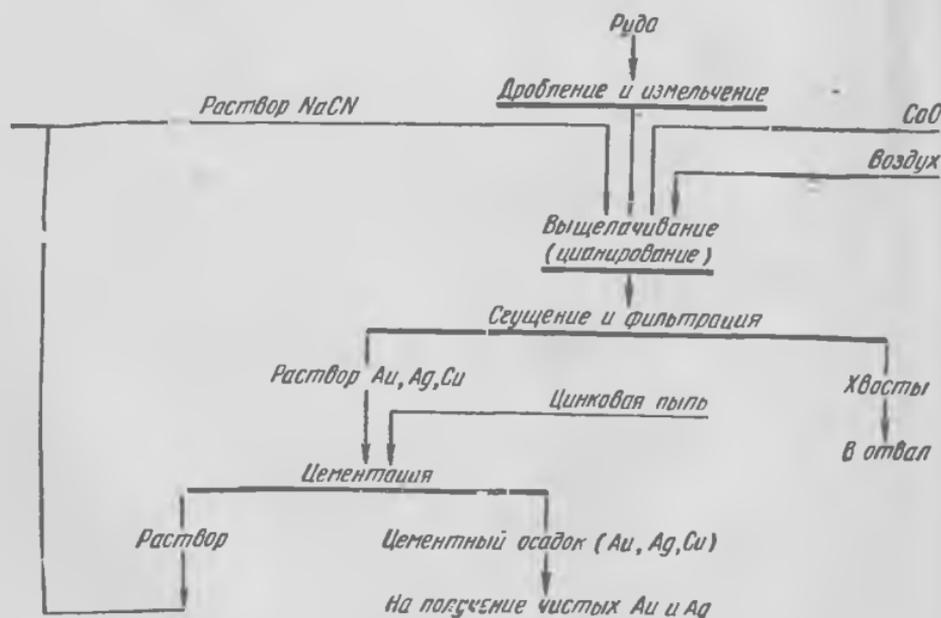


Рис. 3. Схема извлечения золота и серебра из руды

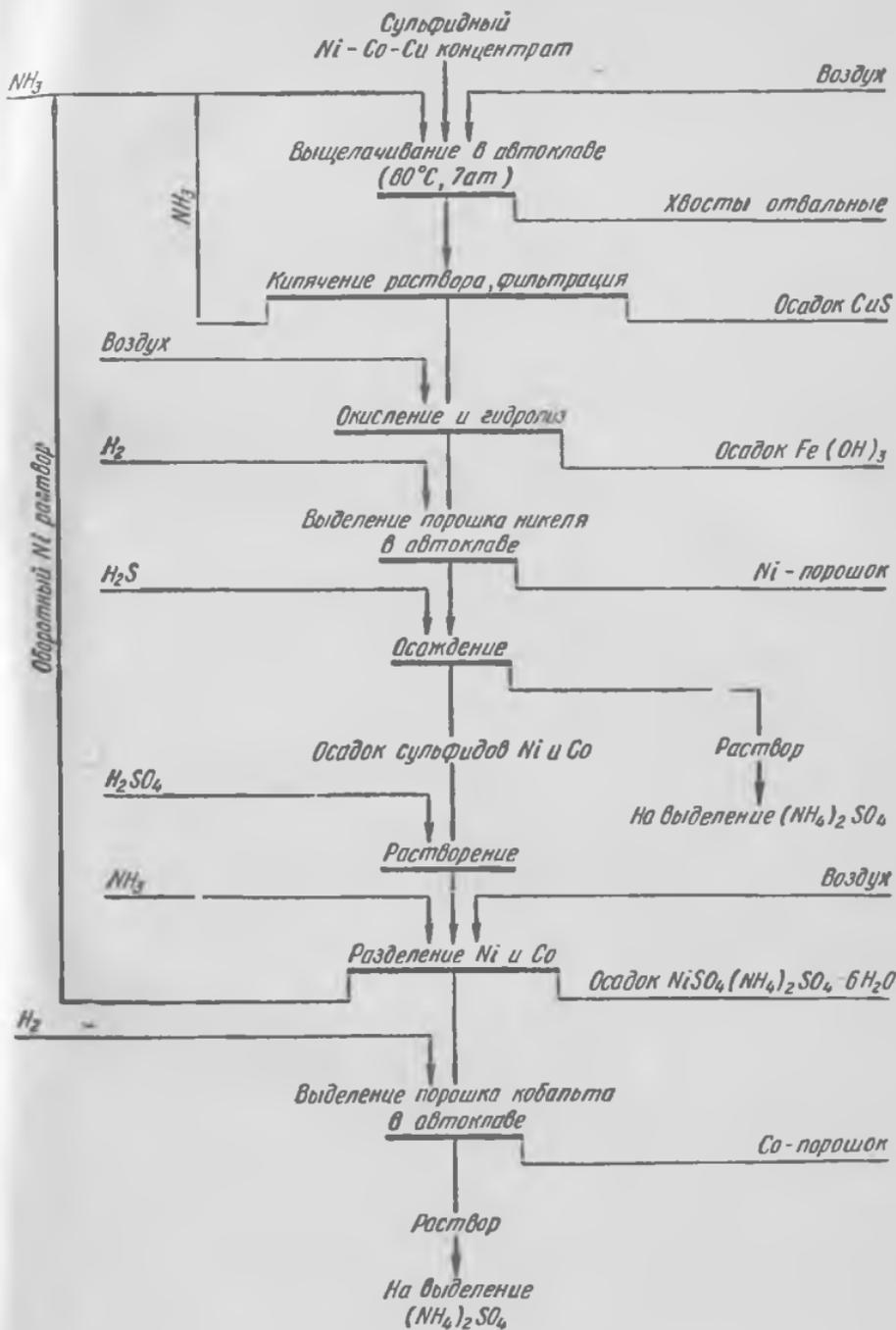


Рис. 4. Схема производства никеля и кобальта из сульфидного Ni-Co-Cu концентрата (фирма «Шеррит — Гордон»)

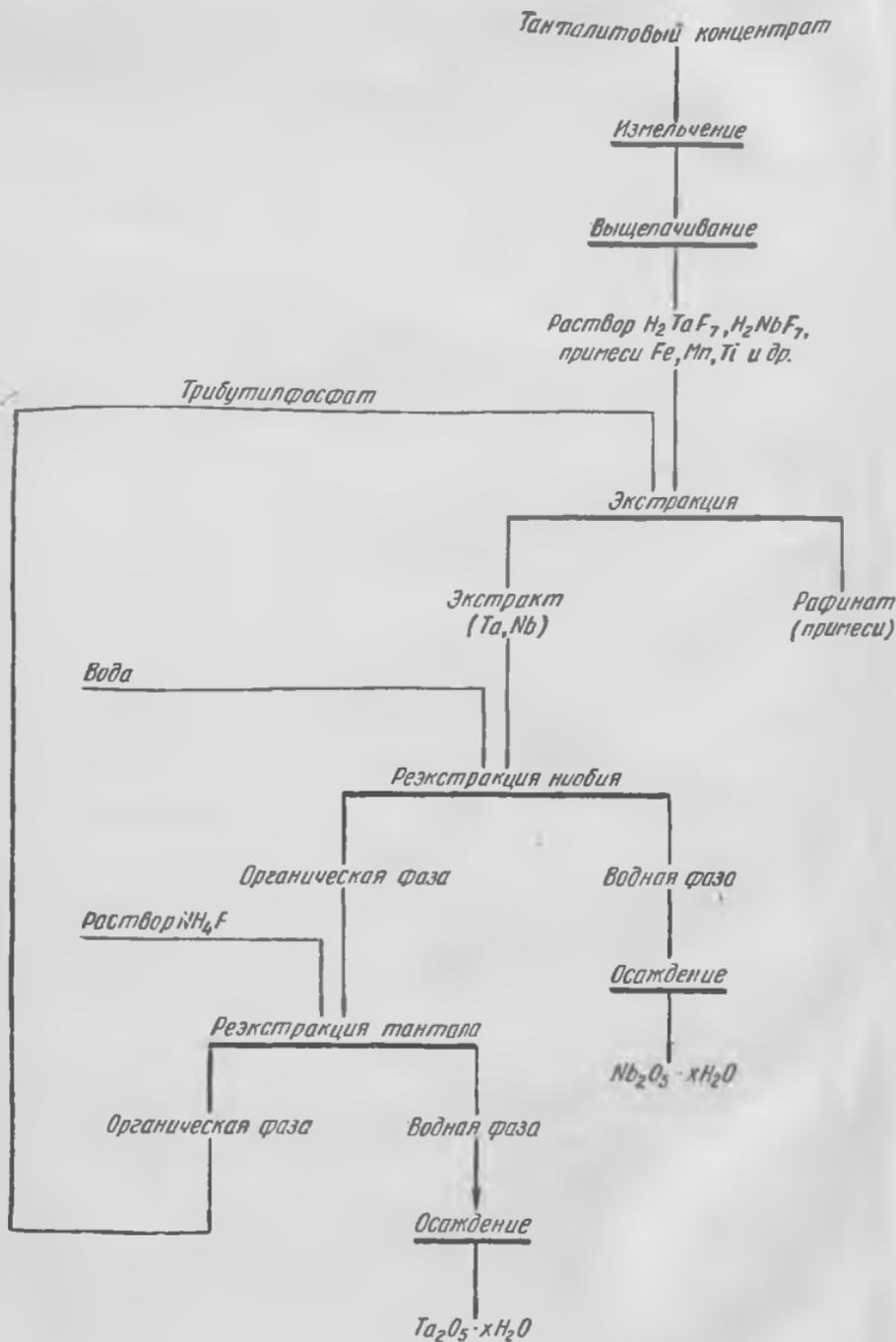


Рис. 5. Схема получения пятиоксидов тантала и ниобия из танталитового концентрата

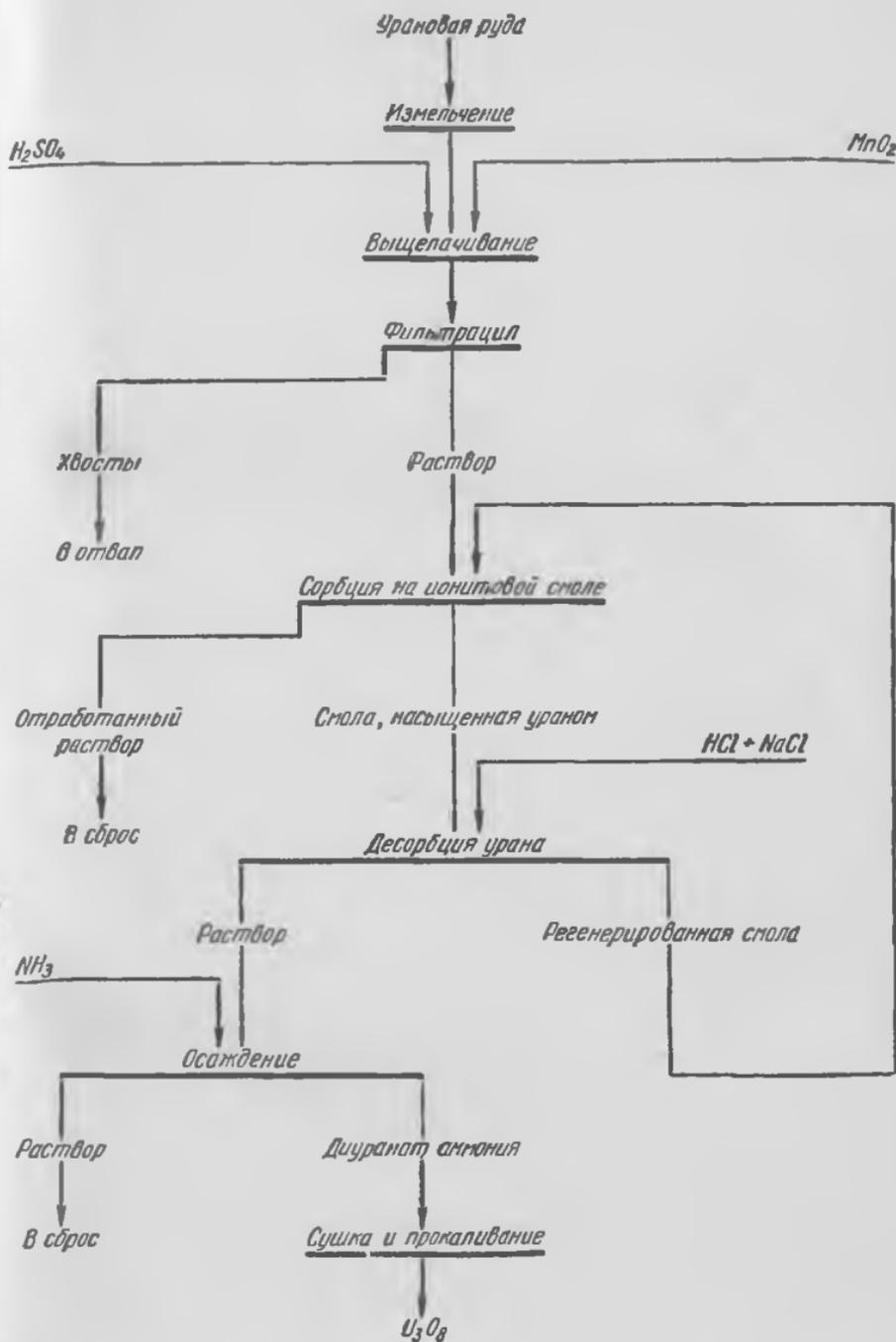


Рис. 6. Схема извлечения урана из урановой руды с получением U_3O_8

водородом выделяют сульфидный Ni—Co концентрат. Последний растворяют в серной кислоте и кобальт отделяют от никеля окислением до Co^{3+} с одновременным образованием высокопрочного аммиачного комплекса. Затем из раствора осаждают водородом порошок кобальта.

Схема 5 (рис. 5). Танталитовый концентрат¹, измельченный до $\sim 0,07$ мм, растворяют в смеси плавиковой и серной кислот. После фильтрации раствор поступает на экстракционное извлечение тантала и ниобия органической жидкостью — трибутилфосфатом. В водном растворе остаются сопутствующие элементы и примеси. Из экстракта обработкой водой рекстрагируют ниобий, а затем раствором фторида аммония — тантал.

Схема 6 (рис. 6). Урановую руду, содержащую U_3O_8 , UO_2 , после дробления и измельчения выщелачивают разбавленными растворами серной кислоты с добавкой окислителя — пиролюзита. Из пульпы уран извлекают сорбцией на ионообменных смолах. После десорбции со смолы раствором $\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ из раствора аммиаком осаждают диуранат аммония. Прокаливанием последнего получают U_3O_8 .

В приведенных выше схемах можно выделить следующие стадии (или операции):

1. *Подготовка рудного материала к выщелачиванию.* К этим операциям относятся: а) механическая обработка рудного материала (дробление, измельчение) с целью раскрытия ценных минералов и создания большой удельной поверхности выщелачиваемой твердой фазы; б) изменение химического состава исходного материала с целью перевода малорастворимых соединений (минералов) в растворимые соединения. Последние операции называют 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, фторосиликатом калия и др.). Среди химических подготовительных операций превалируют пирометаллургические

¹ Минерал танталит (Fe, Mn) $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ содержит 82—86% $\Sigma(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$, преобладает тантал. В концентратах $\Sigma(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$ равна 55—60%.

процессы, основы которых рассматриваются в теории пирометаллургических процессов. Однако в некоторых случаях разложение осуществляется гидрометаллургическим способом. Примером может служить разложение шеелита (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 разобраться в частной технологической схеме производства любого металла.

Теория любого процесса, в основе которого лежат химические взаимодействия, должна включать рассмотренные двух аспектов:

1) термодинамических характеристик процесса, позволяющих определить условия (температуру, давление и концентрации реагентов в растворах), при которых возможно его осуществление, рассчитать тепловой баланс процесса и максимальные извлечения при данном расходе реагента по значениям констант равновесия реакций;

2) кинетики и механизма процесса. Как известно,

термодинамическая возможность протекания реакции — необходимое, но недостаточное условие для ее использования в технологии. Второе условие — приемлемая для практики скорость процесса. Вследствие этого важнейшее значение в особенности для гидропроцессов, протекающих при относительно низких температурах, приобретают кинетические характеристики процесса, механизм его протекания, лимитирующие скорость стадии.

По совокупности термодинамических и кинетических данных можно определить научно обоснованные режимы проведения технологических операций, правильно выбрать типы аппаратов и провести их расчет.

Знание термодинамических и кинетических характеристик важно также для создания математических моделей технологических процессов, используемых при разработке схем автоматического управления.

ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Глава I

НЕОБХОДИМЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ [1, 2]

§ 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 свое агрегатное состояние при образовании раствора, или (при одинаковом агрегатном состоянии веществ) 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 молярных (мольных) долях:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (I.1)$$

где N_i — молярная доля компонента i ;
 n_i — число молей компонента i ;

$\sum n_i$ — сумма чисел молей всех компонентов раствора.

Очевидно, сумма молярных долей всех компонентов раствора равна единице.

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

$$C_i = \frac{n_i}{V}, \quad (1.2)$$

где V — объем раствора.

В том случае, когда 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-весовая концентрация, например моляльность m_i — число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя.

Между молярной долей, моляльностью и молярностью бинарных (двухкомпонентных) растворов существуют простые соотношения (табл. 1).

ТАБЛИЦА 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	$\frac{1000N_2}{M_1(1-N_2)}$	m_2	$\frac{1000C_2}{1000\rho - C_2M_2}$
C_2	$\frac{1000N_2\rho}{M_1 + N_2(M_2 - M_1)}$	$\frac{1000m_2\rho}{1000 + m_2M_2}$	C_2

Примечание. N_2 , m_2 , C_2 , M_2 — соответственно молярная доля, моляльность, молярность и молекулярная масса растворенного вещества; M_1 — молекулярная 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:

$$N_2 \approx \frac{M_1 m_2}{1000} \approx \frac{M_1 C_2}{1000\rho} \quad (I.3)$$

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.

§ 2. Химический потенциал

Условие протекания любого самопроизвольного процесса в системе — уменьшение изобарно-изотермического потенциала (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, т. е. раствор становится насыщенным, когда изменение энергии Гиббса при переходе вещества A в раствор делается равным нулю.

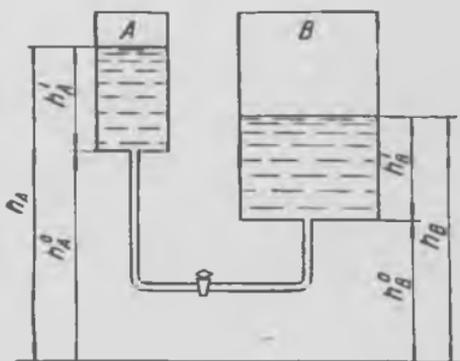


Рис. 7. Модель, иллюстрирующая тенденцию вещества к переходу из одной системы в другую

Этот процесс перехода вещества в раствор, сопровождающийся уменьшением энергии Гиббса, можно сравнить с перетеканием жидкости из сосуда A в сосуд B (рис. 7), 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 единице массы, 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 единицу массы при постоянном уровне жидкости в сосуде:

$$e_p = \left(\frac{\partial E_p}{\partial m} \right)_h, \quad (1.4)$$

где e_p — удельная потенциальная энергия;
 E_p — потенциальная энергия жидкости;
 m — масса жидкости;
 h — высота уровня жидкости.

Поскольку потенциальная энергия равна произведению массы на высоту и ускорение свободного падения, очевидно, удельная потенциальная энергия жидкости пропорциональна высоте ее уровня:

$$e_{p(A)} \approx h_A; \quad e_{p(B)} \approx h_B.$$

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^0, h_B^0);
- 2) зависящего от количества жидкости в сосуде (m), сечения сосуда (s), его формы и т. д. (h'_A, h'_B):

$$h = h^0 + h'(m, s, \dots), \quad (1.5)$$

$$e_p = e_p^0 + e'_p(m, s, \dots). \quad (1.6)$$

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 этого вещества в фазе на 1 моль при сохранении неизменных температуры, давления и концентрации всех других компонентов фазы, т. е.

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

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

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_k n_k. \quad (I.9)$$

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

Величина химического потенциала компонента определяется природой самого 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:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, p) + \mu_i'(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k), \quad (I.10)$$

причем первое слагаемое μ_i° определяется свойствами фазы и самого 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 химический потенциал этого вещества в растворе, то вещество будет переходить в раствор; растворение закончится, когда химический потенциал растворенного вещества сравняется с химическим потенциалом кристаллов.

§ 3. Термодинамические свойства идеальных растворов

Идеальным называют раствор, в котором отсутствует взаимодействие между компонентами, а также между молекулами (атомами, ионами) одного и того же компонента.

Химический потенциал компонента идеального раствора, таким образом, не зависит от концентраций других компонентов.

Поведение компонента в таком растворе должно быть таким же, как поведение одного из компонентов

смеси идеальных газов, состоящей из молекул компонентов раствора, равномерно распределенных в объеме, равном объему раствора.

Сходство идеального раствора со смесью идеальных газов позволяет легко найти выражение для химического потенциала компонентов идеального раствора.

Из определения химического потенциала следует, что он равен энергии Гиббса 1 моля вещества при заданных параметрах раствора.

Определим химический потенциал компонента в растворе, рассматривая его как компонент газовой смеси и используя зависимости, характерные для идеальных газов.

Энергия Гиббса 1 моля вещества в газообразном состоянии

$$G = H - TS = U + pV - TS, \quad (1.11)$$

где U — внутренняя энергия;
 T — температура;
 p — давление;
 V — объем 1 моля;
 S — энтропия.

В системе, имеющей постоянные объем и температуру, изменение количества вещества приводит к изменению давления и не сопровождается изменением внутренней энергии и энтропии 1 моля вещества, так как не происходит поглощения или выделения тепла и не совершается работа.

Поэтому

$$dG = Vdp;$$

из уравнения Клапейрона

$$V = \frac{RT}{p}; \quad dG = RT \frac{dp}{p};$$

после интегрирования получим

$$G - G_0 = RT \ln p - RT \ln p_0$$

и

$$G = (G_0 - RT \ln p_0) + RT \ln p, \quad (1.12)$$

где G_0 — энергия Гиббса системы при давлении p_0 .

Учитывая, что парциальное давление компонента в смеси пропорционально его молярной доле, получим

$$G_i = (G_{i_0} - RT \ln p_{i_0}) + RT \ln p_{\Sigma} N_i,$$

$$G_i = (G_{i_0} + RT \ln p_{\Sigma} - RT \ln p_{i_0}) + RT \ln N_i, \quad (I.13)$$

где p_{Σ} — общее давление.

Таким образом:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln N_i. \quad (I.14)$$

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

$$\mu_i = \psi_i^{\circ} + RT \ln C_i, \quad (I.15)$$

$$\mu_i = \varphi_i^{\circ} + RT \ln m_i. \quad (I.16)$$

В этих выражениях μ_i° , ψ_i° и φ_i° — стандартные химические потенциалы компонента i в растворе при данной температуре, величина которых зависит от способа выражения концентрации.

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:

$$\mu_{\text{ТВ}} = \mu_{\text{раств}}^{\circ} + RT \ln N_{\text{нас}},$$

$$\ln N_{\text{нас}} = \frac{\mu_{\text{ТВ}} - \mu_{\text{раств}}^{\circ}}{RT}.$$

откуда

$$N_{\text{нас}} = \exp \left(\frac{\mu_{\text{ТВ}} - \mu_{\text{раств}}^{\circ}}{RT} \right).$$

Распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями

Условие равновесия при распределении вещества между жидкостями 1—2:

$$\mu_1^\circ + RT \ln N_1 = \mu_2^\circ + RT \ln N_2,$$

$$\ln \frac{N_1}{N_2} = \frac{\mu_2^\circ - \mu_1^\circ}{RT},$$

и отношение равновесных концентраций

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp \left(\frac{\mu_2^\circ - \mu_1^\circ}{RT} \right). \quad (I.17)$$

Давление газа над его раствором

Поскольку химический потенциал газа определяется выражением

$$\mu_{\text{газ}} = \mu_{\text{газ}}^\circ + RT \ln p,$$

условие равновесия

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

Поэтому

$$\ln \frac{p}{N} = \frac{\mu_{\text{раств}}^\circ - \mu_{\text{газ}}^\circ}{RT},$$

$$\frac{p}{N} = \exp \left(\frac{\mu_{\text{раств}}^\circ - \mu_{\text{газ}}^\circ}{RT} \right),$$

или $p = K_{\Gamma} N$,

где

$$K_{\Gamma} = \exp \left(\frac{\mu_{\text{раств}}^\circ - \mu_{\text{газ}}^\circ}{RT} \right). \quad (I.18)$$

Это уравнение выражает закон Генри: парциальное давление растворенного газа пропорционально его молярной доле. Величина K_{Γ} называется коэффициентом Генри.

Давление пара компонентов идеального раствора

Давление насыщенного пара над чистым компонентом (т. е. над раствором с $N=1$) определяется выражением

$$\mu_{\text{раств}}^\circ = \mu_{\text{газ}}^\circ + RT \ln p_{\text{нас}}.$$

а над раствором с молярной долей этого компонента N

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

откуда

$$\mu_{\text{газ}}^{\circ} + RT \ln p_{\text{нас}} + RT \ln N = \mu_{\text{газ}}^{\circ} + RT \ln p,$$

$$\ln p_{\text{нас}} + \ln N = \ln p,$$

$$p = p_{\text{нас}} N. \quad (I.19)$$

• Поскольку $p_{\text{нас}} = \exp\left(\frac{\mu_{\text{раств}}^{\circ} - \mu_{\text{газ}}^{\circ}}{RT}\right)$, это уравнение выражает закон Генри для давления пара растворенного вещества.

В применении к давлению пара растворителя это же уравнение соответствует закону Рауля:

$$\frac{p_{\text{нас}} - p}{p_{\text{нас}}} = (1 - N_1) = N_2, \quad (I.20)$$

где N_1 — молярная доля растворителя;

N_2 — молярная доля растворенного вещества,

т. е. относительное понижение парциального давления пара растворителя равно молярной доле растворенного вещества (второго компонента).

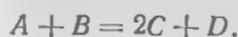
Поскольку уравнение

$$p_i = p_{i(\text{нас})} N_i$$

описывает давление пара и растворителя и растворенных веществ, оно носит название объединенного закона Рауля—Генри.

Равновесие химической реакции

Пусть в растворе протекает реакция



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

$$\mu_A + \mu_B = 2\mu_C + \mu_D$$

или

$$\begin{aligned} \mu_A^{\circ} + RT \ln N_A + \mu_B^{\circ} + RT \ln N_B &= 2(\mu_C^{\circ} + RT \ln N_C) + \\ &+ \mu_D^{\circ} + RT \ln N_D; \end{aligned}$$

$$\mu_A^\circ + \mu_B^\circ - 2\mu_C^\circ - \mu_D^\circ = RT \ln \frac{N_C^2 N_D}{N_A N_B};$$

$$\ln \frac{N_C^2 N_D}{N_A N_B} = f(T);$$

$$\frac{N_C^2 N_D}{N_A N_B} = K. \quad (I.21)$$

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

$$\mu_A^\circ + \mu_B^\circ - 2\mu_C^\circ - \mu_D^\circ = -\Delta G^\circ,$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K. \quad (I.22)$$

§ 4. Реальные растворы. Активность

Допущение об отсутствии взаимодействия между молекулами (атомами, ионами) компонентов раствора выполняется крайне редко только в растворах, образованных очень близкими по химическим свойствам веществами, например одинаковыми соединениями изотопов, оптическими изомерами, близко расположенными в гомологическом ряду углеводородами и их производными (гексан — октан, дибромпропан — дибромэтан, бензол — толуол) и некоторыми другими веществами.

Такие растворы называют совершенными идеальными; химический потенциал любого компонента совершенного идеального раствора линейно зависит от логарифма молярной доли, и закон Рауля — Генри выполняется при любых соотношениях компонентов.

В большинстве реальных растворов закон Рауля — Генри сохраняет силу только при очень малых концентрациях растворенных веществ; такие растворы называют идеальными разбавленными.

В разбавленном растворе (молярная доля растворителя близка к единице, молярные доли растворенных веществ — к нулю) молекулы растворенных веществ отделены друг от друга большим числом молекул растворителя. Поэтому в таком растворе имеет место взаимодействие только 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 концентрации:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ'} + RT \ln N_i, \quad (I.23)$$

$$\mu_i = \varphi_i^{\circ''} + RT \ln m_i, \quad (I.24)$$

$$\mu_i = \psi_i^{\circ'''} + RT \ln C_i. \quad (I.25)$$

Однако стандартные потенциалы $\mu_i^{\circ'}$, $\varphi_i^{\circ''}$ и $\psi_i^{\circ'''}$ в данном случае являются экстраполированными 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 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 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. 8.

При очень малых концентрациях вещества A в растворе ($\ln N_A \ll 0$) раствор A в B имеет свойства идеаль-

ного разбавленного и химический потенциал μ_A линейно зависит от $\ln N_A$, причем экстраполированное (при $\ln N_A = 0$) значение стандартного химического потенциала $\mu_A^{\circ'}$ выше стандартного химического потенциала 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

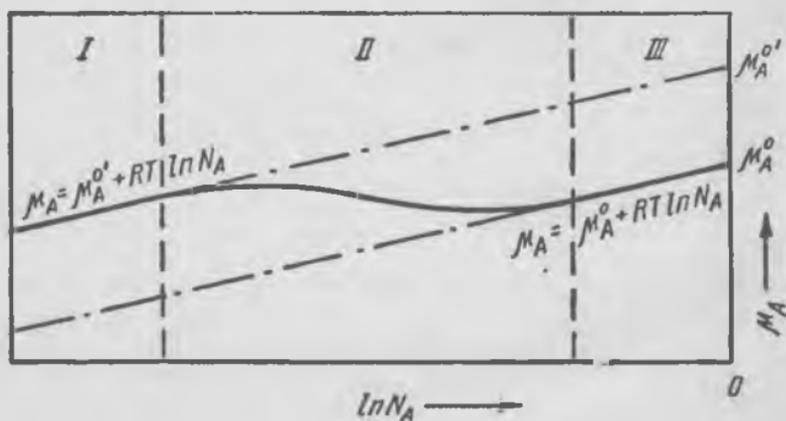


Рис. 8. Зависимость химического потенциала вещества A от концентрации его в растворе:

I— A — растворенное вещество в идеальном разбавленном растворе;
II — промежуточная область с неидеальными свойствами;
III— A — растворитель, с которым B образует идеальный разбавленный раствор

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 соизмеримы, 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

I 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 ввести 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 i описывается выражением

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

Величина коэффициента активности γ_i , входящего в это выражение, может быть определена по отклонению химического потенциала вещества в реальном растворе от рассчитанного в предположении, что раствор идеален:

$$\ln \gamma_i = \frac{\Delta \mu_i}{RT}. \quad (1.27)$$

Поскольку поправка на неидеальность раствора $\Delta \mu_i$ может быть как отрицательной, так и положительной, коэффициент активности может иметь значения, меньшие или большие 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

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

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:

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

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

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

Поэтому в таблицах коэффициентов активности указывается способ выражения концентрации.

§ 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 ли 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 $Me\nu_+ A\nu_-$ при растворении диссоциирует на ν_+ катионов Me^+ и ν_- анионов A^- (где «+» и «-» указывают только знак заряда, но не его величину), то химический потенциал этого вещества в растворе равен сумме химических потенциалов ионов:

$$\mu_{Me\nu_+ A\nu_-} = \nu_+ \mu_{Me^+} + \nu_- \mu_{A^-},$$

или, выражая химические потенциалы ионов через активности,

$$\begin{aligned} \mu_{Me\nu_+A\nu_-} &= \nu_+ (\mu_{Me^+}^\circ + RT \ln a_{Me^+}) + \\ &+ \nu_- (\mu_{A^-}^\circ + RT \ln a_{A^-}), \\ \mu_{Me\nu_+A\nu_-} &= (\nu_+ \mu_{Me^+}^\circ + \nu_- \mu_{A^-}^\circ) + RT \ln a_{Me^+}^{\nu_+} a_{A^-}^{\nu_-}. \end{aligned} \quad (I.34)$$

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

$$\mu_{Me\nu_+A\nu_-} = \mu_{Me\nu_+A\nu_-}^\circ + RT \ln a_{Me\nu_+A\nu_-}, \quad (I.35)$$

в котором

$$\mu_{Me\nu_+A\nu_-}^\circ = \nu_+ \mu_{Me^+}^\circ + \nu_- \mu_{A^-}^\circ, \quad (I.36)$$

$$a_{Me\nu_+A\nu_-} = a_{Me^+}^{\nu_+} a_{A^-}^{\nu_-}. \quad (I.37)$$

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

$$a_{Me\nu_+A\nu_-} = \gamma_{Me^+}^{\nu_+} \gamma_{A^-}^{\nu_-} m_{Me^+}^{\nu_+} m_{A^-}^{\nu_-}. \quad (I.38)$$

При диссоциации 1 молекулы $Me\nu_+A\nu_-$ образуется ν_+ катионов и ν_- анионов, поэтому

$$m_{Me^+} = \nu_+ m_{Me\nu_+A\nu_-}, \quad (I.39)$$

$$m_{A^-} = \nu_- m_{Me\nu_+A\nu_-}. \quad (I.40)$$

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} :

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

Таким образом:

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

или

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

Выражение (1.42) может быть использовано либо для определения средней ионной активности электролита в растворе, либо (после экспериментального определения активности) для расчета среднего коэффициента активности.

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

$$\begin{aligned} a_{NaCl} &= m^2 \gamma_{\pm}^2; & a_{CaCl_2} &= 4m^3 \gamma_{\pm}^3; \\ a_{CuSO_4} &= m^2 \gamma_{\pm}^2; & a_{LaCl_3} &= 27m^4 \gamma_{\pm}^4; \\ a_{Fe_2(SO_4)_3} &= 108m^5 \gamma_{\pm}^5, \end{aligned}$$

где m — моляльная концентрация соли.

Следует отметить, что в случае неполной диссоциации электролита в растворе, когда

$$\begin{aligned} m_{Me^{+}} &< v_{+} m_{Me_{v_{+}}A_{v_{-}}}, \\ m_{A^{-}} &< v_{-} m_{Me_{v_{+}}A_{v_{-}}} \end{aligned}$$

и в растворе, кроме ионов, присутствуют недиссоциированные молекулы $Me_{v_{+}}A_{v_{-}}$, 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 измерению 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 являются наиболее универсальными, так как при их использовании экспериментально определяется активность одного и того же 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) растворителя.

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

§ 6. Расчет коэффициентов активности электролитов в разбавленных растворах

Как уже отмечалось, растворы электролитов, содержащие ионы, далеки 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 концентра-

циях 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:

$$G_i = G_{0i} + G_{эi},$$

где G_i — полное значение свободной энергии одного вида ионов в реальном растворе;

G_{0i} — то же, в идеальном растворе;

$G_{эi}$ — поправка, обусловленная электростатическим взаимодействием.

Поскольку $\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j}$ или для единицы объема раствора

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial C_i}\right)_{p, T, C_j},$$

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial C_i}\right)_{p, T, C_j} = \left(\frac{\partial G_{0i}}{\partial C_i}\right)_{p, T, C_j} + \left(\frac{\partial G_{эi}}{\partial C_i}\right)_{p, T, C_j}$$

или

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln C_i + \left(\frac{\partial G_{эi}}{\partial C_i}\right)_{p, T, C_j}$$

т. е.

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G_{эi}}{\partial C_i}\right)_{p, T, C_j}$$

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

Электростатическая теория позволяет определить потенциальную 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:

$$\ln \gamma_i = - \frac{z_i^2 e^3}{(ekT)^{3/2}} \sqrt{\frac{2\pi N_0}{1000}} \sqrt{I}, \quad (1.43)$$

или

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}, \quad (1.44)$$

где γ_i — коэффициент активности иона i ;

z_i — заряд иона;

e — заряд электрона ($4,803 \cdot 10^{-10}$ эл. ст. ед.);

ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя (для воды при 25°C $\epsilon = 78.56$);

k — константа Больцмана ($1.3805 \cdot 10^{-16}$ эрг·град $^{-1}$);

I — ионная сила раствора.

Величину I определяют по формуле

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

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

Для водных растворов при 25°C получим уравнения

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

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

При выводе уравнения Дебая — Гюккеля были 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 счи-

тать 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 протяженность (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:

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

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

B — постоянная.

Коэффициент B для водных растворов равен $(0,325—0,345) \cdot 10^8 \text{ см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{л}^{1/2}$. Средний эффективный диаметр ионов, подбираемый эмпирически, изменяется в пре-

делах от $3 \cdot 10^{-8}$ до $11 \cdot 10^{-8}$ см. Уравнение (1.48) называют уравнением Дебая—Гюккеля второго приближения; оно пригодно для определения коэффициентов активности в растворах с ионной силой до 0,05. В тех случаях, когда значение среднего эффективного диаметра для ионов того же заряда и сходных по химической природе с ионами, для которых определяется γ_{\pm} , неизвестно, можно воспользоваться приближенным уравнением Гюнтельберга, в котором принято $a = 3 \cdot 10^{-8}$ см:

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

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) была введена поправка — линейный по ионной силе член cI :

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{Az_+ z_- \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} + cI, \quad (1.50)$$

где c — константа, подбираемая эмпирически; в ряде случаев $c \approx 0,1 z_+ z_-$

Довольно точная оценка коэффициентов активности может быть получена с помощью эмпирического уравнения Дэвиса:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 z_+ z_- \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right). \quad (1.51)$$

На рис. 9 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 увели-

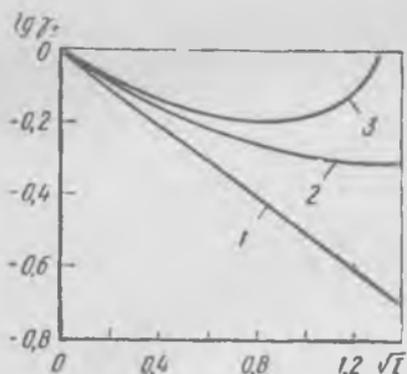


Рис. 9. Характер зависимости $\lg \gamma_{\pm}$ от \sqrt{I} , соответствующий уравнениям (1.47) (1); (1.48) (2); (1.50) (3) для одно-одновалентного электролита

чение γ_{\pm} при росте концентрации, причем γ_{\pm} может стать больше единицы. Подобный ход зависимости наблюдается в действительности (рис. 10).

Полуэмпирическое уравнение (1.50) пригодно для определения коэффициентов активности в растворах с $I \leq 0,1-0,3$. При дальнейшем повышении концентрации изменение коэффициентов активности обусловлено в основном влиянием ассоциации и гидратации ионов

и не может быть объяснено с помощью электростатической теории.

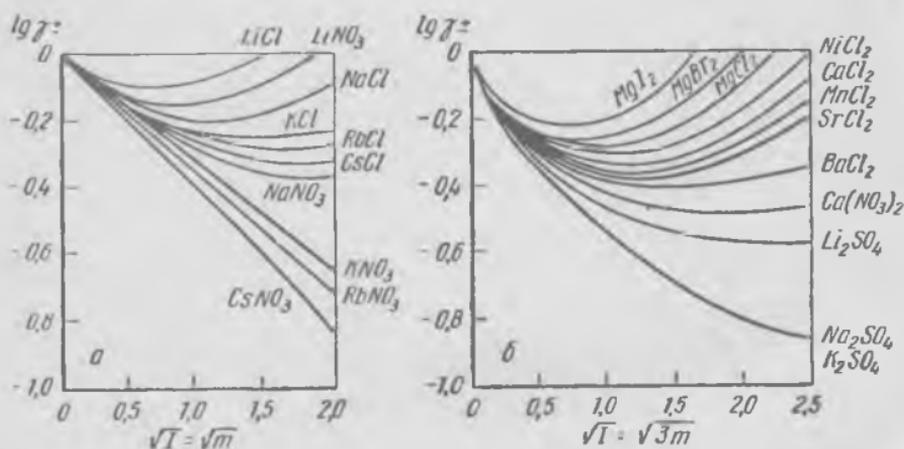


Рис. 10. Наблюдаемая зависимость $\lg \gamma_{\pm}$ от \sqrt{I} для одно-одновалентных электролитов (а) и одно-двух и двух-одновалентных электролитов (б) при 25°C

§ 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 тепловым 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).

Ассоциация приводит к снижению концентрации свободных ионов, т. е. к уменьшению коэффициента активности.

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

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

$$dn_i = n_i e^{\frac{A}{kT}} 4\pi r^2 dr, \quad (I.52)$$

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:

$$A = -\frac{z_i z_j e^2}{er}.$$

Поэтому

$$dn_i = n_i \left[\exp \left(-\frac{z_i z_j e^2}{erkT} \right) \right] 4\pi r^2 dr. \quad (I.53)$$

Зависимость плотности распределения ионов i (т. е. $\frac{dn_i}{dr}$)

от радиуса $\rho(r)$, характеризующая вероятность нахождения этих ионов на различных расстояниях от центрального иона j , проходит через минимум (рис. 11). Расстояние h , соответствующее точке минимума, равно

$$h = \frac{|z_i z_j| e^2}{2\epsilon kT}. \quad (1.54)$$

Уменьшение r при значениях, меньших h , приводит к быстрому увеличению плотности распределения ионов

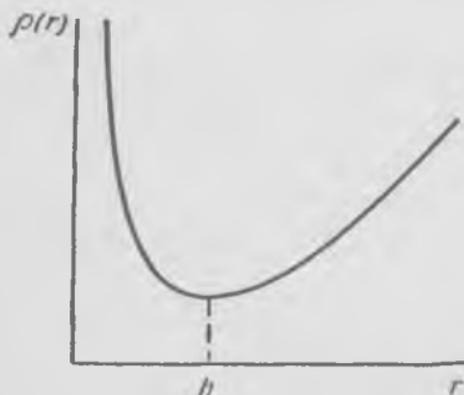


Рис. 11. Характер плотности распределения ионов $\rho(r)$ вокруг противоположно заряженного центрального иона

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 сфере 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.

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 равным 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, в растворах, содержащих в 1000 г H_2O 20 молей $LiBr$, 9 молей $CaBr_2$, 16 молей $HClO_4$, γ соответственно равен 485, 696, 500. При одинаковой концентрации электролита в растворе коэффициент активности тем больше, чем сильнее гидратированы 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 электролитов» [6].

Данные, характеризующие зависимость коэффициентов активности некоторых электролитов и воды от концентрации или ионной силы раствора, представлены в табл. 2 и 3 и на рис. 10

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ γ_{\pm} СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
ПРИ 25° С (m — КОНЦЕНТРАЦИЯ В МОЛЯХ НА 1000 Г ВОДЫ) γ_{\pm} при концентрациях, моли/1000 г H₂O

Электролит	γ_{\pm} при концентрациях, моли/1000 г H ₂ O										
	0,001	0,01	0,05	0,1	0,3	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	0,764	0,750	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	0,601	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	—	—	—
Cu ₂ SO ₄	0,74	0,41	0,21	0,15	0,101	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 ₂ PO ₄	—	—	—	0,293	0,216	0,134	—	—	—	—	—
LaCl ₃	—	—	—	0,314	0,274	0,266	—	—	—	—	—
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 ₄ Fe(CN) ₆	—	—	—	0,268	0,212	0,155	0,128	—	—	—	—
K ₃ 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	—	—

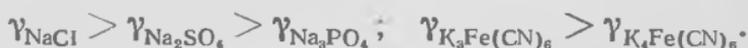
ТАБЛИЦА 3
 КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ С ОДИНАКОВОЙ АКТИВНОСТЬЮ ВОДЫ ($a_{\text{H}_2\text{O}}$)
 ПРИ 25° С, МОЛИ НА 1000 Г H₂O

$a_{\text{H}_2\text{O}}$	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	—	—	—	—	—

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:



3. Коэффициенты активности электролитов, образованных одним и тем же анионом, как правило, уменьшаются по мере увеличения заряда катиона:



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 $\nu'_+ : \nu'_- = \nu''_- : \nu''_+$):



Это можно объяснить сильной гидратацией катионов и отсутствием гидратации 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: $\text{Li}^+ > > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ \geq \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$. Для гидроокисей порядок изменяется на обратный.

6. Значения коэффициентов активности электролитов, образованных одновалентными анионами с катионами Li^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , соответствуют ряду:



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 молей на 1000 г воды.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курс физической химии. Т. II. М., «Химия», 1966. 656 с. с ил. Авт.: Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. Н. Еремин и др.
2. Эверет Д. Введение в химическую термодинамику. Пер. с англ. М., ИЛ, 1963. 299 с. с ил.
3. Ионоселективные электроды. Под ред. Р. Дарста. Пер. с англ. М., «Мир», 1972. 430 с. с ил.
4. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М., «Химия», 1966. 575 с. с ил.
5. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. Пер. с англ. М., ИЛ, 1963. 640 с. с ил.
6. Вопросы физической химии растворов электролитов. Под ред. Г. И. Микулина. Л., «Химия», 1968. 418 с. с ил.

Глава II ТЕРМОДИНАМИКА ПРОСТОГО РАСТВОРЕНИЯ

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

Избирательность достигается соответствующим подбором реагентов и созданием условий (концентрация

* 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.

реагентов, температура и т. д.), 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 реагентов число фаз может быть значительно больше.

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, которое присутствовало в исходном материале.

В природе встречается сравнительно мало минералов, хорошо растворимых в воде: это в основном хлориды щелочных металлов и магнезия — каменная соль NaCl , сильвин 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 или хлорирующий 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 $Me_{v_k} A_{v_a}$ 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.

§ 1. Энергия кристаллической решетки [1—3]

Энергия связи между ионами в кристалле называется энергией кристаллической решетки.

Энергия кристаллической решетки соли есть изменение внутренней энергии при переходе от твердой соли к ионному газу, состоящему из тех же ионов, что и кристалл. Эта энергия поглощается при разрушении кристаллической решетки и выделяется при ее образовании из ионов.

Энергия кристаллической решетки определяется в основном электростатическим взаимодействием ионов и может быть рассчитана теоретически.

Для кристаллических решеток, образованных ионами, не поляризуемыми друг друга (галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, соли с крупными комплексными ионами), достаточно точные результаты дает расчет энергии решетки по уравнению Капустинского:

$$U_{\text{кр}} = 287,2 \frac{z_{\text{к}} z_{\text{а}} \nu}{r_{\text{к}} + r_{\text{а}}} \left[1 - \frac{0,345}{r_{\text{к}} + r_{\text{а}}} + 0,00870 (r_{\text{к}} + r_{\text{а}}) \right], \quad (\text{II.1})$$

где $U_{\text{кр}}$ — энергия кристаллической решетки, ккал/моль;

$z_{\text{к}}$ и $z_{\text{а}}$ — заряды катиона и аниона;

$r_{\text{к}}$ и $r_{\text{а}}$ — кристаллохимические радиусы катиона и аниона, Å (по Гольдшмидту);

ν — число ионов, образующих молекулу данной соли.

В случае солей типа Me_2A и Me_3A , а также солей переходных металлов это уравнение дает лишь приближенную оценку.

Анализ уравнения Капустинского показывает, что прочность кристаллической решетки возрастает при увеличении зарядов катиона и аниона, уменьшении их радиусов и увеличении числа ионов, образующих молекулу соли.

Прямое экспериментальное определение энергии решетки затруднительно и осуществлено только в нескольких случаях. В частности, энергия кристаллической решетки NaCl была определена как сумма теплоты

сублимации кристаллической соли и теплоты диссоциации NaCl_r на Na_r^+ и Cl_r^- , найденной при непосредственном изучении равновесия в газовой фазе.

Значительно проще определить энергию кристаллической решетки посредством косвенного метода, используя термохимический цикл Борна—Габера. В этом цикле полагают, что кристаллическая соль претерпевает следующие превращения:



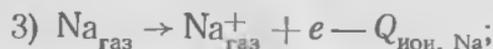
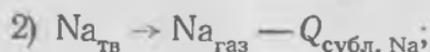
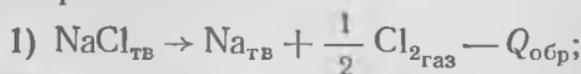
а) один моль кристаллической соли превращается в элементы в их стандартном состоянии; при этом поглощается количество энергии, равное термохимической теплоте образования соли;

б) элементы в их стандартных состояниях превращаются в газообразные ионы; при этом затрачивается энергия образования газообразного катиона и энергия образования 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, по определению, энергии кристаллической решетки.

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

Рассмотрим использование цикла Борна—Габера на примере NaCl :





где

$Q_{\text{обр}}$ — теплота образования NaCl из элементов в стандартном состоянии, $U_{\text{обр}} = -\Delta H_{\text{NaCl}}$, определяется калориметрическим способом;

$Q_{\text{субл. Na}}$ — теплота сублимации натрия, измеряется калориметрически или рассчитывается по зависимости давления пара натрия от температуры;

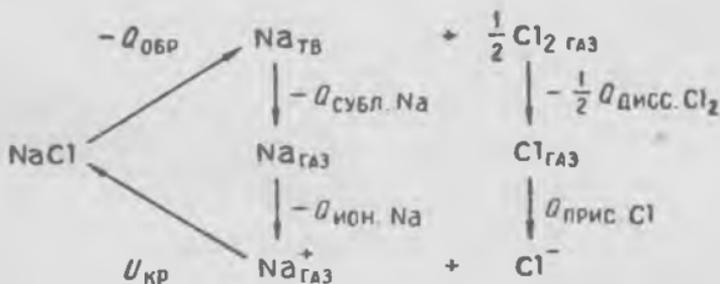
$Q_{\text{ион. Na}}$ — энергия ионизации атома натрия, рассчитывается по спектральным данным;

$Q_{\text{дисс. Cl}_2}$ — энергия диссоциации хлора, рассчитывается по данным, полученным при изучении равновесия между молекулами и атомами хлора;

$Q_{\text{прис. Cl}}$ — энергия присоединения электрона к атому хлора (сродство хлора к электрону), определяемая методом поверхностной ионизации;

$U_{\text{кр}}$ — энергия кристаллической решетки.

Все эти превращения можно представить схемой:



$$-Q_{\text{обр}} - Q_{\text{субл. Na}} - Q_{\text{ион. Na}} - \frac{1}{2} Q_{\text{дисс. Cl}_2} +$$

$$+ Q_{\text{прис. Cl}} + U_{\text{кр}} = 0;$$

$$U_{\text{кр}} = Q_{\text{обр}} + Q_{\text{субл. Na}} + Q_{\text{ион. Na}} + \frac{1}{2} Q_{\text{дисс. Cl}_2} - Q_{\text{прис. Cl}}$$

Значения всех термодимических величин, используемых для расчета энергии кристаллической решетки NaCl, приведены ниже, ккал/моль:

Теплота образования NaCl _{ТВ} ($-\Delta H_{\text{NaCl}}$)	98,2
Теплота сублимации Na	25,9
Энергия ионизации Na	118,6
Половина энергии диссоциации Cl ₂	29,0
Сродство хлора к электрону	87,3

Подставив эти значения в выражение для расчета $U_{\text{кр}}$, получим $U_{\text{кр}} = 98,2 + 25,9 + 118,6 + 29,0 - 87,3 = 184,4$ ккал/моль, что в пределах ошибок эксперимента согласуется с величиной, полученной прямым измерением (181,3 ккал/моль).

В соответствии с определением, энергия кристаллической решетки равна взятому с противоположным знаком изменению энтальпии при образовании твердого вещества из ионных газов. Хотя для конденсированных систем при температурах, близких к стандартной, различие между энтальпией и изобарно-изотермическим потенциалом невелико, все же для точного определения энергии Гиббса кристаллической решетки необходимы данные об изменении энтропии.

Изменение энтропии иона при переходе из кристаллической решетки в газообразное состояние ($\Delta S_{\text{сб}}$) может быть рассчитано с помощью эмпирического уравнения [3]

$$\Delta S_{\text{сб}} = 25,7 + 1,5 \frac{z^2}{r}, \quad (\text{II.2})$$

где z — заряд иона,
 r — его радиус, Å.

Энтропия образования кристаллической решетки из газообразных ионов равна

$$\Delta S_{\text{кр}} = 25,7 \nu + 1,5 \left(\frac{\nu_{\text{к}} z_{\text{к}}^2}{r_{\text{к}}} + \frac{\nu_{\text{а}} z_{\text{а}}^2}{r_{\text{а}}} \right), \quad (\text{II.3})$$

где $\nu_{\text{к}}$, $\nu_{\text{а}}$ и ν — соответственно число катионов, анионов и суммарное число ионов в молекуле вещества.

§ 2. Энергия гидратации ионов

Под гидратацией понимается совокупность изменений, связанных с образованием ионного раствора определенного состава из ионов в газообразном состоянии и воды. В соответствии с этим энергия Гиббса, энтальпия и энтропия гидратации соли — это изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии при переходе ионов, образующих эту соль, из газообразного состояния в раствор.

Физические и химические свойства воды [2, 4, 5]

Основную роль в процессе гидратации играют свойства, особенности строения молекул и структура воды.

Спектроскопическими исследованиями молекул воды в газообразном состоянии установлено, что они нелинейны; атомы водорода расположены на расстоянии $0,97 \text{ \AA}$ от атома кислорода и $1,54 \text{ \AA}$ между собой; угол связи H—O—H равен $105^{\circ}03'$ (рис. 12).

Изолированная молекула воды имеет дипольный момент, равный $1,86 D$ ($1,86 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед.·см), направленный по биссектрисе угла (отрицательный полюс диполя со стороны кислорода).

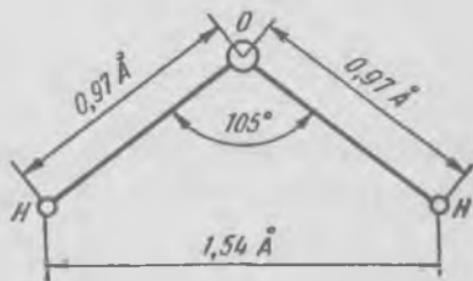


Рис. 12. Строение молекулы H_2O

Стереохимия молекулы воды определяется четырьмя тетраэдрически расположенными орбиталями в «валентной оболочке» атома кислорода. Две из орбиталей используются для связей O—H , а две другие заняты неподеленными парами электронов. Избыток электронной плотности в местах расположения неподеленных пар электронов создает два отрицательных полюса, а недостаток ее в местах расположения протонов — два положительных полюса. Электрические заряды размещаются в вершинах тетраэдра, центром которого является атом кислорода (рис. 13).

Структура воды, подобно структуре льда, в значительной степени определяется водородными связями, приводящими к высокой степени ассоциации. Вода имеет отчетливо выраженный ближний порядок, обнару-

живаемый при изучении рассеяния рентгеновских лучей по функции радиального распределения $\rho(r)$ (рис. 14). Эта функция выражает среднее число молекул в единице объема жидкости на расстоянии r от центра выбранной молекулы, отнесенное к среднему числу молекул в единице объема. На больших расстояниях $\rho(r)$ стремится к среднему значению плотности [$\rho(r) \rightarrow 1$], в области

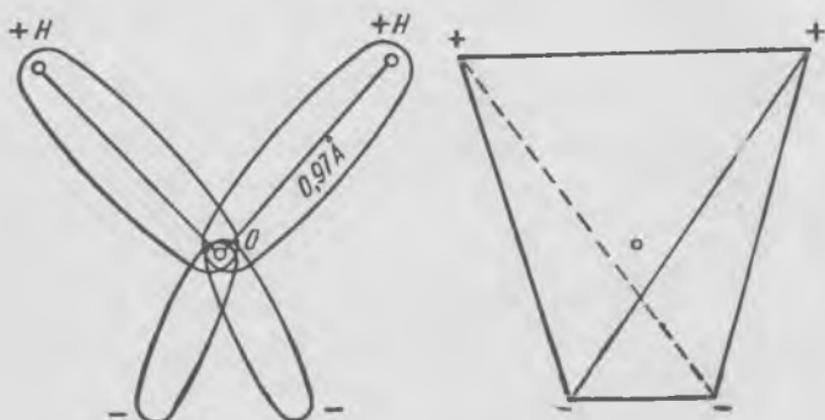


Рис. 13. Расположение электрических полюсов в молекуле воды

малых расстояний наблюдаются максимумы плотности при значениях $r = 2,9 - 3,05 \text{ \AA}$ и менее четкие при $r \approx 5$ и 7 \AA . Расстояния $\sim 3 \text{ \AA}$ 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, два из которых ковалентно связаны с центральным атомом, а два других образуют с ним водородную связь, оставаясь ковалентно связанными с другими атомами кислорода (рис. 15).

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

Подобное взаимное расположение молекул воды приводит к образованию ажурной структуры (рис. 16), 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%, при нагревании от 0 до 4°С она повышается еще на 0,012%.

Поэтому среднее число ближайших соседей в жидкой воде (4,4—4,9) несколько выше, чем у льда (4).

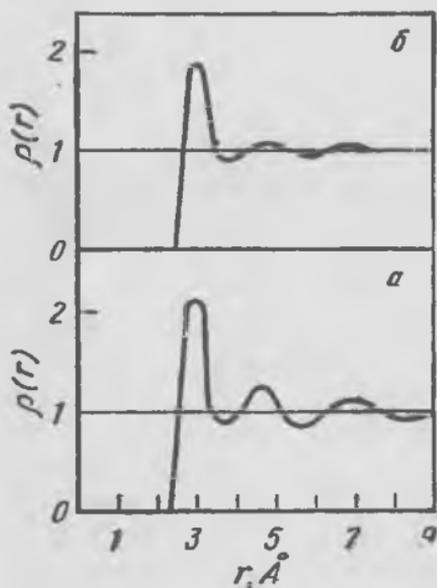


Рис. 14. Функции радиального распределения молекул в воде при 1,5°С (а) и 83°С (б)

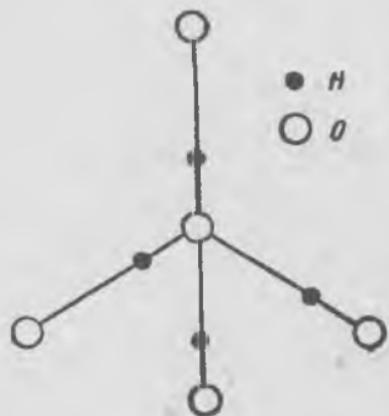
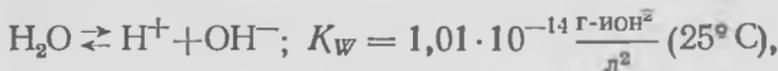


Рис. 15. Элемент структуры льда

Более выраженными, чем у других соединений водорода, межмолекулярными связями объясняется относительно высокая температура плавления и кипения воды:

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

Электропроводность тщательно очищенной воды, обусловленная некоторой диссоциацией, равна при 18°С $4 \cdot 10^{-8}$ Ом⁻¹·см⁻¹. Реакцию диссоциации обычно описывают уравнением



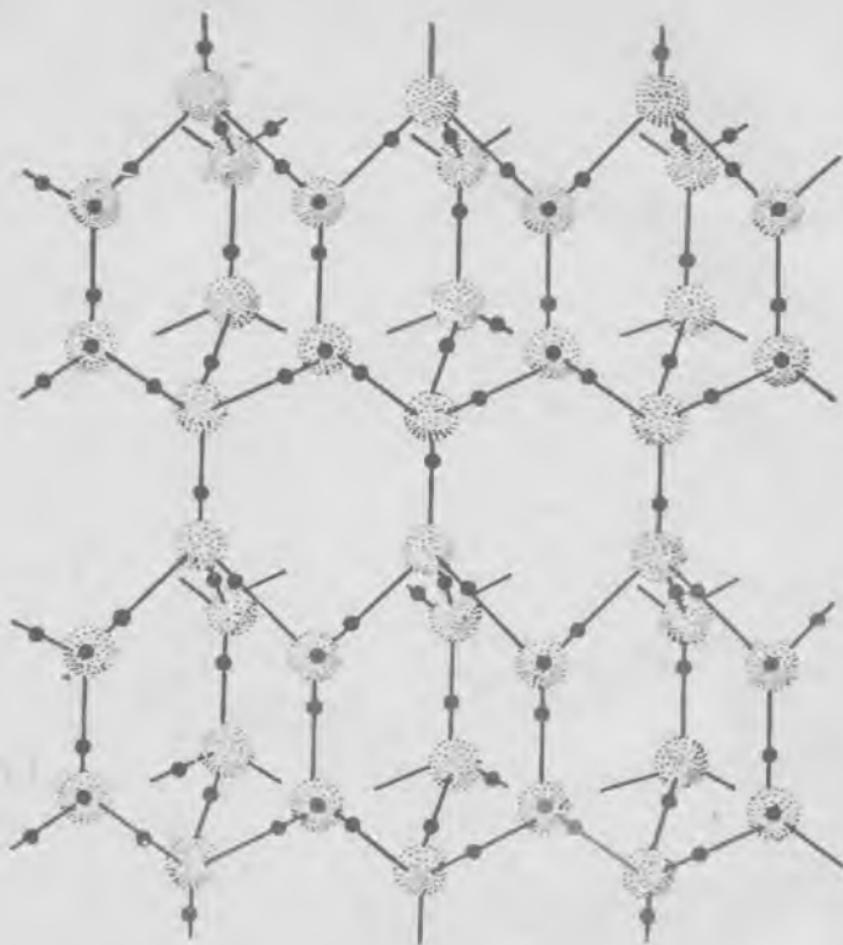
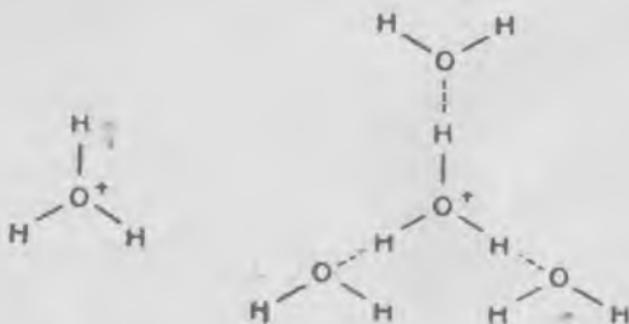


Рис. 16. Структура льда

но на самом деле вероятность существования негидратированных ионов H^+ очень мала ($1 \cdot 10^{-190}$), так как межмолекулярное взаимодействие обуславливает образование в воде ассоциатов — ионов гидроксония — H_3O^+ и гидратированного гидроксония — $H_9O_4^+$:



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 растворяемого кристалла гидратную оболочку, ослабляют связи между ионами (в ϵ раз по сравнению с вакуумом), вследствие чего происходит растворение с диссоциацией.

Взаимодействие ионов с водой. Эмпирические уравнения для расчета энергии гидратации [2—4]

Взаимодействие ионов с водой (гидратация ионов) имеет очень сложный характер. Оно может включать «химическую» составляющую, т. е. образование координационных соединений с ковалентной связью между ионом и молекулами воды; возможность образования таких связей обусловлена наличием у атома кислорода неподеленных электронных пар. Между ионом и диполями воды действуют электростатические силы, происходит поляризация молекул воды в поле иона, ион взаимодействует с растворителем как с диэлектрической средой, возникают изменения в структуре воды и т. д. Кроме того, возможно также (в растворах с высокой концентрацией) взаимодействие между растворенными ионами с противоположными зарядами, приводящее к образованию ионных ассоциатов (пар, тройников и т. д.).

В настоящее время нет методики расчета термодинамических параметров гидратации ионов, учитывающей все виды взаимодействия между ионом и растворителем. Существующие модели (М. Борна, К. П. Мищенко и А. М. Сухотина и др.) включают только взаимодействия «физического» типа. Между тем, если в растворе происходит образование комплексов, то силы, имеющие «химическую» природу, намного превосходят все остальные и дают наибольший вклад в энергию гидратации.

Довольно высокая точность и простота вычисления энергии гидратации ионов обеспечиваются при использовании эмпирических уравнений. Первое из них близко по форме к уравнению Борна:

$$\Delta H_{\text{гидр}} = - \frac{165,5z^2}{r_{\text{и}} + \Delta} \text{ ккал/г-ион,} \quad (\text{II.4})$$

где $\Delta H_{\text{гидр}}$ — энтальпия гидратации иона;

$r_{\text{и}}$ — радиус иона, Å;

Δ — постоянная поправка, равная 0,4 для анионов и 0,8 для катионов.

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

$$\Delta H_{\text{гидр}} = - \frac{Nnze\mu}{(r_{\text{и}} + r_{\text{H}_2\text{O}} \pm \beta)^2}$$

где N — число Авогадро;

n — число молекул воды в ближнем к иону слое;

ze — величина заряда иона (без учета его знака);

μ — дипольный момент воды;

$r_{\text{H}_2\text{O}}$ — эффективный радиус молекулы воды, принимаемый равным 1,93 Å;

β — поправка, связанная с асимметрией положения диполя 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 $\beta = 0,25$ Å.

При подстановке $r_{\text{H}_2\text{O}} = 1,93$ Å, $\beta = 0,25$ Å и $n = 8$ (одинакового для всех ионов) и численных значений остальных величин получим

$$\Delta H_{\text{гидр}} = - \frac{1017,4z}{(r_{\text{и}} + 1,93 \pm 0,25)^2} \text{ ккал/г-ион.} \quad (\text{II.5})$$

Экспериментальное определение энергии гидратации

Экспериментально энергия гидратации определяется 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:



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

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

Теплоту растворения соли определяют калориметрическим методом или (менее точно) из зависимости растворимости от температуры:

$$\ln m = \frac{Q_{раств}}{RT} + \text{const},$$

где m — концентрация насыщенного раствора соли, выраженная любым способом.

Теплота растворения вычисляется по тангенсу угла наклона прямой в координатах $\ln m - \frac{1}{T}$.

Величина $Q_{гидр}^-$, 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 общепризнанным является метод разделения, предложенный К. П. Мищенко. В основе метода лежит предположение о равенстве химических теплот гидратации ионов Cs^+ и I^- . Это предположение обосновывается в первую очередь практически одинаковым расстоянием между центрами

ионов и диполей воды при гидратации (с учетом несимметричности положения диполя): $r_{Cs^+} = 1,69 \text{ \AA}$; $r_{I^-} = 2,16 \text{ \AA}$; $r_{Cs^+} + 0,25 \approx r_{I^-} - 0,25$. Кроме того, ионы Cs^+ и I^- имеют одинаковое строение электронных оболочек (по 54 электрона). Определив $Q_{гидр}^{Cs^+} = Q_{гидр}^{I^-} = \frac{1}{2} Q_{гидр}^{CsI}$, можно затем рассчитать теплоты гидратации других ионов:

$$Q_{гидр}^{Cl^-} = Q_{гидр}^{CsCl} - Q_{гидр}^{Cs^+},$$

$$Q_{гидр}^{K^+} = Q_{гидр}^{KI} - Q_{гидр}^{I^-} \text{ и т. д.}$$

В пользу метода Мищенко говорит множество опытных данных, например полученные в результате расчетов близкие значения теплот гидратации ионов K^+ , NH_4^+ и Cl^- , имеющих в водных растворах одинаковые кажущиеся ионные объемы.

Рассчитанные по методу Мищенко значения энтальпии гидратации некоторых ионов приведены в табл. 4.

Из приведенных данных можно сделать следующие выводы.

1. Энтальпии гидратации растут примерно пропорционально квадрату заряда ионов:

Катион	Me^+	Me^{2+}	Me^{3+}	Me^{4+}
$-\Delta H_{гидр}$, ккал/г-ион	100	400(100·2 ²)	1000(100·2 ³)	1600(100·2 ⁴)

2. Энтальпии гидратации уменьшаются с возрастанием радиуса ионов.

Этим объясняется кажущаяся аномалия некоторых свойств лития в водном растворе в сравнении с другими щелочными металлами. Атомные радиусы в ряду щелочных металлов растут от Li к Cs, и литий в химическом отношении менее активен, чем другие щелочные металлы. Вместе с тем в водной среде Li — самый электроотрицательный элемент (нормальный потенциал Li равен —3,02 В, Na — 2,71 В). Это связано с сильной гидратацией иона лития, что обуславливает большие энергетические различия между литием и 1-н. раствором его ионов по сравнению с менее гидратированным ионом натрия. В

ТАБЛИЦА 4

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ И ЭНЕРГИЯ ГИББСА ГИДРАТАЦИИ
НЕКОТОРЫХ ИОНОВ ПРИ 25° С [4]

Ион	$-\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ}$, ккал/г-ион		$-\Delta S_{\text{гидр}}^{\circ}$, э. е.	$-\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ}$, ккал/г-ион	Ион	$-\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ}$, ккал/г-ион		$-\Delta S_{\text{гидр}}^{\circ}$, э. е.	$-\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ}$, ккал/г-ион
Ag ⁺	117	15,93	113	BH ₄ ⁻	—	11,8	—	—	
Al ³⁺	1125	104,4	1094	Br ⁻	76	13,42	72	—	
Ba ²⁺	320	31	310	BrO ₃ ⁻	—	22,2	—	—	
Be ²⁺	601	81	577	CH ₃ COO ⁻	101	—	—	—	
Ca ²⁺	386	43,9	373	Cl ⁻	84	17,1	79	—	
Cd ²⁺	439	48,3	425	ClO ₃ ⁻	69	—	—	—	
Ce ³⁺	860	82	836	ClO ₄ ⁻	54	13,3	50	—	
Ce ⁴⁺	1566	—	—	CN ⁻	83	23	76	—	
Co ²⁺	499	63,1	480	CNO ⁻	93	—	—	—	
Cr ²⁺	450	—	—	CO ₃ ²⁻	332	63,6	313	—	
Cs ⁺	67	2,4	66	F ⁻	116	30,7	107	—	
Cu ⁺	146	22,6	139	CrO ₄ ²⁻	—	49,1	—	—	
Cu ²⁺	509	59,2	491	HCOO ⁻	99	—	—	—	
Fe ²⁺	467	63,1	448	HCO ₃ ⁻	91	—	—	—	
Fe ³⁺	1056	105,3	1025	HS ⁻	82	—	—	—	
Ga ³⁺	1131	115	1097	I ⁻	67	8,05	64	—	
H ⁺	265	—	—	IO ₄ ⁻	—	11,0	—	—	
H ₃ O ⁺	110	—	—	MnO ₄ ⁻	59	12,7	55	—	
Hg ²⁺	443	40,9	431	MoO ₄ ²⁻	—	49	—	—	
In ³⁺	994	96	965	NO ₂ ⁻	98	—	—	—	
K ⁺	81	6,2	79	NO ₃ ⁻	74	16,9	69	—	
La ³⁺	796	73	774	OH ⁻	122	37,6	111	—	
Li ⁺	127	22,0	121	PO ₄ ⁻	—	109	—	—	
Mg ²⁺	467	57,4	450	ReO ₄ ⁻	—	9,3	—	—	
Mn ²⁺	449	54,3	433	S ²⁻	320	36,4	309	—	
NH ₄ ⁺	78	11,1	75	SCN ⁻	74	—	—	—	
Na ⁺	101	14,6	97	SO ₃ ²⁻	—	64	—	—	
Ni ²⁺	511	65,6	491	SO ₄ ²⁻	243	52,5	227	—	
Pb ²⁺	362	30,2	353	Se ²⁻	—	33	—	—	
Ra ²⁺	310	23	303	SeO ₄ ²⁻	—	55,4	—	—	
Rb ⁺	75	3,2	74						
Sc ³⁺	958	87	932						
Sn ²⁺	379	48,9	364						
Sr ²⁺	353	39,3	341						
Tl ⁺	82	5,1	80						
Tl ³⁺	1012	78	988						
Y ³⁺	877	81	853						
Zn ²⁺	496	57,56	479						
AsO ₄ ³⁻	—	95,6	—						

расплавленных средах, где отсутствует гидратация, литий имеет потенциал более положительный, чем потенциалы других щелочных металлов.

Энтропия и энергия Гиббса гидратации

Энтропия гидратации иона представляет собой разность энтропий иона в растворе и в газообразном состоянии:

$$\Delta S_{\text{гидр}}^{\circ} = S_{\text{раств}}^{\circ} - S_{\text{газ}}^{\circ} + R \ln 22,4,$$

где слагаемое $R \ln 22,4 = 6,2$ энтропийных единиц (э. е.) введено для учета различия в стандартных состояниях иона в газе (1 моль на 22,4 л) и в растворе (1 г-ион на 1 л).

Энтропия гидратации соли может быть определена из цикла растворения по данным об энтропии кристаллической решетки и энтропии растворения. Последняя может быть рассчитана из температурного коэффициента растворимости либо другими методами.

При разделении энтропии гидратации на ионные составляющие обычно условно принимают, что энтропия гидратации иона H^+ равна нулю. Для перехода от условных значений энтропий ионов к «абсолютным» необходимо приписать протону в водном растворе определенное стандартное значение энтропии. Вопрос о выборе этого значения окончательно не решен; по различным литературным источникам, оно лежит в пределах от 0 до $-5,5$ энтропийных единиц. По-видимому, наиболее надежным следует считать значение $S_{\text{H}^+ \text{aq}}^{\circ} = -3,4$ э. е., согласующееся с величиной $\Delta H_{\text{гидр}}^{\text{H}^+}$, полученной при разделении теплот гидратации по методу Мищенко [2, 4].

При переходе от относительных величин $\Delta S_{\text{гидр}}$ к «абсолютным» необходимо в случае катиона алгебраически прибавить, а в случае аниона вычесть $zS_{\text{H}^+ \text{aq}}^{\circ}$, где z — заряд иона.

Следует отметить, что вследствие малой величины $S_{\text{H}^+ \text{aq}}^{\circ}$ для расчета свободной энергии гидратации ионов можно использовать как относительные, так и абсолютные значения энтропий гидратации ионов: различия в величинах $\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ}$ лежат в пределах погрешностей.

Энтропии гидратации некоторых катионов и анионов, отнесенные к $S_{H+aq}^{\circ} = 0$, приведены в табл. 4. Сопоставление значений энтропии гидратации различных ионов позволяет сделать следующие выводы:

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

2. Абсолютная величина энтропии гидратации ионов с одинаковым зарядом тем больше, чем больше теплота гидратации. Взаимосвязь между изменением энтропии и энтальпии при гидратации одноатомных ионов приближенно описывается уравнением, предложенным С. И. Дракиным и обоснованным Г. А. Крестовым [5]:

$$\Delta S_{\text{гидр}}^{\circ} = A + B \frac{\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ}}{|z|},$$

где $A \approx -20$ э. е., $B \approx 0,35$ град⁻¹.

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

В табл. 4 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 энтальпии, характер зависимости этих величин от заряда и радиуса ионов одинаков.

§ 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:

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

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

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

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

Аналогичные соотношения справедливы и для ионных составляющих этих функций.

Таким образом, если известны значения $\Delta H_{\text{гидр}}^{\circ}$, $\Delta S_{\text{гидр}}^{\circ}$, $\Delta H_{\text{кр}}^{\circ}$ и $\Delta S_{\text{кр}}^{\circ}$, могут быть рассчитаны энтальпия, энтропия и энергия Гиббса растворения.

В тех случаях, когда нет исходных данных для расчета, можно воспользоваться приближенными оценками энтальпии кристаллической решетки, получаемыми с помощью уравнения Капустинского (II.1), энтальпии гидратации, рассчитываемой по эмпирическим уравнениям (II.4) или (II.5), а также эмпирическими уравнениями для расчета ионной энтропии растворения [3]:

1) для однозарядных катионов

$$\Delta S_{\text{раств}}^{\circ} = 34,3 - \frac{26,8}{r}, \quad (\text{II.6})$$

2) для двухзарядных катионов

$$\Delta S_{\text{раств}}^{\circ} = 29,2 - \frac{49,6}{r}, \quad (\text{II.7})$$

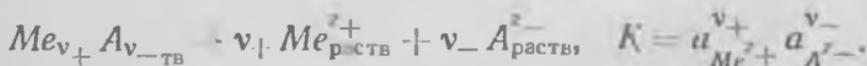
3) для однозарядных анионов

$$\Delta S_{\text{раств}}^{\circ} = 40,8 - \frac{66}{r}, \quad (\text{II.8})$$

где r — термодимический радиус иона, Å*.

Связь между растворимостью солей и свойствами ионов

Процесс растворения ионного кристалла можно описать уравнением



Поскольку величина константы равновесия K может быть рассчитана, если известна энергия Гиббса растворе-

* В случае ионов, приближающихся по форме к сфере (октаэдрических, кубических, тетраэдрических), термодимический радиус равен кристаллохимическому (по Гольдшмидту). Значения термодимических радиусов ряда ионов приведены в работе [3].

ния соли $\Delta G_{\text{раств}}$, представляется в принципе возможным расчет растворимости с помощью термодинамических данных.

Между растворимостью соли и энергией Гиббса растворения последней (т. е. энтальпией и энтропией растворения) существует зависимость [3]

$$\nu RT \ln a = -\Delta G_{\text{раств}}^{\pm} = -\Delta H_{\text{раств}}^{\pm} + T\Delta S_{\text{раств}}^{\pm}, \quad (\text{II.9})$$

где ν — число ионов, образующих молекулы 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 (II.9) 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 отличается от единицы, причем, как было показано в гл. I, 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 удастся.

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, используя уравнение (II.9) можно качественно оценить растворимость различных солей. С помощью такой оценки Яцимирский наметил общую картину растворимости солей в зависимости от радиусов ионов, из которых они образованы [3]:

1. В ряду солей с данным ионом растворимость определяется в первую очередь отношением радиусов катиона и аниона. Для солей типа MeA минимальное значение растворимости достигается при $r_{\text{к}}:r_{\text{а}}=0,7$, для солей типа MeA_2 — при $r_{\text{к}}:r_{\text{а}}=1,1$, а для солей типа Me_2A — при $r_{\text{к}}:r_{\text{а}}=0,4-0,6$ (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 минимальным, а соли типов MeA_2 и Me_2A — с минимальными и максимальными радиусами обоих ионов.

3. Растворимость соли зависит от зарядов катиона и аниона. Растворимость солей, образованных двухзарядным катионом и однозарядным анионом, при $r_a \gg r_k$ значительно выше, а при $r_a \approx r_k$ значительно ниже, чем растворимость солей типа MeA , имеющих те же радиусы ионов. Таким образом, растворимость при изменении отношения радиусов ионов меняется тем резче, чем выше заряды ионов, составляющих данную соль.

Перечисленные закономерности позволяют объяснить кажущиеся аномальными различия в растворимости солей, образованных близкими по химическим свойствам ионами. Например, в парах $LiCl$ и LiF ; $CaCl_2$ и CaF_2 первая соль растворима гораздо лучше второй, хотя образованы они одним и тем же катионом и близкими по химическим свойствам анионами. Во всех этих случаях различия в растворимости можно объяснить, сопоставляя радиусы катиона и аниона:

$$r_{Li^+} : r_{Cl^-} \approx 0,4, \quad r_{Li^+} : r_{F^-} \approx 0,6;$$

$$r_{Ca^{2+}} : r_{Cl^-} \approx 0,6, \quad r_{Ca^{2+}} : r_{F^-} \approx 0,8.$$

Отношение радиусов катионов и анионов малорастворимых солей близко к отношению, отвечающему минимальной растворимости соли данного типа.

Растворимость солей, образованных многоатомными ионами, подчиняется в основном тем же закономерностям, что и растворимость солей того же типа с одноатомными ионами. Вместе с тем необходимо учитывать также дополнительные факторы, влияющие на энтальпию гидратации и, следовательно, на энергию Гиббса растворения и растворимость. Например, существенное влияние на растворимость оказывает форма иона: резкое отклонение от сферической формы приводит к уменьшению теплоты гидратации и растворимости соли по сравнению с солью того же типа, имеющей сферические ионы с тем же радиусом. Этим объясняется значительно меньшая

растворимость галогенатов (хлоратов, броматов, иодатов) калия, рубидия и цезия по сравнению с галогенидами этих же металлов. Теплота гидратации и растворимость больше у соли, содержащей ионы, которые способны вступать во взаимодействие с молекулами воды (образуя, например, водородную связь). Наличие в комплексном ионе полярных групп приводит к увеличению энергии кристаллической решетки соли и к уменьшению ее растворимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

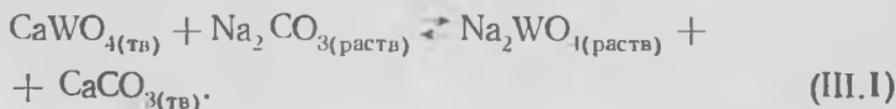
1. Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. Пер. с англ. М., «Мир», 1968. 361 с. с ил.
2. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М., «Химия», 1966. 575 с. с ил.
3. Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1951. 250 с. с ил.
4. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. М., «Химия», 1968. 340 с. с ил.
5. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., «Химия», 1973. 303 с. с ил.

Глава III ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩИХСЯ ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ

§ 1. Связь между расходом реагента и константой равновесия

В тех случаях, когда 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, определяются величиной константы равновесия реакции.

Покажем это на примере выщелачивания вольфрама из вольфрамата кальция (шеелита) раствором соды:



Равновесие реакции устанавливается при соотношении концентраций продукта и реагента в растворе

$$\frac{[\text{Na}_2\text{WO}_4]_{\text{равни}}}{[\text{Na}_2\text{CO}_3]_{\text{равни}}} = K_C.$$

Таким образом, после достижения равновесия в растворе должна оставаться неизрасходованная сода:

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3]_{\text{равни}} = \frac{1}{K_C} [\text{Na}_2\text{WO}_4]_{\text{равни}},$$

т. е. избыток соды на 1 г-атом вольфрама равен

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3]_{\text{изб}} = \frac{1}{K_C}. \quad (\text{III.2})$$

Общий расход соды, с учетом стехиометрии реакции и необходимого избытка, составляет $\left(1 + \frac{1}{K_C}\right)$ г-молей на 1 г-атом вольфрама в шеелите. Чтобы рассчитать общий расход реагента, необходимо знать величину константы равновесия.

§ 2. Экспериментальное определение константы равновесия

Константы равновесия реакций выщелачивания, как и любых других реакций, могут быть определены экспериментально. Константа равновесия реакции



равна

$$K_p = \frac{a_D^d a_G^g}{a_A^a a_B^b} = \frac{[D]^d [G]^g}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{\gamma_D^d \gamma_G^g}{\gamma_A^a \gamma_B^b} = K_C \frac{\gamma_D^d \gamma_G^g}{\gamma_A^a \gamma_B^b}, \quad (\text{III.3})$$

где $a_i, \gamma_i, [i]$ — активности, коэффициенты активности и концентрации после установления равновесия;

K_C — концентрационная константа равновесия.

Для экспериментального определения константы равновесия нужно взять некоторое количество исходных веществ и затем, поддерживая систему при постоянной тем-

пературе, фиксировать изменение во времени концентраций исходных и конечных веществ вплоть до установления равновесия. Часто равновесие определяют, взяв в начале опыта не исходные вещества, а конечные продукты реакции. И в том, и в другом случае равновесие достигается

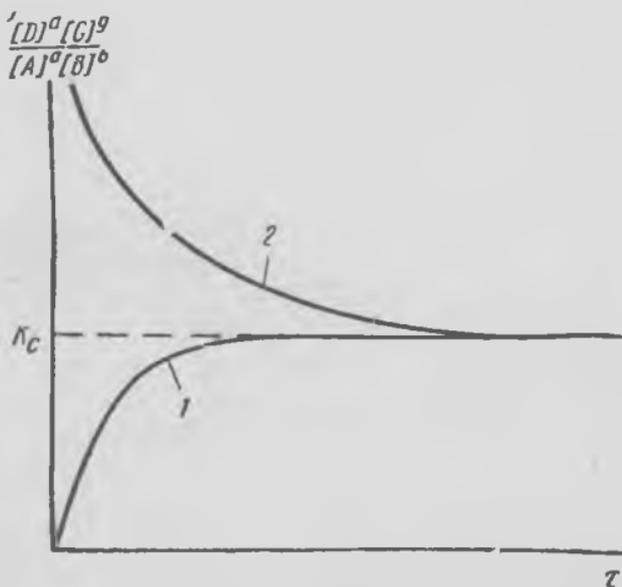


Рис. 17. Определение концентрационной константы равновесия:

1 — прямая реакция; 2 — обратная реакция

при соотношении концентраций $\frac{[D]^d [G]^g}{[A]^a [B]^b}$, равном K_c (рис. 17).

До температур 100°C эксперимент не сложен, требуется лишь термостат и сосуд с мешалкой. Более сложно определение констант равновесия при температурах выше 100°C при давлениях выше атмосферного. В некоторых случаях (гетерогенная реакция с образованием новой твердой фазы) можно быстро охлаждать («закалить») сосуд, сохраняя при комнатной температуре состав раствора, соответствующий температуре опыта. Это, однако, не всегда возможно. В таких случаях применяют сосуды с приспособлением для отбора пробы при температуре и давлении, соответствующих условиям опыта.

Поскольку постоянной является истинная термодинамическая константа равновесия K_p , а коэффициенты ак-

тивности зависят от концентрации веществ в растворе, величина концентрационной константы равновесия K_C , определяемая экспериментально, зависит от начальных концентраций реагирующих веществ. Для перехода от 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. 18).

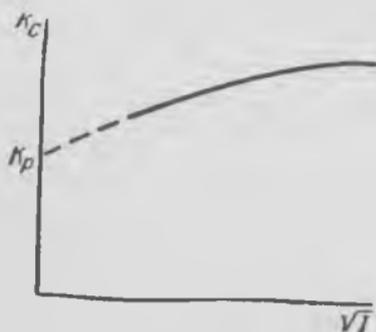


Рис. 18. Зависимость концентрационной константы равновесия K_C от ионной силы раствора I

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

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

§ 3. Методы расчета константы равновесия

Расчет константы равновесия по известным ΔH° и ΔS° [1]

Поскольку концентрационная и истинная константы равновесия обычно имеют близкие значения, для предварительной оценки расхода реагентов вместо K_C можно использовать K_p . Значение последней может быть найдено расчетным путем по известным величинам термодинамических функций веществ, участвующих в реакции: изменению энергии Гиббса ΔG° , теплосодержания (энтальпии) ΔH° и энтропии ΔS° . Как известно из химической термодинамики, связь между константой равновесия K_p и ΔG° при температуре T выражается соотношением

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p. \quad (\text{III.4})$$

Изменение энергии Гиббса связано с изменением энтальпии и энтропии уравнением Гиббса — Гельмгольца:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ.$$

Значение ΔG_T° может быть рассчитано, если известны стандартные величины ΔH_{298}° и ΔS_{298}° и зависимость теплоемкостей от температуры.

Так как

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

и

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

то

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

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 ΔH_T° и ΔS_T° от стандартных значений. Величина поправки может быть вычислена с помощью специальных вспомогательных таблиц, предложенных М. И. Темкиным и Л. А. Шварцманом; эти таблицы приводятся в большинстве справочных изданий по физической химии [2, 3].

При расчетах гидрометаллургических процессов, протекающих при температурах, относительно мало отличающихся от стандартной, в большинстве случаев поправку

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

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum \Delta H_{298(\text{прод})}^\circ - \sum \Delta H_{298(\text{исх})}^\circ,$$

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum S_{298(\text{прод})}^\circ - \sum S_{298(\text{исх})}^\circ.$$

Необходимые для расчетов значения энтальпии и энтропии исходных веществ ($\Delta H_{298(\text{исх})}^\circ$, $S_{298(\text{исх})}^\circ$) и продуктов реакции ($\Delta H_{298(\text{прод})}^\circ$, $S_{298(\text{прод})}^\circ$) 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° (10 ккал/моль и более) константа равновесия очень велика, и реакция практически необратима. Большие положительные значения ΔG° (более 10 ккал/моль) свидетельствуют о том, что реакция в обычных условиях (без удаления одного из продуктов) практически не идет, так как величина K_p очень мала. Например, при 298 К и $\Delta G^\circ = +10$ ккал/моль

$$\lg K_p = -\frac{10000}{4,576 \cdot 298} = -7,6;$$

$K_p = 10^{-7,6}$, а при $\Delta G^\circ = +20$ ккал/моль $K_p = 10^{-15,2}$.

Однако при относительно небольших положительных значениях ΔG° реакции (от 0 до 2—4 ккал/моль) не следует делать вывод о невозможности ее протекания. Реакция будет иметь место, но с малым выходом (так, при $\Delta G^\circ = +3$ ккал/моль $K_p = 10^{-2,2}$).

Расчет констант равновесия реакций, сопровождающихся образованием малорастворимого твердого продукта

При вычислении константы равновесия реакции по справочным значениям ΔG_{298}° , ΔH_{298}° и S_{298}° необходимо помнить, что погрешность в определении последних обыч-

но довольно велика (порядка $\pm 2-4$ ккал/моль для ΔG и ΔH). Это ведет к большой относительной ошибке расчетов при малых значениях ΔG° реакции. Поэтому если ΔG° (или ΔH°) исходных веществ и продуктов реакции имеют большую абсолютную величину, а их разность — ΔG° (или ΔH°) реакции — не превышает нескольких килокалорий на моль, результаты расчета нельзя считать достоверными. В подобных случаях приходится искать другие способы расчета K_p , исходя из сущности процесса.

Например, в случае реакций, сопровождающихся образованием малорастворимого продукта, условием равновесия реакции можно считать отсутствие растворения или осаждения из раствора твердых веществ — исходного или продукта реакции. Это условие выполняется, если произведения активностей в растворе ионов, на которые диссоциируют малорастворимые соединения, равны произведениям растворимости этих соединений. Можно показать, что для подобных реакций $K_p = \frac{L_{\text{псх}}}{L_{\text{прод}}}$ (где L — произведение растворимости).

В качестве примера рассмотрим определение константы равновесия реакции (III.1).

Условия равновесия:

$$a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{WO}_4^{2-}} = L_{\text{CaWO}_4};$$

$$a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}} = L_{\text{CaCO}_3},$$

поэтому

$$K_p = \frac{a_{\text{WO}_4^{2-}}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{WO}_4^{2-}}}{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{L_{\text{CaWO}_4}}{L_{\text{CaCO}_3}}. \quad (\text{III.5})$$

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

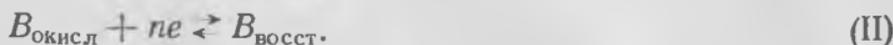
Расчет констант равновесия по известным значениям электрохимических потенциалов

Если в процессе выщелачивания протекает окислительно-восстановительная реакция, константа равновесия последней может быть определена по известным значениям электрохимических потенциалов.

Реакцию между восстановленной формой A и окисленной формой B



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]

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}}, \quad (\text{III.6})$$

где φ° — стандартный потенциал электрода;

n — число электронов, принимающих участие в процессе;

F — число Фарадея [$F = 23050$ кал/(В·г·эquiv)].

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

$$E = \varphi_{\text{II}} - \varphi_{\text{I}} = (\varphi_{\text{II}}^\circ - \varphi_{\text{I}}^\circ) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A(\text{окисл})} a_{B(\text{восст})}}{a_{A(\text{восст})} a_{B(\text{окисл})}} \quad (\text{III.7})$$

После установления равновесия, переход электронов должен прекратиться. Очевидно, условием этого является равенство потенциалов электродов. Приравняв разность φ_{II} и φ_{I} к нулю и выполнив преобразования уравнения (III.7), получим

$$\varphi_{\text{II}}^\circ - \varphi_{\text{I}}^\circ = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{A(\text{окисл})} a_{B(\text{восст})}}{a_{A(\text{восст})} a_{B(\text{окисл})}} \right)_{\text{равн}}. \quad (\text{III.8})$$

Поскольку входящее в уравнение (III.8) соотношение равновесных активностей равно K_p , а разность стандартных потенциалов — стандартной электродвижущей силе элемента E° , получим уравнение

$$RT \ln K_p = nFE^\circ. \quad (\text{III.9})$$

Сравнивая уравнения (III.4) и (III.9), видим:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ. \quad (\text{III.10})$$

При пользовании таблицами электродных потенциалов, приведенными в различных справочниках, необходимо учитывать систему знаков, принятую при составлении последних. В соответствии с действующим в настоящее время правилом, электроду приписываются те же знак и величина потенциала, которые он имеет по отношению к стандартному водородному электроду. При соединении данного электрода не с водородным, а с каким-либо другим электродом, направление протекающего в нем процесса может измениться на противоположное, однако знак потенциала сохраняется. Так, например, стандартный потенциал электрода Zn/Zn^{2+} равен $-0,76$ В независимо от того, протекает в нем реакция $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$ или $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$. Такая система знаков принята в большинстве советских и современных зарубежных изданий. Вместе с тем в ряде книг и в том числе в наиболее полном справочном руководстве по окислительным потенциалам [10] таблицы потенциалов составлены по так называемой «американской» системе знаков, т. е. в том случае, если уравнение электродной реакции совпадает с направлением ее самопроизвольного протекания, потенциалу электрода приписывается знак «плюс», в противоположном случае — «минус». Например, по американской системе электрод $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$ имеет потенциал $+0,76$ В, так как реакция перехода цинка в ионы в присутствии кислоты может протекать самопроизвольно, а потенциал электрода $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$ принимается равным $-0,76$ В.

§ 4. Диаграммы потенциал — рН (диаграммы Пурбэ)

Диаграммы потенциал φ -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



Для этой реакции при температуре 298К

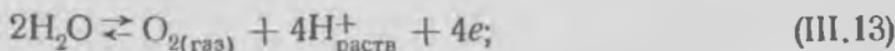
$$\varphi = \varphi^{\circ}_{\text{H}_2/\text{H}^+} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a^2_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}};$$

$$\varphi = \varphi^{\circ} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} - 0,0295 \lg p_{\text{H}_2}.$$

Поскольку $\varphi^{\circ}_{\text{H}_2/\text{H}^+} = 0$, то при $p_{\text{H}_2} = 1$ атм

$$\varphi = -0,059 \text{ рН}. \quad (\text{III.12})$$

Таким образом для реакции (III.11) зависимость φ -рН можно графически представить на диаграмме прямой линией cd с тангенсом угла наклона 0,059 (рис. 19). При изменении рН от 0 до 14 потенциал изменяется от 0 до $-0,826$ В. Для реакции окисления воды



$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{4} \lg a^4_{\text{H}^+} \quad (\text{при } p_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}).$$

Поскольку стандартная величина э. д. с. элемента, состоящего из стандартного водородного электрода, в котором происходит реакция восстановления, и электрода, в котором протекает реакция окисления (III.13), равна

$$E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{H}_2/2\text{H}^+} - \varphi^{\circ}_{2\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2+4\text{H}^+},$$

а $\varphi^{\circ}_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = 0$, то, очевидно, $E^{\circ} = \varphi^{\circ}$, и, в соответствии с уравнением (III.10):

$$\varphi^{\circ} = \frac{\Delta G^{\circ}}{nF},$$

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= \Delta G^{\circ}_{\text{O}_2} + 4\Delta G^{\circ}_{\text{H}^+} - 2\Delta G^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} = \\ &= 0 + 4 \cdot 0 - 2(-56,69), \end{aligned}$$

$$\Delta G^\circ = 113,4 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \text{ и } \varphi^\circ = \frac{113,4}{4 \cdot 23,05} = 1,227 \text{В.}$$

Отсюда

$$\varphi = 1,227 + \frac{0,059}{4} \lg a_{\text{H}^+}^4$$

или

$$\varphi = 1,227 - 0,059 \text{ рН.} \quad (\text{III.14})$$

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

Таким образом, область устойчивости воды ограничена линиями *ab* и *cd*. Все восстановители с потенциалом ниже линии $\text{H}_2 - \text{H}^+$ (*cd*) и окислители с потенциалом выше линии $\text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ (*ab*) будут разлагать воду.

Например, цинк в широком интервале рН разлагает воду ($\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^\circ = -0,76 \text{ В}$). Ионы Au^{3+} вытесняют кислород из воды, так 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 перенапряжения водорода и кислорода. Реальные пределы показаны на диаграмме пунктирными линиями *a'b'* и *c'd'*.

На диаграмме $\varphi - \text{рН}$ для воды равновесные линии *ab* и *cd* отвечают давлению водорода 1 ат. Можно нанести на диаграмму линии зависимости $\varphi - \text{рН}$, соответствующие другим давлениям водорода.

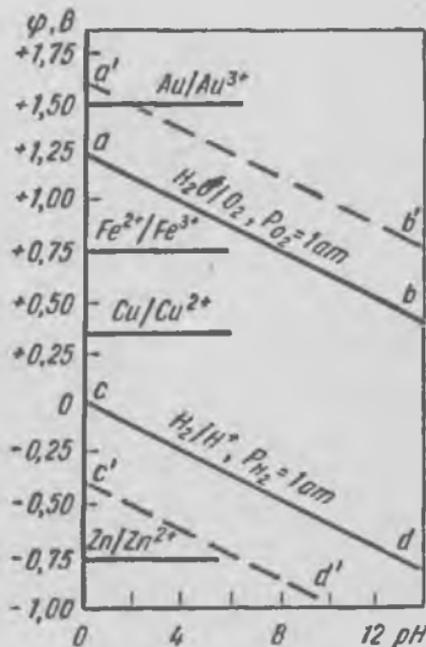


Рис. 19. Диаграмма $\varphi - \text{рН}$ для воды

На диаграммах φ — pH для других систем всегда пунктиром наносятся линии, ограничивающие область устойчивости воды.

Диаграмма φ — pH для системы алюминий—вода (рис. 20)

Методику построения диаграммы более детально рассмотрим на примере этой системы.

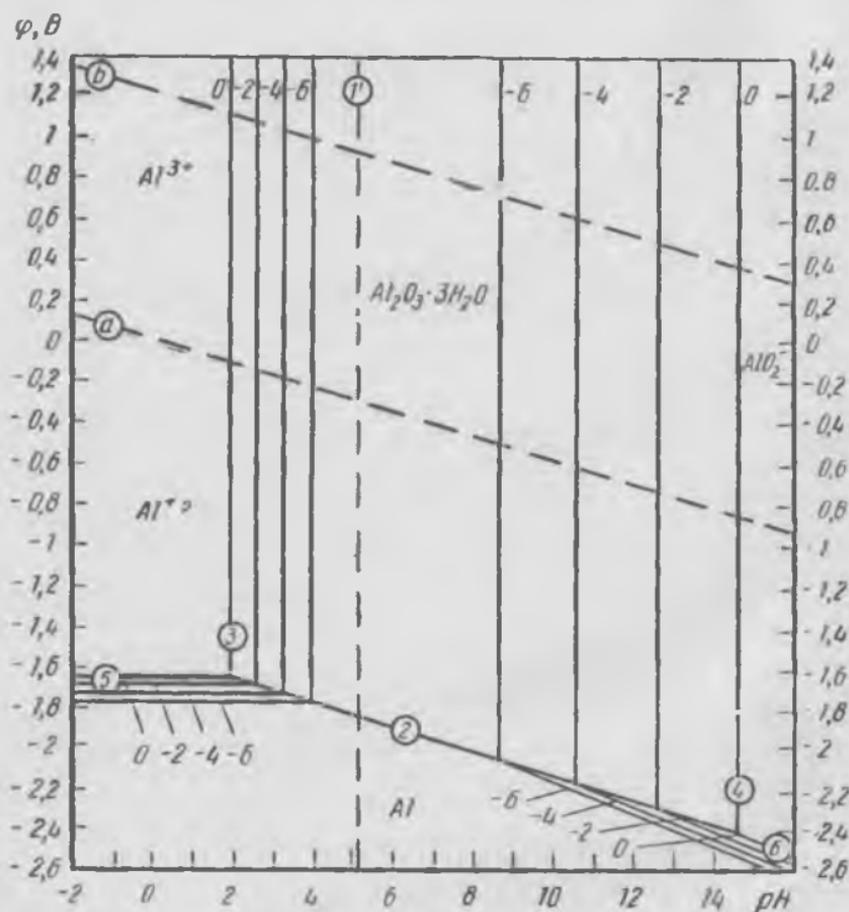


Рис. 20. Диаграмма φ — pH для системы алюминий—вода

В системе алюминий—вода твердыми фазами являются элементарный алюминий и гидроксид (или оксид) алюминия. В жидкой фазе могут присутствовать ионы Al^{3+} и AlO_2^- . Соответственно этому должны быть рас-

* Более точно — в растворе присутствуют анионы $Al(OH)_4^-$, т. е. гидратированный AlO_2^- .

смотрены условия равновесия между: 1) ионами в растворе, 2) твердыми фазами в присутствии воды и 3) ионами и твердыми фазами. При расчетах приняты следующие значения стандартных величин энергии Гиббса соединений и ионов:

Соединения или ионы	или	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}^{3+}_{\text{водн}}$	$\text{AlO}_2^-_{\text{(водн)}}$	H_2O
ΔG° , ккал/моль		-271,9	-115,0	-200,7	-56,69

1. *Равновесие между ионами Al^{3+} и AlO_2^- в растворе.* Соотношение между активностями ионов Al^{3+} и AlO_2^- определяется равновесием реакции



$$\Delta G^\circ = -200,7 - (-115 - 2 \cdot 56,69) = 27,7 \text{ ккал/моль},$$

$$\lg K_p = \lg \frac{a_{\text{AlO}_2^-} a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{Al}^{3+}}} = -\frac{27700}{4,576 \cdot 298} = -20,3.$$

Отсюда

$$\lg \frac{a_{\text{AlO}_2^-}}{a_{\text{Al}^{3+}}} = -20,3 + 4 \text{ рН}. \quad (\text{III.15})$$

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 решается для частного случая, когда активности ионов, находящихся в равновесии, равны между собой ($a_{\text{Al}^{3+}} = a_{\text{AlO}_2^-}$).

Тогда

$$\lg \frac{a_{\text{AlO}_2^-}}{a_{\text{Al}^{3+}}} = 0 \text{ и } \text{рН} = \frac{20,3}{4} = 5,07.$$

На диаграмме это соотношение изображается линией, параллельной ординате, при рН=5,07 (пунктирная линия, обозначенная I'). Эта линия разделяет диаграмму

на поля, называемые полями преобладания. Слева от линии 1' ($\text{pH} < 5,07$) в растворе в основном присутствуют ионы Al^{3+} , справа от линии (при $\text{pH} > 5,07$) — анионы AlO_2^- .

2. *Равновесие $\text{Al}—\text{Al}(\text{OH})_3$* . Взаимодействие между Al и H_2O , приводящее к образованию $\text{Al}(\text{OH})_3$, описывается уравнением



$$\Delta G^\circ = -271,9 + 3 \cdot 56,69 = -101,8 \text{ ккал/моль},$$

$$\varphi^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{nF} = -\frac{101800}{3 \cdot 23050} = -1,471 \text{ В},$$

отсюда

$$\varphi = -1,471 + \frac{0,059}{3} \lg a_{\text{H}^+}^3,$$

или

$$\varphi = -1,471 - 0,059 \text{ pH}. \quad (\text{III.16})$$

В соответствии с уравнением (III.16) равновесие между алюминием и его гидроокисью на диаграмме $\varphi—\text{pH}$ будет изображаться прямой линией, наклон которой совпадает с наклоном линий, ограничивающих область стабильности воды (линия 2 на рис. 20).

Поскольку линия равновесия $\text{Al}—\text{Al}(\text{OH})_3$ расположена под нижней границей устойчивости воды, алюминий термодинамически неустойчив в присутствии воды во всем интервале pH . Однако коррозия протекает при обычной температуре медленно вследствие образования защитной оболочки окиси алюминия.

3. *Равновесия между Al^{3+} и $\text{Al}(\text{OH})_3$; AlO_2^- и $\text{Al}(\text{OH})_3$; Al и Al^{3+} ; Al и AlO_2^-* . Равновесие между Al и $\text{Al}(\text{OH})_3$. Между ионами Al^{3+} и водой может протекать реакция



$$\Delta G^\circ = -271,9 - (-3 \cdot 56,69 - 115) = 13,1 \text{ ккал/моль},$$

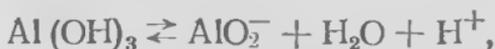
$$\lg K_p = \lg \frac{a_{\text{H}^+}^3}{a_{\text{Al}^{3+}}} = -\frac{13100}{4,576 \cdot 298} = -9,66.$$

Отсюда

$$\lg a_{\text{Al}^{3+}} = 9,66 - 3 \text{pH}. \quad (\text{III.17})$$

Из уравнения (III.17) следует, что логарифм активности ионов Al^{3+} , находящихся в равновесии с $\text{Al}(\text{OH})_3$, является линейной функцией pH. Каждому значению $\lg a_{\text{Al}^{3+}}$ соответствует определенное значение pH гидратообразования (при любых значениях потенциала). Так, если $\lg a_{\text{Al}^{3+}} = 0$, то $\text{pH} = 3,22$; значению $\lg a_{\text{Al}^{3+}} = -4$ соответствует $\text{pH} = 4,55$ и т. д. Поскольку в уравнение (III.17) не входит потенциал ϕ , линии на диаграмме, изображающие равновесие $\text{Al}^{3+} - \text{Al}(\text{OH})_3$, будут параллельны оси ординат. На диаграмму нанесено семейство прямых линий (линии 3), соответствующих определенной активности иона (для каждой прямой указано значение логарифма активности). Как можно видеть на диаграмме, с повышением активности Al^{3+} pH гидратообразования уменьшается.

Равновесие между $\text{Al}(\text{OH})_3$ и анионами AlO_2^- . Анионы AlO_2^- образуются из $\text{Al}(\text{OH})_3$ в результате реакции



$$\Delta G^\circ = -56,69 - 200,7 - (-271,9) = 14,5 \text{ ккал/моль},$$

$$\lg K_p = \lg (a_{\text{H}^+} a_{\text{AlO}_2^-}) = -\frac{14500}{4,576 \cdot 298} = -10,64.$$

Отсюда

$$\lg a_{\text{AlO}_2^-} = -10,64 + \text{pH}. \quad (\text{III.18})$$

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 гидратообразования. Соответственно этому на диаграмму нанесены линии, параллельные ординате, для значений $\lg a_{\text{AlO}_2^-}$, равных 0, -2, -4, -6 (линии 4).

Равновесие $\text{Al} - \text{Al}^{3+}$

Ионы Al^{3+} являются продуктом окисления Al:



$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,059}{3} \lg a_{\text{Al}^{3+}}; \quad \varphi^\circ = -1,663 \text{ В.}$$

Отсюда

$$\varphi = -1,663 + 0,0197 \lg a_{\text{Al}^{3+}} \text{ В.} \quad (\text{III.19})$$

Для рассматриваемой реакции потенциал является линейной функцией логарифма активности ионов Al^{3+} и не зависит от рН 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 диаграмме рис. 20).

Равновесие между Al и ионами AlO_2^- . Образование ионов AlO_2^- можно представить как результат реакции



$$\Delta G^\circ = -200,7 - (-2 \cdot 56,69) = -87,3 \text{ ккал/моль,}$$

$$\varphi^\circ = -1,262 \text{ В; } \varphi = -1,262 + \frac{0,059}{3} \lg (a_{\text{AlO}_2^-} a_{\text{H}^+}^4).$$

Отсюда

$$\varphi = -1,262 + 0,0197 \lg a_{\text{AlO}_2^-} - 0,0788 \text{ рН В.} \quad (\text{III.20})$$

Равновесный потенциал для рассматриваемой реакции является функцией активности ионов AlO_2^- и рН. Для каждого значения активности ионов равновесие будет изображаться прямой линией с угловым коэффициентом $-0,0788$ (линии 6).

На сводной диаграмме системы границы полей устойчивости определяются точками пересечения равных изолиний (т. е. линий, отвечающих одинаковым значениям активности ионов). В левой части диаграммы, при $\text{рН} < 4$ (в зависимости от активности ионов), находится область устойчивого состояния ионов Al^{3+} в растворе; в правой части, при $\text{рН} > 9$, — область стабильности анионов AlO_2^- . Между этими областями расположена область стабильного существования гидроокиси алюминия в контакте с водными растворами. Алюминий термо-

динамически 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 абсциссе, соответствуют равновесию реакций, в которых ионы H^+ или OH^- не участвуют; линии, параллельные ординате, изображают равновесие реакций, в которых не происходит изменения валентности металла (например, равновесие $Al^{3+}-AlO_2^-$ или $Al^{3+}-Al(OH)_3$). Во всех случаях, когда протекает окислительно-восстановительная реакция с участием H^+ - или OH^- -ионов, линии на диаграмме имеют угол наклона к координатным осям больше или меньше 90° .

Система медь — вода

В этой системе стабильными твердыми фазами могут быть медь, закись меди Cu_2O , окись CuO или гидроокись

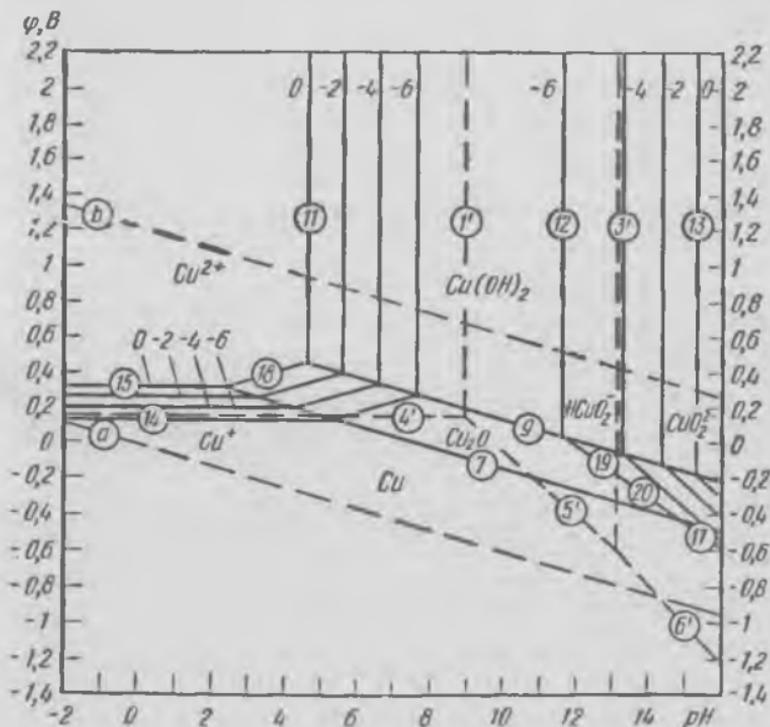


Рис. 21. Диаграмма ϕ -рН для системы медь—вода.

Цифры в кружках — номера соответствующих равновесий (см. лит. [7]).

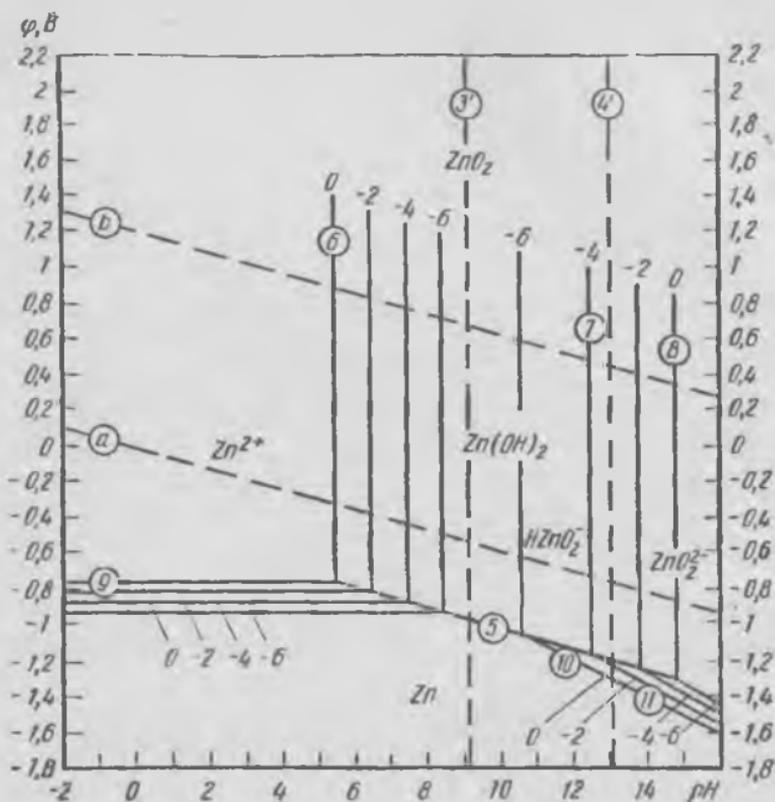


Рис. 22. Диаграмма φ — pH для системы цинк—вода.

Цифры в кружках — номера соответствующих равновесий (см. лит. [7])

$Cu(OH)_2$. В жидкой фазе возможно присутствие ионов Cu^{2+} , $HCuO_2^-$ и CuO_2^{2-} , а также ионов Cu^+ .

Диаграмма φ — pH , построенная по методике, рассмотренной выше для системы алюминий — вода, приведена на рис. 21.

Можно видеть, что во всем интервале pH (от -2 до 14) медь термодинамически устойчива в контакте с водными растворами в случае отсутствия кислорода или других окисляющих агентов, так как потенциал окисления меди лежит значительно выше потенциалов выделения водорода из воды. Медь может окисляться газообразным кислородом при нормальном давлении, так как значения потенциалов восстановления кислорода во всем интервале pH значительно выше потенциала, необходимого для окисления меди.

В интервале рН ~ 6—13 термодинамически предпочтительно образование Cu_2O и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (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+} , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и др.), поскольку потенциал окисления водорода во всем интервале рН значительно ниже потенциала окисления меди.

Система цинк — вода (рис. 22)

В этой системе в жидкой фазе цинк может быть в виде ионов Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})^+$, HZnO_2^- и ZnO_2^{2-} . Ниже рН=9 преобладает Zn^{2+} , при рН > 13 — преобладают анионы ZnO_2^{2-} . Из диаграммы видно, что цинк разлагает воду с выделением водорода, так как линия 9 расположена ниже линии *a* — нижней границы устойчивости воды.

Гидроокись цинка растворяется в кислых средах с образованием катионов Zn^{2+} (а также $\text{Zn}(\text{OH})^+$), а в щелочных средах — с образованием HZnO_2^- и ZnO_2^{2-} . Минимум растворимости наблюдается при рН=10,4 (1,3 мг цинка в литре).

§ 5. Некоторые конкретные примеры по термодинамике процессов выщелачивания

Пример 1. Растворение гидраргиллита — одного из распространенных минералов алюминия в растворе едкого натра (работа проф. С. И. Кузнецова [11]).

Реакция растворения минерала гидраргиллита $\text{Al}(\text{OH})_3$:



$$K_p = \frac{a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}}{a_{\text{OH}^-}} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Al}(\text{OH})_3^-}}{K_w}.$$

Экспериментально в равновесном растворе определяли концентрации NaOH , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, а также Na_2CO_3 (небольшие количества образовались вследствие поглощения CO_2 из воздуха). Опытные данные использовали для вычисления отношения концентраций, а не активностей:

$$K_C = \frac{m_{\text{Al(OH)}_4^-}}{m_{\text{OH}^-}},$$

где $m_{\text{Al(OH)}_4^-}$ и m_{OH^-} — молярные концентрации, г-ион/1000 г H_2O .

Величина K_C изменяется с повышением концентрации NaOH и Al(OH)_4^- . Чтобы перейти к истинной константе K_p , нужно ввести коэффициенты активности:

$$K_p = K_C \frac{\gamma_{\text{Al(OH)}_4^-}}{\gamma_{\text{OH}^-}}.$$

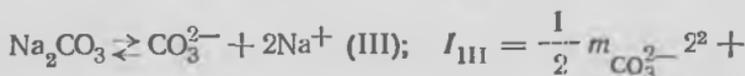
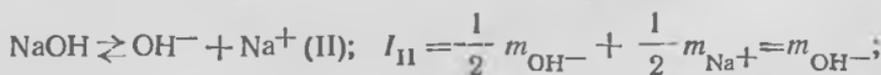
Однако данных о значениях $\gamma_{\text{Al(OH)}_4^-}$ нет. Поэтому использовали зависимость K_C от ионной силы раствора, экстраполируя кривую к значениям K_C при ионной силе $I=0$ (рис. 23). Величина ионной силы пропорциональна концентрации раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2; \text{ поэтому } I=0 \text{ при } m_1=m_2=\dots=m_n=0.$$

Соотношения между концентрациями различных ионов в растворе и их вклад в ионную силу определяются стехиометрией следующих реакций:



$$I_I = \frac{1}{2} m_{\text{Al(OH)}_4^-} + \frac{1}{2} m_{\text{Na}^+} = m_{\text{Al(OH)}_4^-};$$



$$+ \frac{1}{2} m_{\text{Na}^+} = 2m_{\text{CO}_3^{2-}} + \frac{1}{2} \cdot 2m_{\text{CO}_3^{2-}} = 3m_{\text{CO}_3^{2-}}.$$

Ионная сила раствора $I = I_I + I_{II} + I_{III}$, поэтому

$$I = m_{\text{Al(OH)}_4^-} + m_{\text{OH}^-} + 3m_{\text{CO}_3^{2-}}.$$

По температурной зависимости $K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ могут быть определены ΔG° , ΔH° и ΔS° изучаемой реакции, поскольку между ними существуют соотношения

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{2,3RT}; \quad \lg K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{2,3RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2,3R}$$

При обработке экспериментальных данных получено:

$$\lg K_p = -\frac{7340}{4,576T} + 4,11;$$

таким образом, реакция растворения гидраргиллита эндотермическая; $\Delta H^\circ = +7340$ кал/моль, $\Delta S^\circ = 18,8$ кал/(моль·град) и $\Delta G^\circ = 7340 - 18,8 T$.

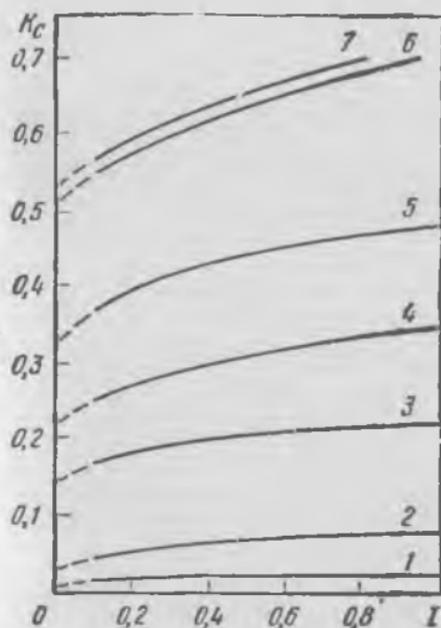


Рис. 23. Зависимость K_C выщелачивания гидраргиллита раствором едкого натра от ионной силы раствора I и температуры:

1 — 25° С; 2 — 30° С; 3 — 45° С;
4 — 60° С; 5 — 80° С; 6 — 100° С;
7 — 120° С

Минимально необходимое избыточное количество щелочи для осуществления реакции



может быть рассчитано с помощью выражения, аналогичного (III.2).

При температуре 120° С и концентрации $\text{Na [Al(OH)}_4]$ в растворе, равной ~ 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.

Из графика (рис. 24) видно, что благоприятные условия растворения гидраргиллита ($\Delta G^\circ < 0$, $K_p > 1$) достигаются при температурах 380—500 К. Минимальное количество щелочи для растворения можно рассчитать из значения K_C . Прак-

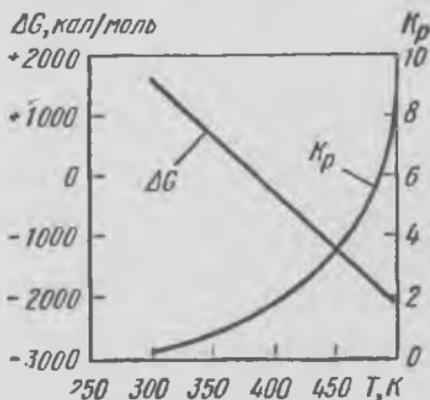


Рис. 24. Зависимость ΔG и K_p выщелачивания гидраргиллита раствором едкого натра от температуры

тическое значение всегда выше, так как необходимо обеспечить дополнительный избыток щелочи для увеличения скорости реакции

Пример 2. Разложение шеллита раствором соды в автоклаве.

Этот процесс является типичным случаем обменной реакции выщелачивания с образованием новой твердой фазы. Уравнение реакции (III.1) и выражение константы равновесия могут быть представлены в следующей форме:



$$K_p = \frac{a_{\text{Na}_2\text{WO}_4}}{a_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{a_{\text{WO}_4^{2-}}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{C_{\text{WO}_4^{2-}} \cdot \gamma_{\text{WO}_4^{2-}}}{C_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} = K_C \frac{\gamma_{\text{WO}_4^{2-}}}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}.$$

Определим константу равновесия реакции, воспользовавшись данными об энтальпии и энтропии реагирующих веществ и продуктов [4]:

$$-\Delta H_{298}^{\circ}, \text{ ккал/моль} \quad \Delta S_{298}^{\circ}, \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}$$

CaWO_4 . . .	402,4	36,1
$\text{CO}_3^{2-}(\text{раств})$.	161,84	-13,6
$\text{WO}_4^{2-}(\text{раств})$.	266,6	15,0
CaCO_3 . . .	288,46	22,1

Получим:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -288,46 - 266,6 + 161,84 + 402,4 = +9,18 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 22,1 + 15,0 + 13,6 - 36,1 = 14,6 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)},$$

$$\Delta G^{\circ} = 9180 - 14,6T \text{ кал/моль},$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = 4829,2 \text{ кал/моль},$$

$$\lg K_{p298} = -\frac{4829,2}{4,576 \cdot 298} = -3,54,$$

$$K_{p298} = 2,9 \cdot 10^{-4}.$$

Величина K_p слишком мала по сравнению с экспериментально определяемыми значениями.

Если же использовать в расчете K_p величину энтальпии CaWO_4 , полученную в работе [12] и равную $-392,3$ ккал/моль, то получим следующие значения:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -288,46 - 266,6 + 161,84 + 392,3 = -0,92 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta G^{\circ} = -920 - 14,6T \text{ кал/моль},$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -5170,8 \text{ кал/моль}$$

$$K_p = 7,4 \cdot 10^3.$$

Эта величина на несколько порядков выше реальных значений. Таким образом, оценка константы равновесия данной реакции по известным значениям ΔH_{298}° и S_{298}° не позволяет получить достоверный результат.

Гораздо более надежно можно рассчитать K_p с помощью соотношения (III.5).

Таким образом, зная растворимость CaWO_4 и CaCO_3 при различных температурах, можно определить K_p . Эти данные были сопоставлены с экспериментальными определениями $K_C \approx K_p$ для разбавленных растворов. Получены довольно близкие результаты:

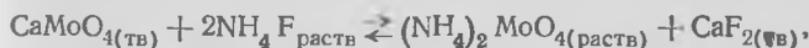
Температура, °C	175	200	218	225
K_p :				
рассчитанная по уравнению (III.5)	1,75	6,0	7,1	—
экспериментально определенная *	1,6	3,5	—	7,5

* В разбавленных растворах сода гидролизует: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$, поэтому нужно вносить поправку на концентрацию HCO_3^- .

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

Содовый эквивалент $\left(\frac{\text{моль Na}_2\text{CO}_3}{\text{моль CaWO}_4} \right)$	1,0	1,5	2,0	2,5
$K_C = \frac{C_{\text{WO}_4^{2-}}}{C_{\text{CO}_3^{2-}}}$	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 $\gamma_{\text{WO}_4^{2-}}$. При наличии более точных данных значений термодинамических функций и больших по абсолютной величине ΔG° реакции экспериментальные и рассчитанные различными способами значения K лучше согласуются. Например, для реакции



$$K_p = \frac{a_{\text{MoO}_4^{2-}}}{a_{\text{F}^-}^2}$$

расчет по известным ΔH_{298}° и S_{298}° и произведениям растворимости даст значения K_p того же порядка, что экспериментально определяемая величина K_c (для температуры 298 К соответственно 3802; 2310; 4360).

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 (см. с. 117).

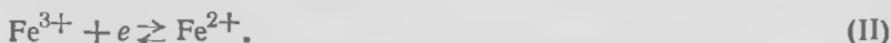
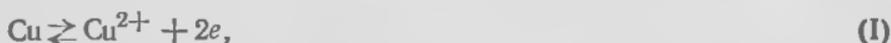
Пример 3. Растворение меди с использованием в качестве окислителя сульфата трехвалентного железа:



или



Эту реакцию можно представить как сумму двух электродных процессов:



Стандартные потенциалы электродов равны

$$\Phi_{(\text{I})}^\circ = +0,345\text{В}; \quad \Phi_{(\text{II})}^\circ = +0,771\text{В}.$$

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

$$E^\circ = \Phi_{(\text{II})}^\circ - \Phi_{(\text{I})}^\circ = 0,771 - 0,345 = 0,426 \text{ В},$$

Для расчета константы равновесия воспользуемся уравнением (III.9), из которого получим

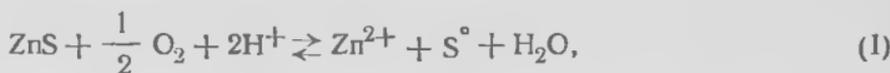
$$\lg K_p = \frac{nFE^\circ}{2,3RT}.$$

Подставив значения $n=2$, $F=23050$ кал/(В·г-эquiv), $E^\circ=0,426$ В, $R=1,986$ кал/(моль·град) и $T=298$ К, получим

$$\lg K_{p_{298}} = 14,43, \quad K_{p_{298}} = 2,7 \cdot 10^{14}.$$

Пример 4. Автоклавное выщелачивание сульфидов тяжелых металлов с использованием кислорода в качестве окислителя. Сульфиды Cu, Zn, Fe, Ni, Mo окисляются в кислых и щелочных средах кислородом при повышенных температурах и давлениях.

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



Используемые для расчета термодинамические величины приведенные ниже:

Соединения или ионы	ZnS	H ⁺ _{aq}	Zn ²⁺ _{aq}	O ₂	S ^o _{ромб}	H ₂ O	SO ²⁻ _{4aq}
ΔH°_{298} , ккал/моль	-45,9	0,0	-36,43	0	-0,07	-68,3	-216,9
S° , кал/(моль \times \times град)	13,8	0,0	-25,45	49,0	7,6	16,7	4,1

Получим:

$$\Delta G^\circ_{(I)} = -58900 + 39,45T; \quad \Delta G^\circ_{(II)} = -207430 + 133,15T;$$

$$\Delta G^\circ_{(I)_{298}} = -47,15 \text{ ккал}; \quad \Delta G^\circ_{(II)_{298}} = -167,7 \text{ ккал};$$

$$\lg K_{(I)} = \frac{47150}{4,576 \cdot 298} = 34,6;$$

$$\lg K_{(II)} = 123.$$

На основании результатов термодинамического расчета можно предположить, что будет протекать преимущественно вторая реакция. Однако оказывается, что скорость первой реакции значительно выше, чем второй, и поэтому окисление сульфида цинка происходит с образованием элементарной серы, а не сульфат-ионов.

Таким образом, $\Delta G^\circ < 0$ — необходимое, но недостаточное условие протекания реакции. Если вычисленное значение ΔG° реакции — большая положительная величина, константа равновесия близка к нулю, и термодинамический расчет однозначно показывает, что реакция не идет в нужном направлении. Но в тех случаях, когда $\Delta G^\circ < 0$, окончательный вывод о возможности протекания реакции в тех или иных условиях можно сделать только после изучения кинетики реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крестовников А. Н., Вигдорович В. Н. Химическая термодинамика. М., «Металлургия», 1973. 256 с. с ил.
2. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций (ускоренные методы). М., Metallurgizdat, 1963. 416 с. с ил. Авт.: А. Н. Крестовников, Л. П. Владимиров, Б. С. Гуляницкий, А. Я. Фишер.
3. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. М., Атомиздат, 1965. 460 с. с ил. Авт.: У. Д. Верятин, В. П. Маширев, Н. Г. Рябцев и др.

4. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968. 470 с.
5. Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М., «Наука», 1965. 403 с. с ил.
6. Киреев В. А. Методы практических расчетов термодинамики химических реакций. М., «Химия», 1970. 519 с. с ил.
7. Справочник химика. Т. III. М.—Л., «Химия», 1965. 1005 с. с ил.
8. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. IV. М., Госхимиздат, 1963. 288 с. с ил. Сост. А. Б. Здановский, Е. И. Ляховская, Р. Э. Шлеймович.
9. Левин А. И. Теоретические основы электрохимии. М., «Металлургия», 1972. 543 с. с ил.
10. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954. 386 с. с ил.
11. Кузнецов С. И. Производство глинозема. Свердловск, Металлургиздат 1956. 115 с. с ил.
12. Резухина Т. Н., Левицкий В. А., Френкель М. Я. — «Неорганические материалы», т. 2, 1966, № 2, с. 325—331.

Глава IV ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Выщелачивание представляет собой сложный гетерогенный процесс взаимодействия растворенных реагентов с твердым веществом. Скорость выщелачивания, т. е. количество вещества, переходящее в раствор в единицу времени (или расходуемое в единицу времени количество реагента), зависит от многих факторов: от концентрации реагентов, температуры, скорости перемешивания, поверхности твердой фазы и т. д. и, как правило, непрерывно изменяется в ходе процесса. В общем виде скорость выщелачивания можно представить как произведение

$$\frac{dG}{dt} = -js, \quad (IV.1)$$

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 выщелачивание.

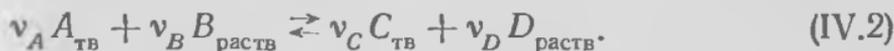
§ 1. Общее уравнение потока выщелачивания

Процесс выщелачивания включает три основные стадии:

1. Транспорт реагирующих веществ из раствора к поверхности реакции.
2. Химическая реакция.
3. Транспорт растворимых продуктов реакции от поверхности в объем раствора.

Каждая из этих стадий может в свою очередь 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 — жидкость соответствует растворению с обменной реакцией, в которой образуется новая твердая фаза:



Типичным примером такой реакции является разложение шеелита раствором соды (III.1).

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 («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.

Реакция между жидкостью и твердым веществом развивается от поверхности частиц к их центру, причем до полного завершения выщелачивания в центре остается непрореагировавшее ядро, а на периферии — твердый продукт.

Схематическая модель процесса и все обозначения приведены на рис. 25.

В том случае, когда растворение протекает без образования новой твердой фазы, стадии 2 и 4 (диффузия реагента и растворенного продукта реакции через слой твердого продукта) исключаются. Однако, если выщелачивается вещество, находящееся в трещинах (вкрапленное) в инертном материале, процесс включает все ста-

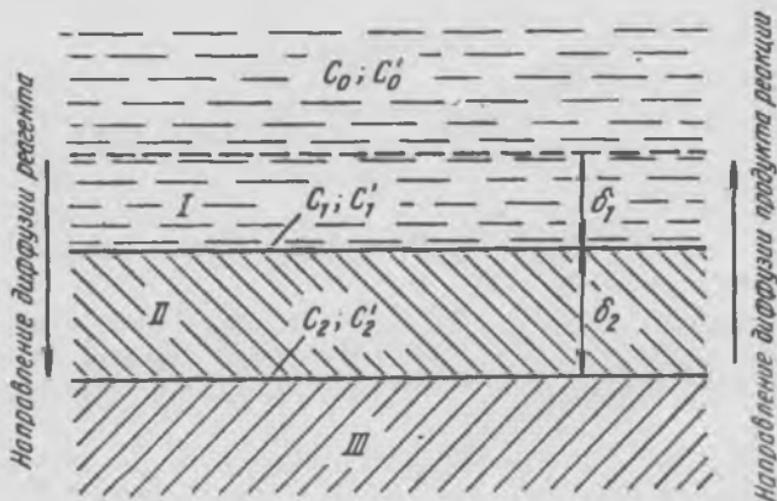


Рис. 25. Схематическое изображение модели выщелачивания:

I — слой раствора, примыкающий к поверхности твердой частицы, толщина слоя δ_1 ; *II* — слой твердого продукта реакции с толщиной δ_2 ; *III* — непрореагировавшая часть («ядро») выщелачиваемого вещества; C_0 и C'_0 — соответственно концентраций реагента и продукта реакции в растворе; C_1 и C'_1 — концентраций реагента и продукта реакции на границе между твердой фазой и раствором; C_2 , C'_2 — концентраций реагента и продукта реакции на поверхности ядра

дии, даже если не образуется новая твердая фаза, так как реагент и растворимые продукты реакции диффундируют через слой инертного материала.

Поток диффузии реагента через слой раствора, примыкающий к твердой фазе (внешний диффузионный слой), определяется первым законом Фика:

$$j = -D_1 \frac{dc}{dx}, \quad (\text{IV.3})$$

где D_1 — коэффициент диффузии реагента в растворе;

$\frac{dc}{dx}$ — градиент концентрации в направлении диффузии.

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

$$j_1 = D_1 \frac{C_0 - C_1}{\delta_1}. \quad (\text{IV.4})$$

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

$$j_2 = D_2 \frac{C_1 - C_2}{\delta_2}, \quad (\text{IV.5})$$

где D_2 — коэффициент диффузии реагента в слое продукта реакции

Количество реагента, расходуемое в единицу времени на поверхности, равной единице (поток выщелачивания по реагенту), в случае обратимой химической реакции (IV.2) определяется выражением

$$j = \vec{K} C_B^{n_B} - \bar{K} C_D^{n_D},$$

где \vec{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

$$j_3 = \vec{K} C_2 - \bar{K} C_2' = \vec{K} \left(C_2 - \frac{\bar{K}}{\vec{K}} C_2' \right). \quad (\text{IV.6})$$

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

$$j_3 = K \left(C_2 - \frac{1}{K_p} C_2' \right), \quad (\text{IV.7})$$

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

Для диффузии продукта реакции через внутренний и внешний диффузионный слои получим соответственно

$$j_4' = D_2' \frac{C_2' - C_1'}{\delta_2}, \quad (\text{IV.8})$$

$$j_5' = D_1' \frac{C_1' - C_0'}{\delta_1}, \quad (\text{IV.9})$$

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

Поскольку количества образовавшегося продукта реакции и израсходованного реагента связаны стехиометрией реакции (IV.2), диффузионные потоки j_4' и j_5' продукта реакции пропорциональны потокам реагента j_4 и j_5 :

$$j_4 = \frac{\nu_B}{\nu_D} j_4' = \frac{\nu_B}{\nu_D} D_2' \frac{C_2' - C_1'}{\delta_2}, \quad (\text{IV.10})$$

$$j_5 = \frac{\nu_B}{\nu_D} j_5' = \frac{\nu_B}{\nu_D} D_1' \frac{C_1' - C_0'}{\delta_1}. \quad (\text{IV.11})$$

Если в какой-то момент потоки j_1 — j_5 не равны между собой, концентрации C_1 ; C_2 ; C_2' ; C_1' изменяются, причем это изменение приводит к уравниванию потоков. Представим, что при концентрации реагента C_1 на границе раздела раствор — продукт реакции поток реагента через слой раствора j_1 больше, чем поток реагента через слой твердого продукта j_2 . Тогда реагент будет подводиться к границе раздела жидкость — твердое быстрее, чем отводиться от нее, т. е. концентрация C_1 будет возрастать. Вследствие этого поток j_1 (IV.4) будет уменьшаться, а поток j_2 (IV.5) возрастать. Увеличение концентрации C_1 закончится при выравнивании потоков.

Режим процесса, при котором потоки на каждой стадии равны между собой, называется установившимся.

Следует отметить, что по мере протекания реакции изменяются концентрации реагента C_0 и продукта реакции C_0' в растворе, а также толщина слоя твердого продукта реакции δ_2 и другие параметры процесса. Это при-

водит к постепенному уменьшению потоков на каждой стадии. Однако, если скорость выщелачивания не слишком велика, а потоки выравниваются достаточно быстро, можно принять, что все потоки изменяются одновременно, т. е. в любой момент времени выполняется условие установившегося режима:

$$j_1 = j_2 = j_3 = j_4 = j_5 = j.$$

Преобразуем уравнения (IV.4), (IV.5), (IV.7), (IV.10), (IV.11):

$$j \frac{\delta_1}{D_1} = C_0 - C_1,$$

$$j \frac{\delta_2}{D_2} = C_1 - C_2,$$

$$j \frac{1}{K} = C_2 - \frac{1}{K_p} C'_2,$$

$$j \frac{v_D}{v_B} \cdot \frac{1}{K_p} \cdot \frac{\delta_2}{D'_2} = \frac{1}{K_p} C'_2 - \frac{1}{K_p} C'_1,$$

$$j \frac{v_D}{v_B} \cdot \frac{1}{K_p} \cdot \frac{\delta'_1}{D'_1} = \frac{1}{K_p} C'_1 - \frac{1}{K_p} C'_0.$$

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

$$j = \frac{C_0 - \frac{1}{K_p} C'_0}{\frac{\delta_1}{D_1} + \frac{\delta_2}{D_2} + \frac{1}{K} + \frac{1}{K_p} \frac{v_D}{v_B} \left(\frac{\delta'_1}{D'_1} + \frac{\delta_2}{D'_2} \right)}. \quad (\text{IV.12})$$

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

$$j = \frac{C_0}{\frac{\delta_1}{D_1} + \frac{\delta_2}{D_2} + \frac{1}{K}}. \quad (\text{IV.13})$$

Отметим, что уравнения (IV.12) и (IV.13) по форме аналогичны уравнениям теплопередачи через многослойную стенку.

Величина $\frac{D_i}{\delta_i} = \beta_i$ — коэффициент массопередачи, а обратную величину $\frac{1}{\beta_i} = \frac{\delta_i}{D_i}$ называют диффузионным сопротивлением. По аналогии величина $1/K$ называется 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):

$$\frac{1}{\beta_{\Sigma}} = \frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2} + \frac{1}{K} \quad (\text{IV.14})$$

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

$$\beta_{\Sigma} C_0 = \beta_1 (C_0 - C_1) = \beta_2 (C_1 - C_2) = K C_2 \quad (\text{IV.15})$$

В том случае, 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 падение концентрации от C_2 до 0) примерно одинаково.

Если же одно из сопротивлений значительно больше, чем остальные, на соответствующей стадии происходит падение концентрации от C_0 до 0. Например, если очень велико химическое сопротивление $\frac{1}{K} \left(\frac{1}{K} \gg \frac{1}{\beta_1} \text{ и } \frac{1}{K} \gg \frac{1}{\beta_2} \right)$, соответственно $K \ll \beta_1$ и $K \ll \beta_2$, то из уравнения (15) следует:

$$C_0 - C_1 = \frac{K}{\beta_1} C_2 \approx 0 \text{ и } C_1 \approx C_0;$$

$$C_1 - C_2 = \frac{K}{\beta_2} C_2 \approx 0 \text{ и } C_2 \approx C_1 \approx C_0;$$

подставив в уравнении (IV.15) $C_2 \approx C_0$, получим

$$j = \beta_{\Sigma} C_0 = K C_2 \approx K C_0.$$

Если же $\frac{1}{\beta_2} \gg \frac{1}{\beta_1}$ и $\frac{1}{\beta_2} \gg \frac{1}{K}$ (т. е. $\beta_2 \ll \beta_1$ и $\beta_2 \ll K$), то преобразования уравнения (IV.15) приводят к следующим соотношениям:

$$C_0 - C_1 = \frac{\beta_2}{\beta_1} (C_1 - C_2) \approx 0 \text{ и } C_1 \approx C_0;$$

$$C_2 = \frac{\beta_2}{K} (C_1 - C_2) \approx 0.$$

В результате

$$j = \beta_{\Sigma} C_0 = \beta_2 (C_1 - C_2) \approx \beta_2 C_0.$$

Аналогично при $\frac{1}{\beta_1} \gg \frac{1}{\beta_2}$ и $\frac{1}{\beta_1} \gg \frac{1}{K}$ получим следующие выражения:

$$C_1 \approx 0; C_2 \approx 0;$$

$$j = \beta_{\Sigma} C_0 = \beta_1 (C_0 - C_1) \approx \beta_1 C_0.$$

Таким образом, если сопротивление одной из стадий гетерогенного процесса во много раз больше, чем сопротивления остальных стадий, общий поток процесса можно рассчитать как произведение наименьшего коэффициента массопередачи (или константы скорости) на C_0 . Остальные стадии процесса на суммарную скорость последнего практически не влияют, т. е. процесс протекает так, будто самая медленная стадия является единственной. Таким образом, самая медленная стадия определяет (лимитирует) общую скорость процесса.

Если выщелачивание сопровождается образованием плотной оболочки твердого продукта, обычно наибольшую величину имеет сопротивление $\frac{1}{\beta_2}$. В этом случае лимитирующей стадией является диффузия через слой твердого продукта (внутренняя диффузия). Влияние

условий выщелачивания на его скорость соответствует закономерностям внутренней диффузии, т. е., процесс протекает во внутренней диффузионной области.

Когда оболочка твердого продукта не образуется ($\frac{1}{\beta_2} = 0$), а константа скорости химической реакции достаточно 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 все (или хотя бы две) стадии имеют соизмеримые сопротивления, имеет место промежуточная область; характер зависимости скорости процесса от условий его осуществления при этом сложен и определяется закономерностями как диффузии, так и химической кинетики.

§ 2. Особенности процесса выщелачивания с участием газообразного реагента

В гидрометаллургии широко используются процессы, в которых участвуют газообразные реагенты. К ним, в частности, относятся процессы выщелачивания с окислением кислородом: растворение металлов (меди, золота, серебра) в кислотах или цианистых растворах; окисление сульфидов меди, цинка, свинца, железа, молибдена в водных растворах кислот и щелочей; растворение низших окислов с окислением их до соединений 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 (в случае его наличия), т. е. внутренняя диффузия.

4. Химическое взаимодействие на поверхности твердой фазы.

5. Отвод продуктов реакции в объем раствора.

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

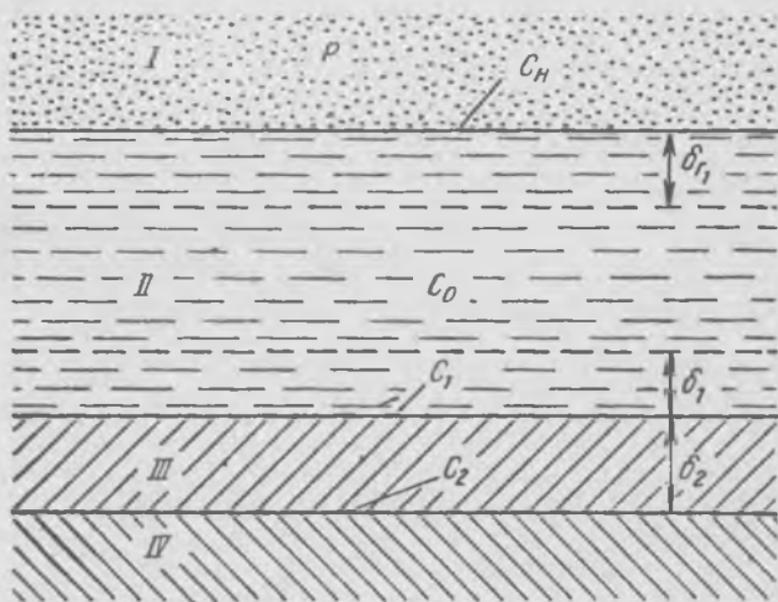


Рис. 26. Схематическое изображение модели выщелачивания с участием газа:

I — газ; *II* — раствор; *III* — слой твердого продукта; *IV* — выщелачиваемое вещество; $\delta_{Г1}$ — толщина диффузионного слоя раствора на границе газ—жидкость; δ_1 — толщина диффузионного слоя раствора вблизи границы жидкость — твердое; δ_2 — толщина слоя твердого продукта; P — давление газа; C_H — концентрация газа в насыщенном растворе на границе газ—жидкость; C_0 — концентрация газа в растворе; C_1 — концентрация растворенного газа на границе жидкость — твердый продукт реакции; C_2 — концентрация растворенного газа на границе продукт реакции — выщелачиваемое вещество

Выведем для этого случая общее уравнение скорости процесса, схематическое изображение модели которого приведено на рис. 26.

Можно принять, что на поверхности раздела жидкой и газообразной фаз жидкость насыщена газом. Тогда количество газа, поступающее через границу газ — жидкость в единицу времени $G_{газ}$, можно определить по уравнению

$$\frac{dG_{\text{газ}}}{d\tau} = D_1 \frac{C_{\text{н}} - C_0}{\delta_{\text{газ}_1}} S_{\text{газ}},$$

где D_1 — коэффициент диффузии газа в растворе;
 $C_{\text{н}}$ — концентрация газа в насыщенном им растворе;
 C_0 — концентрация растворенного газа в объеме раствора;
 $\delta_{\text{газ}_1}$ — толщина диффузионного слоя раствора у границы жидкость — газ;
 $S_{\text{газ}}$ — поверхность раздела жидкости и газа.

По закону Генри, концентрация насыщенного раствора $C_{\text{н}}$ связана с давлением газа p соотношением $p = K_{\text{Г}} C_{\text{н}}$, где $K_{\text{Г}}$ — константа Генри. Поэтому

$$\frac{dG_{\text{газ}}}{d\tau} = D_1 \frac{\frac{1}{K_{\text{Г}}} p - C_0}{\delta_{\text{газ}_1}} S_{\text{газ}}.$$

Отнесем скорость растворения газа к единице поверхности твердой фазы:

$$j_1 = D_1 \frac{\frac{1}{K_{\text{Г}}} p - C_0}{\delta_{\text{газ}_1}} \cdot \frac{S_{\text{газ}}}{S_{\text{ТВ}}}, \quad (\text{IV.16})$$

где j_1 — удельная скорость (поток) растворения газа;
 $S_{\text{ТВ}}$ — поверхность твердой фазы.

Потоки диффузии растворенного газа через слой раствора, примыкающий к твердой фазе j_2 , и через слой твердого продукта j_3 , определяются уравнениями, аналогичными (IV.4) и (IV.5):

$$j_2 = D_1 \frac{C_0 - C_1}{\delta_1}; \quad (\text{IV.17})$$

$$j_3 = D_2 \frac{C_1 - C_2}{\delta_2}, \quad (\text{IV.18})$$

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

Поток необратимой химической реакции (порядок которой принят равным единице)

$$j_4 = K C_2, \quad (IV.19)$$

где K — константа скорости реакции.

Приравняв $j_1 = j_2 = j_3 = j_4 = j$ и выполнив преобразования, получим

$$j = \frac{\frac{1}{K_{\Gamma}} p}{\frac{\delta_{\text{газ}_1}}{D_1} \frac{S_{\text{ТВ}}}{S_{\text{газ}}} + \frac{\delta_1}{D_1} + \frac{\delta_2}{D_2} + \frac{1}{K}}. \quad (IV.20)$$

Из уравнения (IV.20) видно, что скорость реакции в большей мере определяется давлением газообразного реагента.

В случае, если лимитирующей стадией является абсорбция газа, уравнение скорости приводится к виду

$$j = \frac{D_1}{\delta_{\text{газ}_1}} \frac{1}{K_{\Gamma}} p \frac{S_{\text{газ}}}{S_{\text{ТВ}}}, \quad (IV.21)$$

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. Крупность образующихся газовых пузырьков оказывает очень большое влияние на скорость растворения газа. В целом барботажный процесс весьма сложен, так как сопровождается растворением газа из неразбитой струи, взаимным влиянием пузырьков, пенообразованием и другими явлениями. Однако характер зависимости скорости растворения от крупности пузырьков можно установить, рассматривая растворение газа из единичных пузырьков без учета осложняющих явлений.

От крупности пузырьков в первую очередь зависит суммарная поверхность контакта газ — жидкость. В самом деле, если в единицу времени барботируется объем газа q , скорость подъема пузырьков газа (радиус кото-

рых условно принимаем одинаковым и равным r) u , высота подъема пузырьков (т. е. толщина слоя раствора) H , то продолжительность подъема пузырьков $\tau = \frac{H}{u}$ и суммарный объем поднимающихся пузырьков Q (газонаполненность жидкости) составляет

$$Q = q\tau = q \frac{H}{u}. \quad (\text{IV.22})$$

Суммарная поверхность пузырьков определяется их числом и поверхностью каждого пузырька. Объем одного пузырька $\frac{4}{3}\pi r^3$, а поверхность $4\pi r^2$, поэтому общая поверхность всех пузырьков определяется уравнением

$$S_{\text{газ}} = \frac{Q}{\frac{4}{3}\pi r^3} 4\pi r^2 = \frac{3qH}{ur}. \quad (\text{IV.23})$$

Скорость подъема пузырьков различной крупности по-разному зависит от их радиуса. В то время как скорость подъема наиболее мелких пузырьков пропорциональна квадрату их радиуса, сравнительно крупные пузырьки ($r > 1$ мм) поднимаются с одинаковой скоростью (для пузырьков воздуха в воде эта скорость составляет ~ 30 см/с).

Поскольку от скорости подъема пузырька зависят условия массопередачи, коэффициент массообмена $\frac{D_1}{\delta_{\text{газ}_1}}$ в выражении (IV.21) также зависит от крупности пузырьков.

В соответствии с теоретическими выводами и экспериментальными данными [1], коэффициент массообмена пропорционален корню квадратному из радиуса при малых размерах пузырьков ($r \approx 0,1-1$ мм) и практически не зависит от r (теоретически пропорционален $r^{1/4}$) при средних и больших размерах (более нескольких миллиметров).

С учетом зависимости скорости подъема и коэффициента массообмена от радиуса пузырьков из уравнений (IV.21) и (IV.23) можно получить выражения, описывающие характер влияния условий проведения процесса на его скорость:

для мелких пузырьков

$$j \sim \rho q H \frac{1}{r^{2,5}}, \quad (\text{IV.24})$$

для крупных пузырьков

$$j \sim \rho q H \frac{1}{r}. \quad (\text{IV.25})$$

Анализ выражений (IV.24) и (IV.25) показывает, что скорость выщелачивания, ограниченная растворением газа, возрастает при увеличении давления газа, скорости его подачи, высоты аппарата (толщины слоя жидкости) и уменьшении 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 (IV.22), приводящих к увеличению газонаполненности жидкости.

§ 3. Закономерности внешней диффузии

Законы молекулярной диффузии

Перенос реагирующих веществ к поверхности реакции или растворимых продуктов от поверхности обусловлен наличием градиента концентраций 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:

$$dm = -DS \frac{dc}{dx} d\tau, \quad (\text{IV.26})$$

где D — коэффициент диффузии;

S — площадь;

$\frac{dc}{dx}$ — градиент концентрации (ось X перпендикулярна поверхности).

Знак «минус» показывает, что диффузионный поток направлен в сторону меньших концентраций.

Из уравнения (IV.26) следует, что

$$j_x = \frac{dm}{Sd\tau} = -D \frac{dc}{dx}. \quad (\text{IV.27})$$

Второй закон Фика описывает скорость обусловленного диффузией изменения концентрации:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right). \quad (\text{IV.28})$$

В том случае, если градиент концентрации существует только вдоль одной оси, получим

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (\text{IV.29})$$

Внешняя массопередача

В процессах выщелачивания поток жидкости движется относительно твердой поверхности. Поэтому задача состоит в изучении закономерностей переноса вещества в движущейся жидкости к поверхности твердого тела или от нее.

Первоначальные представления о массопередаче в слое жидкости, прилегающем к твердому телу, были развиты на основании закономерностей растворения твердых тел.

А. Н. Шукарев (1891 г.) установил следующий закон растворения:

$$G = K (C_n - C_0) s, \quad (\text{IV.30})$$

где G — количество вещества, растворяющееся в единицу времени;

K — коэффициент пропорциональности;

C_n — концентрация насыщенного раствора (у поверхности);

C_0 — концентрация в объеме раствора;

s — поверхность.

Нернст (1894 г.) показал, что коэффициент K пропорционален коэффициенту диффузии D и обратно про-

порционален некоторой постоянной δ , имеющей размерность длины, что приводит к выражению:

$$G = \frac{D(C_n - C_0)}{\delta} s. \quad (\text{IV.31})$$

По представлениям Нернста, δ — толщина тонкого неподвижного слоя жидкости, прилегающего к поверхности, в котором перенос вещества осуществляется молекулярной диффузией, вызванной разностью концентраций у поверхности и в ядре потока. Изменение концентрации в неподвижном диффузионном слое должно быть линейным.

Расчеты по уравнению Нернста (по экспериментальным значениям G , C_n , C_0 и D) приводят к значениям δ порядка 10^{-2} — 10^{-3} см. Если учесть, что размеры молекул имеют порядок 10^{-8} см, то нернстовский неподвижный слой должен иметь толщину 10^6 — 10^5 молекулярных слоев. Такие слои вряд ли могут оставаться неподвижными только за счет взаимодействия твердой поверхности с движущейся жидкостью. Действительно, в ряде работ (начиная с 30-х годов) было экспериментально установлено 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 (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) как в направлении движения (тангенциальный перенос), так и перпендикулярно к нему. Совокупность обоих процессов называют конвективной диффузией.

Упрощенно конвективную диффузию можно представить следующим образом (рис. 27). Пусть на поверх-

ности частицы вследствие быстрого протекания химической реакции концентрация реагента C равна 0, а вдали от поверхности $C=C_0$. В точке a , расположенной от

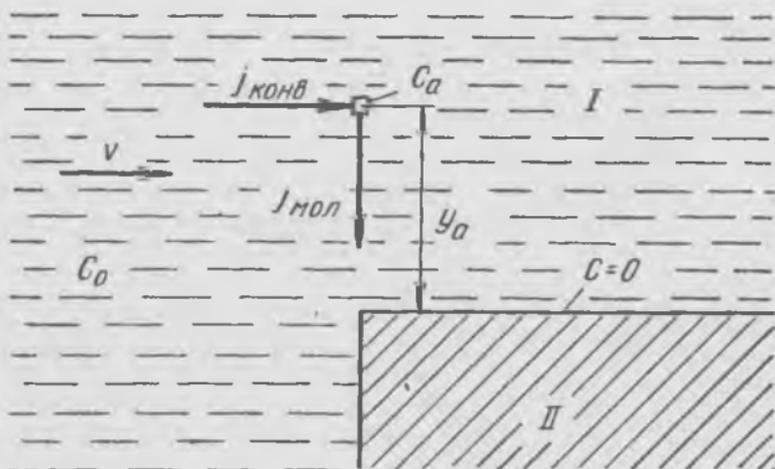


Рис. 27. Упрощенная схема конвективной диффузии:

I — раствор; *II* — выщелачиваемое твердое вещество; C_0 и C_a — концентрации реагента в объеме раствора и в точке a ; v — скорость раствора; $j_{\text{мол}}$ и $j_{\text{конв}}$ — поток молекулярной диффузии и конвективный поток

поверхности на расстоянии y_a , концентрация C_a определяется двумя одновременно идущими процессами:

1) подводом вещества с потоком жидкости (конвективным переносом):

$$j_{\text{конв}} = v(C_0 - C_a),$$

где v — скорость потока жидкости;

2) отводом вещества от точки a к поверхности вследствие молекулярной диффузии:

$$j_{\text{мол}} = D \frac{C_a - 0}{y_a}.$$

При установившемся режиме ($C_a = \text{const}$)

$$j_{\text{конв}} = j_{\text{мол}},$$

$$v(C_0 - C_a) = \frac{D}{y_a} C_a,$$

что после преобразований приводит к выражению

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

Влияние второго члена в знаменателе скажется на значении C_a в случае, когда величина $\frac{D}{vy_a}$ соизмерима с единицей или больше нее, т. е. $y_a \sim \frac{D}{v}$. Поскольку в жидкостях коэффициенты диффузии вещества очень малы ($D \approx 10^{-5} - 10^{-6}$ см²/с, см. табл. 5), то даже при очень медленном перемещении жидкости (например, вследствие перепада температур) концентрация реагента равна C_0 вплоть до очень малых расстояний от поверхности.

Например, если $v \geq 1$ см/с, то даже при $y_a = 10^{-4}$ см получим: $\frac{D}{vy_a} = \frac{10^{-5}}{1 \cdot 10^{-4}} = 0,1$. Таким образом, величина $\frac{D}{vy_a}$ значительно меньше единицы и, следовательно, $C_a \approx C_0$.

ТАБЛИЦА 5

КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФфуЗИИ СОЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИ 25° С

C, моль/л	$D \cdot 10^5, \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$							
	HCl	HBr	LiCl	LiBr	NaCl	NaBr	NaI	KCl
0,05	3,07	3,15	1,28	1,30	1,507	1,53	1,52	1,864
0,1	3,05	3,14	1,26	1,27	1,483	1,51	1,52	1,844
0,2	3,06	3,19	1,26	1,28	1,475	1,50	1,53	1,838
0,3	3,09	3,24	1,26	1,29	1,475	1,51	1,54	1,838
0,5	3,18	3,38	1,27	1,32	1,474	1,54	1,58	1,850
0,7	3,28	3,55	1,28	1,36	1,475	1,56	1,61	1,866
1,0	3,43	3,87	1,30	1,40	1,484	1,59	1,66	1,892
1,5	3,74	—	1,33	1,47	1,495	1,62	1,75	1,943
2,0	4,04	—	1,36	1,54	1,516	1,66	1,84	1,999
2,5	4,33	—	1,39	1,59	—	1,70	1,92	2,057
3,0	4,65	—	1,43	1,65	1,565	—	1,99	2,112
3,5	4,92	—	1,46	1,69	—	—	—	2,160
4,0	5,17	—	—	—	1,594	—	—	—
5,0	—	—	—	—	1,590	—	—	—

C, моль/л	$D \cdot 10^3, \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$							
	KBr	KI	NH ₄ Cl	NH ₄ NO ₃	LiNO ₃	CaCl ₂	(NH ₄) ₂ SO ₄	BaCl ₂
0,05	1,89	1,89	—	1,788	—	1,121	0,802	1,179
0,1	1,87	1,86	1,838	1,769	1,240	1,110	0,825	1,159
0,2	1,87	1,85	1,836	1,749	1,243	1,107	0,867	1,150
0,3	1,87	1,88	1,841	1,739	1,248	1,116	0,897	1,151
0,5	1,88	1,95	1,861	1,724	1,260	1,140	0,938	1,160
0,7	1,91	2,00	1,883	1,709	1,274	1,168	0,972	1,168
1,0	1,97	2,06	1,921	1,690	1,293	1,203	1,011	1,179
1,5	2,06	2,16	1,986	1,661	1,317	1,263	1,047	1,180
2,0	2,13	2,25	2,051	1,633	1,332	1,307	1,069	—
2,5	2,19	2,34	2,113	1,605	1,336	1,306	1,088	—
3,0	2,28	2,44	2,164	1,578	1,332	1,265	1,106	—
3,5	2,35	2,53	2,203	—	—	1,195	1,122	—
4,0	2,43	—	2,235	1,524	1,292	—	1,135	—
5,0	—	—	2,264	1,472	1,238	—	—	—

Таким образом, во всем объеме жидкости, вплоть до расстояний порядка 10^{-4} — 10^{-5} см от поверхности твердых частиц, концентрация реагента одинакова. Лишь при меньших расстояниях от поверхности концентрация реагента резко снижается от C_0 до 0.

При рассмотрении баланса реагента в точке a направление скорости перемещения вещества v с потоком не имеет значения. Поэтому общий характер распределения концентраций не изменится и при переходе от ламинарного режима к турбулентному.

Изменение концентрации от 0 до C_0 с увеличением расстояния от поверхности происходит не линейно.

Однако для упрощения вводят понятие эффективной толщины диффузионного слоя, в пределах которого зависимость концентрации от расстояния до поверхности принимается линейной.

Эффективная толщина диффузионного слоя — это значение толщины прилегающего к поверхности слоя раствора δ_d при подстановке которого в уравнение молекулярной диффузии $j = D \frac{C_0 - C_{\text{пов}}}{\delta_d}$ (где $C_{\text{пов}}$ — кон-

центрация на поверхности) величина потока получается равной действительной.

При введении понятия эффективной толщины диффузионного слоя изменение концентрации с увеличением расстояния от поверхности описывается системой уравнений:

$$C_y = \begin{cases} C_{\text{пов}} + \frac{C_0 - C_{\text{пов}}}{\delta_d} y, & \text{если } y < \delta_d; \\ C_0, & \text{если } y \geq \delta_d. \end{cases}$$

Из рассмотренной теории следует, что для каждого диффундирующего вещества будет своя эффективная толщина диффузионного слоя.

Эффективная толщина диффузионного слоя определяется величиной коэффициента диффузии и скоростью раствора относительно поверхности: чем больше коэффициент диффузии и меньше скорость, тем больше эффективная толщина диффузионного слоя. Скорость слоев жидкости, расположенных вблизи поверхности, меньше, чем вдали от нее, причем уменьшение скорости тем сильнее, чем больше вязкость жидкости и чем больший путь проходит жидкость вдоль поверхности (больше путь торможения). Поэтому вязкость и путь торможения также влияют на толщину диффузионного слоя (рис. 28). Таким образом, эффективная толщина диффузионного слоя тем больше, чем меньше скорость 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

$$\delta_d \sim D^{1/3} \nu^{1/6} \sqrt{\frac{x}{v_0}}, \quad (\text{IV.32})$$

где x — расстояние от края пластины (от точки набегающего раствора);

ν — кинематическая вязкость (при 20°C $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 0.01 \text{ см}^2\text{с}^{-1}$).

Неэквивалентность разных точек поверхности (переменная толщина диффузионного слоя) затрудняет обработку результатов экспериментов при изучении кинетики

процессов. Эти трудности устраняются при использовании методики с вращающимся диском [2]. Вращающийся диск действует подобно ротору центробежного насоса: жидкость перемещается от оси диска к его краям, а на

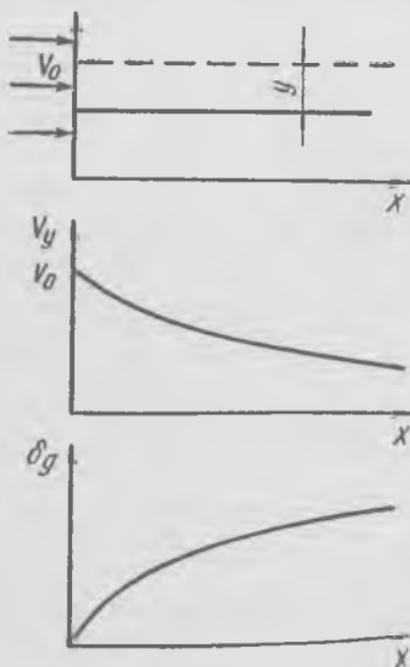


Рис. 28. Изменение скорости потока, обтекающего пластину, и эффективной толщины диффузионного слоя вдоль пластины

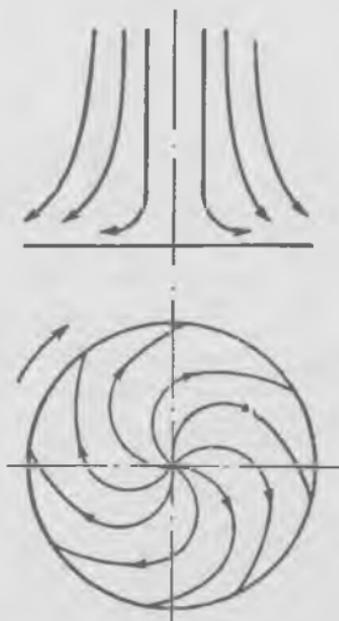


Рис. 29. Характер движения жидкости вблизи поверхности вращающегося диска

ее место вдоль оси вращения поступают новые объемы жидкости.

Вдали от вращающегося диска жидкость движется вертикально в направлении к диску; в тонком же слое, непосредственно примыкающем к поверхности диска, она приобретает вращательное движение, причем угловая скорость движения близка к угловой скорости самого диска.

Вместе с тем благодаря центробежному эффекту жидкость приобретает также и радиальную скорость (от оси диска) (рис. 29).

Гидродинамические расчеты (решение системы уравнений гидродинамики) показали, что при ламинарном режиме вследствие сложения вращательной (тангенци-

альной), радиальной и осевой скоростей общая скорость движения жидкости относительно поверхности диска одинакова во всех точках, расположенных на одинаковом расстоянии от поверхности диска. Это обеспечивает одинаковую толщину эффективного диффузионного слоя над любой точкой поверхности диска независимо от расстояния ее от оси вращения, т. е. равнодоступность поверхности. В настоящее время вращающийся диск широко используется при исследовании кинетики растворения и реакций взаимодействия твердых веществ с растворами, а также кинетики электродных процессов.

Толщина диффузионного слоя над поверхностью диска определяется уравнением

$$\delta_d = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \sqrt{\frac{1}{\omega}}, \quad (IV.33)$$

где ω — угловая скорость вращения диска, с^{-1} .

Диффузионный поток к поверхности диска (при концентрации реагента на поверхности $C=0$) равен

$$j = D \frac{C_0}{\delta_d} = 0,62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_0. \quad (IV.34)$$

Полный поток на всю поверхность диска радиуса R

$$J = \pi R^2 j \approx 1,9 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} R^2 C_0. \quad (IV.35)$$

Выразив в уравнениях (IV.33) — (IV.35) угловую скорость через число оборотов диска в минуту n , получим соответственно

$$\delta_d = 4,97 D^{1/3} \nu^{1/6} \sqrt{\frac{1}{n}}, \quad (IV.36)$$

$$j = 0,2 D^{2/3} \nu^{-1,6} n^{1/2} C_0, \quad (IV.37)$$

$$J = 0,63 D^{2/3} \nu^{-1/6} n^{1/2} R^2 C_0. \quad (IV.38)$$

Выражения (IV.33) — (IV.38) становятся неточными лишь при скоростях вращения диска очень малых ($\text{Re} = \frac{\omega R^2}{\nu} < 10$), когда $\delta_d \approx R$, и очень больших ($\text{Re} > 10^4 - 10^5$), когда происходит нарушение ламинарного режима обтекания диска.

Признаки протекания процесса во внешнедиффузионной области

Если скорость процесса лимитируется внешней диффузией, то закономерности его определяются выражением

$$j = \frac{D}{\delta_d} C_0.$$

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 является определяющим: 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.



Рис. 30. Зависимость скорости гетерогенной реакции твердое — жидкость от скорости жидкости

2. Скорость процесса находится в линейной зависимости от концентрации реагента (первый порядок по концентрации реагента). Это вытекает из зависимости

$$j = \frac{D}{\delta_d} C_0 = \beta C_0.$$

3. Диффузионное сопротивление $\left(\frac{1}{\beta}\right)$ 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 v незначительно изменяются с температурой. Поэтому определяемая экспериментально кажущаяся энергия активации процесса мала, порядка 2—4 ккал/моль.

Как видно из рис. 30, при достижении некоторой скорости потока скорость реакции уже не зависит от скорости потока, т. е. внешнедиффузионное сопротивление практически исключено. Процесс лимитируется либо внутренней диффузией, либо химическим взаимодействием. Следует, однако, учитывать, что зависимость δ_d от v не линейная, а темп убывания δ_d замедляется с возрастанием v . Это может привести к ошибочному заключению о независимости скорости процесса от скорости потока.

Уверенный вывод можно сделать лишь при значительном увеличении скорости потока после наступления кажущейся независимости скорости процесса от скорости потока.

§ 4. Закономерности внутренней диффузии

В тех случаях, когда при выщелачивании образуется твердый продукт или выщелачиванию подвергается вещество, находящееся в трещинах (порах) инертного материала, диффузия через оболочку твердого продукта или слой инертного материала («внутренняя» диффузия) может оказаться самой медленной (лимитирующей) стадией процесса.

Возможность протекания выщелачивания во внутренней диффузионной области определяется в первую очередь плотностью оболочки: чем больше плотность оболочки, т. е. меньше ее пористость, тем сильнее затруднена диффузия через оболочку и тем меньше скорость внутренней массопередачи. Ориентировочное суждение о плотности оболочки продукта может быть сделано по величине отношения объемов продукта реакции и исходного вещества (критерий Пиллинга — Бедвордса):

$$K_{П-Б} = v \frac{\frac{M_{\text{прод}}}{d_{\text{прод}}}}{\frac{M_{\text{исх}}}{d_{\text{исх}}}},$$

где v — число молей твердого продукта, образующихся из 1 моля исходного вещества;
 $M_{\text{прод}}$ и $M_{\text{исх}}$ — соответственно молекулярные массы продукта и исходного вещества;

$d_{\text{прод}}$ и $d_{\text{исх}}$ — плотности продукта и исходного вещества.

Так, для реакции $\text{CaWO}_4(\text{тв}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{раств}) = \text{CaCO}_3(\text{тв}) + \text{Na}_2\text{WO}_4(\text{раств})$.

$$\text{Молярный объем } \text{CaCO}_3 = \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{d_{\text{CaCO}_3}} = \frac{100}{2,71} = 37;$$

$$\text{Молярный объем } \text{CaWO}_4 = \frac{M_{\text{CaWO}_4}}{d_{\text{CaWO}_4}} = \frac{288}{6} = 48;$$

Отношение молярных объемов $\frac{37}{46} \approx 0,8$.

Так как молярный объем продукта реакции меньше молярного 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 шеелита раствором соды.

При отношении молярных объемов, превышающем единицу, возможно образование плотной оболочки. Вместе с тем, если молярный объем продукта значительно больше, чем молярный объем исходного вещества, возможно отслаивание твердой оболочки; в этом случае последняя не будет препятствовать диффузии.

В ходе выщелачивания толщина слоя продукта растет, причем приращение толщины пропорционально увеличению массы продукта:

$$\frac{d\delta_{\text{прод}}}{d\tau} = \frac{dG_{\text{прод}}}{d\tau} \cdot \frac{1}{d_{\text{прод}} S},$$

или

$$\frac{d\delta_{\text{прод}}}{d\tau} = \frac{1}{d_{\text{прод}}} j.$$

Если процесс протекает во внутренней диффузионной области, то

$$j = \frac{D}{\delta_{\text{прод}}} C_0$$

и

$$\frac{d\delta_{\text{прод}}}{d\tau} = \frac{1}{d_{\text{прод}}} \cdot \frac{D}{\delta_{\text{прод}}} C_0.$$

После разделения переменных и интегрирования получим

$$\delta_{\text{прод}}^2 = \frac{2DC_0}{d_{\text{прод}}} \tau.$$

Если поверхность и концентрация реагента изменяются незначительно (что справедливо при небольших степенях выщелачивания), то $\delta_{\text{прод}} \sim \sqrt{\tau}$ и

$$G_{\text{прод}} = \delta_{\text{прод}} S d_{\text{прод}} = S \sqrt{2DC_0 d_{\text{прод}} \tau},$$

$$G_{\text{прод}} \sim \sqrt{\tau}, \quad (\text{IV.39})$$

т. е. количество прореагировавшего (выщелоченного) вещества пропорционально корню квадратному из продолжительности выщелачивания.

Удельная скорость выщелачивания вследствие роста диффузионного сопротивления уменьшается во времени:

$$j = \frac{D}{\delta_{\text{прод}}} C_0 \sim \frac{1}{\sqrt{\tau}}. \quad (\text{IV.40})$$

Ниже приведены основные признаки протекания процесса во внутренней диффузионной области:

1. Наиболее характерным признаком протекания процесса во внутренней диффузионной области является снижение в соответствии с уравнением (IV.40) удельной скорости выщелачивания по мере увеличения его продолжительности (при постоянных концентрациях реагента и продуктов реакции).

2. Скорость процесса прямо пропорциональна концентрации реагента.

3. Скорость сравнительно мало зависит от температуры: значения энергии активации лежат в пределах 2—5 ккал/моль.

Зависимости скорости выщелачивания от концентрации реагента и температуры одинаковы для внешнедиффузионной и внутреннедиффузионной областей протекания процесса. Поэтому, чтобы определить, какая из диффузионных стадий является лимитирующей, следует установить, зависит ли скорость от условий перемешивания и продолжительности выщелачивания.

§ 5. Диффузионная кинетика с участием двух или более растворенных реагентов

Часто в процессе выщелачивания принимают участие два реагента, например при извлечении золота в цианистые растворы — цианид и кислород.

Рассмотрим, как зависит скорость реакции



от концентраций реагентов в растворе, когда лимитирующей стадией является один из видов диффузии.

Количество переходящего в раствор вещества C связано стехиометрическими соотношениями с расходом веществ A и B и количеством продукта реакции D . Очевидно, что такие же соотношения справедливы для удельных скоростей выщелачивания, расходования реагентов и образования продукта:

$$j_C = \frac{v_C}{v_A} j_A = \frac{v_C}{v_B} j_B = \frac{v_C}{v_D} j_D.$$

Выразив потоки диффузии реагентов через соответствующие коэффициенты диффузии и градиенты концентрации, получим:

$$j_C = \frac{v_C}{v_A} \cdot \frac{D_A}{\delta_A} (C_{0(A)} - C_{\text{пов}(A)}), \quad (\text{IV.41})$$

$$j_C = \frac{v_C}{v_B} \cdot \frac{D_B}{\delta_B} (C_{0(B)} - C_{\text{пов}(B)}), \quad (\text{IV.42})$$

$$\frac{1}{v_A} \cdot \frac{D}{\delta_A} (C_{0(A)} - C_{\text{пов}(A)}) = \frac{1}{v_B} \cdot \frac{D_B}{\delta_B} (C_{0(B)} - C_{\text{пов}(B)}), \quad (\text{IV.43})$$

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;

δ_A и δ_B — толщина диффузионного слоя (в случае внешней диффузии $\delta_A \neq \delta_B$).

Анализ выражений (IV.41) — (IV.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 его часть, эквивалентная диффундирующему к поверхности количеству вещества A : $C_{\text{пов}(B)} \neq 0$.

Из уравнений (V.41) и (IV.43) следует:

$$j_c = \frac{v_c}{v_A} \cdot \frac{D_A}{\delta_A} C_{0(A)}, \quad (\text{IV.44})$$

$$C_{\text{пов}(B)} = C_{0(B)} - \frac{v_B}{v_A} \cdot \frac{D_A}{D_B} \cdot \frac{\delta_B}{\delta_A} C_{0(A)}. \quad (\text{IV.45})$$

Таким образом, по мере увеличения концентрации $C_{0(A)}$ растет скорость выщелачивания и уменьшается концентрация реагента B на поверхности.

Очевидно, что после снижения $C_{\text{пов}(B)}$ до нуля возрастание скорости прекратится из-за недостатка реагента B ; дальнейшее увеличение $C_{0(A)}$ будет сопровождаться лишь ростом концентрации последнего на поверхности (рис. 31).

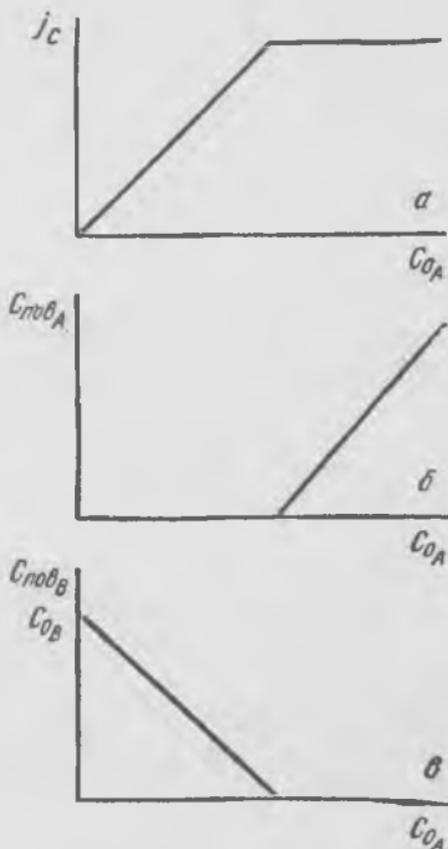


Рис. 31. Зависимость удельной скорости выщелачивания (а), концентрации реагентов A (б) и B (в) на поверхности от концентрации реагента A в растворе

Концентрация реагента A в растворе, после достижения которой скорость выщелачивания перестает увеличиваться, может быть найдена из уравнения (IV.45):

$$C_{\text{пов}(B)} = C_{0(B)} - \frac{v_B}{v_A} \cdot \frac{D_A}{D_B} \cdot \frac{\delta_B}{\delta_A} C_{0(A)} = 0,$$

$$C_{0(A)} = C_{0(B)} \frac{v_A D_B \delta_A}{v_B D_A \delta_B}. \quad (\text{IV.46})$$

Предельную величину потока выщелачивания определим при подстановке $C_{0(A)}$ из уравнения (IV.46) в (IV.44) либо $C_{\text{пов}(B)} = 0$ в (IV.42):

$$j_{\text{max}C} = \frac{v_C D_B}{v_B \delta_B} C_{0(B)}. \quad (\text{IV.47})$$

Таким образом, особенность диффузионной кинетики с участием в реакции двух (или более) растворенных реагентов состоит в том, что увеличение концентрации любого из реагентов приводит к росту скорости только до тех пор, пока соотношение концентраций в растворе не достигнет величины

$$\frac{C_{0(A)}}{C_{0(B)}} = \frac{v_A}{v_B} \cdot \frac{D_B}{D_A} \cdot \frac{\delta_A}{\delta_B}, \quad (\text{IV.48})$$

при которой концентрации обоих реагентов на поверхности равны нулю.

Соотношение (IV.48) определяет «диффузионную стехиометрию» реагентов A и B , отличающуюся от стехиометрии реакции.

Если лимитирующей стадией является внутренняя диффузия, $\delta_A = \delta_B$ и

$$\frac{C_{0(A)}}{C_{0(B)}} = \frac{v_A}{v_B} \cdot \frac{D_B}{D_A}. \quad (\text{IV.49})$$

Таким же будет соотношение и в том случае, когда процесс протекает во внешней диффузионной области,

при условии, что скорость раствора относительно поверхности твердого тела равна нулю, и диффузия распространяется на весь объем раствора (т. е. толщина диффузионного слоя для каждого из реагентов равна геометрическому размеру аппарата). Если же скорость раствора отличается от нуля, отношение толщин эффективного диффузионного слоя может быть найдено с помощью уравнения (IV.32):

$$\frac{\delta_A}{\delta_B} = \left(\frac{D_A}{D_B} \right)^{1/3},$$

откуда

$$\frac{C_{O(A)}}{C_{O(B)}} = \frac{v_A \left(\frac{D_B}{D_A} \right)^{2/3}}{v_B} \quad (\text{IV.50})$$

§ 6. Закономерности протекания процесса в кинетической области

При отсутствии диффузионных торможений (при высоких скоростях перемещения раствора, отсутствии оболочек твердых продуктов или их высокой пористости) гетерогенный процесс будет лимитироваться 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, в первую очередь зависит от

частоты столкновений, в которых участвуют соответствующие количества молекул веществ A и B .

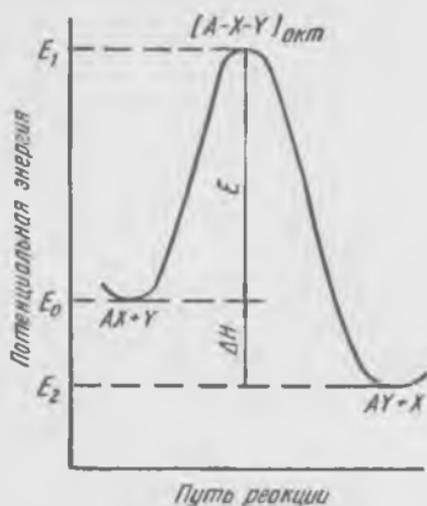


Рис. 32. Изменение энергетического состояния системы в ходе гомогенной реакции:

$AX+Y$; $AY+X$ — соответственно начальное и конечное состояния системы; $[A-X-Y]_{\text{акт}}$ — активированный комплекс

Частота таких столкновений определяется, во-первых, числом столкновений, в которых 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. концентрации вещества A в растворе, взятой в степени n_A ; вероятность того, что среди n столкнувшихся молекул окажутся n_B

молекул вещества B , пропорциональна доле (концентрации) молекул B , возведенной в степень n_B :

$$\frac{dN_D}{Vdt} \sim z_n C_A^{n_A} C_B^{n_B}, \quad (\text{IV.51})$$

где N_D — число молекул продукта реакции D ;
 V — объем реакционного пространства;
 z_n — число столкновений с участием n молекул, происходящих в единице объема в единицу времени;

C_A и C_B — концентрации в растворе веществ A и B соответственно.

Величина z_n очень сильно зависит от n : вероятность столкновения трех молекул, очевидно, во много раз меньше, чем двух, а вероятность столкновения четырех и более молекул вообще ничтожна. Поэтому реакции, требующие одновременного взаимодействия более 3 молекул, не происходят. При одном и том же n число

столкновений зависит от радиусов молекул, их массы и температуры: $z_n \approx \sqrt{T}$.

Чтобы столкновение необходимого числа молекул веществ A и B привело к химическому взаимодействию между ними, необходимо выполнение двух условий. В момент удара молекулы должны быть взаимно ориентированы определенным образом; вероятность такой ориентации можно учесть множителем p , величина которого зависит от строения молекул. Кроме того, кинетическая энергия движения молекул навстречу друг другу должна быть достаточно большой, чтобы в результате соударения мог образоваться активированный комплекс, обладающий запасом потенциальной энергии E по отношению к исходным молекулам («энергия активации») и распадающийся с образованием продуктов реакции (рис. 32). Доля столкновений, в которых молекулы имеют достаточную кинетическую энергию, пропорциональна общему числу молекул, кинетическая энергия которых превышает E , т. е. пропорциональна множителю Больцмана $e^{-E/RT}$.

Таким образом, число молекул продукта, образующихся в единице объема раствора в единицу времени, определяется выражением

$$\frac{dN_D}{Vdt} = kz_n p e^{-E/RT} C_A^{n_A} C_B^{n_B}, \quad (\text{IV.52})$$

где 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 , получим

$$\frac{dG_D}{Vd\tau} = KC_A^{n_A} C_B^{n_B}, \quad (\text{IV.53})$$

или, поскольку количество вещества D в единице объема — это концентрация вещества D ,

$$\frac{dC_D}{d\tau} = KC_A^{n_A} C_B^{n_B}. \quad (\text{IV.54})$$

Показатели степени n_A и n_B в кинетических уравнениях (IV.53), (IV.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, когда 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): $n \neq \nu_A + \nu_B$.

В тех случаях, когда скорость одной из элементарных стадий гораздо меньше, чем остальных, показатели степени в кинетическом уравнении соответствуют стехиометрии медленной стадии (это может быть использовано при установлении механизма реакции). Если же с малой скоростью протекают две или более элементарные стадии, 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 частиц ведут к образованию исходных). Однако во многих процессах, используемых в металлургии, реакции настолько сдвинуты в одну сторону (большие величины констант равновесия), что можно их рассматривать как кинетически необратимые. Реакции с относительно небольшими константами равновесия кинетически обратимы, и суммарная скорость реакции будет определяться разностью между скоростями прямой и обратной реакций:

$$\frac{dC_D}{d\tau} = \vec{K} C_A^{n_A} C_B^{n_B} - \overleftarrow{K} C_D^{n_D} C_F^{n_F}, \quad (\text{IV.55})$$

где \vec{K} и \overleftarrow{K} — константы скорости прямой и обратной реакций;

C_D и C_F — концентрации продуктов реакции.

При равновесии

$$\vec{K} C_A^{n_A} C_B^{n_B} - \overleftarrow{K} C_D^{n_D} C_F^{n_F} = 0$$

и

$$\frac{\vec{K}}{\overleftarrow{K}} = \frac{C_D^{n_D} C_F^{n_F}}{C_A^{n_A} C_B^{n_B}}$$

Если показатели степени n_i равны стехиометрическим коэффициентам ν_i , отношение \bar{K}/\bar{K} равно константе равновесия реакции.

Особенности кинетики реакций, протекающих на поверхности твердого вещества [4—6]

В том случае, когда одно из веществ, участвующих в реакции (например, А) находится в твердом состоянии, вероятность соударения молекул растворенного и твердого реагентов пропорциональна поверхности твердого вещества, поэтому

$$\frac{dG_0}{dt} = K C_B^n S_A \quad (\text{IV.56})$$

Таким образом, в отличие от гомогенной реакции [уравнение (IV.53)] количество продукта, образующееся в единицу времени, пропорционально поверхности твердого вещества, а не объему раствора.

Значительно чаще, чем в результате прямого удара, гетерогенные реакции протекают с участием реагентов, находящихся в адсорбированном состоянии. В последнем случае реакции, приводящей к образованию конечного продукта, предшествует адсорбция растворенного реагента.

Различают два вида адсорбции: физическую и химическую. Физическая адсорбция, обусловленная вандерваальсовым или дипольным взаимодействием, не требует энергии активации и протекает очень быстро. Количество адсорбированного вещества на поверхности определяется при этом адсорбционным равновесием.

В случае химической адсорбции адсорбированные 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 сорбции. 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

$$\frac{dG_D}{sd\tau} = K\theta_A^{n_A}\theta_B^{n_B}, \quad (\text{IV.57})$$

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. Определить последние можно из кинетических уравнений адсорбции:

$$\frac{d\theta_A}{d\tau} = K_A C_A (1 - \theta_A - \theta_B) - K'_A \theta_A, \quad (\text{IV.58})$$

$$\frac{d\theta_B}{d\tau} = K_B C_B (1 - \theta_A - \theta_B) - K'_B \theta_B, \quad (\text{IV.59})$$

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 веществ A и B в растворе.

При равновесии $\frac{d\theta_i}{d\tau} = 0$, следовательно,

$$K_A C_A (1 - \theta_A - \theta_B) = K'_A \theta_A, \quad (\text{IV.60})$$

$$K_B C_B (1 - \theta_A - \theta_B) = K'_B \theta_B. \quad (\text{IV.61})$$

Разделив первое уравнение на второе, получим

$$\frac{\theta_A}{\theta_B} = \frac{K_A}{K'_A} \cdot \frac{K'_B}{K_B} \cdot \frac{C_A}{C_B}.$$

Подставив выражение

$$\theta_A = \theta_B \frac{K_A}{K'_A} \cdot \frac{K'_B}{K_B} \cdot \frac{C_A}{C_B}$$

в левую часть уравнения (IV.61) и выражение

$$\theta_B = \theta_A \frac{K_B}{K'_B} \cdot \frac{K'_A}{K_A} \cdot \frac{C_B}{C_A}$$

в левую часть уравнения (IV.60), выполнив преобразования и обозначив отношения $\frac{K_A}{K'_A}$ и $\frac{K_B}{K'_B}$, представляю-

щие собой константы адсорбционного равновесия веществ A и B соответственно b_A и b_B , получим

$$\theta_A = \frac{b_A C_A}{1 + b_A C_A + b_B C_B}, \quad (\text{IV.62})$$

$$\theta_B = \frac{b_B C_B}{1 + b_A C_A + b_B C_B}. \quad (\text{IV.63})$$

Из уравнений (IV.62) и (IV.63) следует, что при очень больших значениях $b_A C_A$ либо $b_B C_B$ поверхность полностью заполнена адсорбированными молекулами A ($\theta_A = 1$) либо B ($\theta_B = 1$) соответственно. Однако во многих случаях химическая адсорбция происходит только на активных участках поверхности, занимающих лишь небольшую ее часть. В этом случае в уравнения (IV.62) и (IV.63) необходимо ввести соответствующий коэффи-

циент, меньший единицы. Скорость реакции может быть найдена после подстановки уравнений (IV.62) и (IV.63) в (IV.57):

$$\frac{dG_D}{sd\tau} = K \left(\frac{b_A C_A}{1 + b_A C_A + b_B C_B} \right)^{n_A} \left(\frac{b_B C_B}{1 + b_A C_A + b_B C_B} \right)^{n_B} \quad (IV.64)$$

Анализ этого выражения показывает, что определяемый экспериментально суммарный порядок реакции зависит от концентрации 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 концентраций 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 (IV.64) можно привести к выражению

$$\frac{dG_D}{sd\tau} \approx K \left(\frac{b_A C_A}{b_B C_B} \right)^{n_A} \quad (IV.65)$$

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 большой скоростью, очевидно, 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

$$\frac{dG_D}{sd\tau} \sim \frac{d\theta_A}{d\tau} = K_A C_A (1 - \theta_B). \quad (\text{IV.66})$$

Доля поверхности, занятая адсорбированными молекулами вещества B , определяется скоростью адсорбции и десорбции молекул B и скоростью расходования адсорбированных молекул B , пропорциональной скорости адсорбции молекул A :

$$\frac{d\theta_B}{d\tau} = K_B C_B (1 - \theta_B) - K'_B \theta_B - \frac{\nu_B}{\nu_A} K_A C_A (1 - \theta_B), \quad (\text{IV.67})$$

где ν_A и ν_B — стехиометрические коэффициенты веществ A и B .

При стационарном режиме ($\theta_B = \text{const}$)

$$K_B C_B (1 - \theta_B) - K'_B \theta_B - \frac{\nu_B}{\nu_A} K_A C_A (1 - \theta_B) = 0,$$

откуда

$$\theta_B = \frac{K_B C_B - \frac{\nu_B}{\nu_A} K_A C_A}{K_B C_B - \frac{\nu_B}{\nu_A} K_A C_A + K'_B}. \quad (\text{IV.68})$$

Подставив значение θ_B из уравнения (IV.68) в выражение (IV.66), получим

$$\frac{dG_D}{sd\tau} \sim K_A C_A \frac{K'_B}{K_B C_B - \frac{\nu_B}{\nu_A} K_A C_A + K'_B}. \quad (\text{IV.69})$$

Таким образом, порядок реакции по медленно адсорбирующемуся веществу равен 1, а по быстро сорбирующемуся зависит от его концентрации в растворе. При низкой концентрации вещества B в растворе ($K_B C_B \ll \ll K'_B - \frac{\nu_B}{\nu_A} K_A C_A$) скорость реакции практически не

зависит от C_B , т. е. $n_B=0$. Если же концентрация вещества B велика $\left(K_B C_B > K_B - \frac{v_B}{v_A} K_A C_A \right)$, то увеличение C_B приводит к снижению скорости (вследствие затруднения адсорбции вещества A), и реакция имеет отрицательный порядок по веществу B .

Следует отметить, что скорость реакции растет при увеличении C_A только до тех пор, пока доля поверхности, занятая адсорбированным веществом B , не уменьшится до нуля. При $\frac{v_B}{v_A} K_A C_A > K_B C_B$ скорость реакции будет лимитироваться уже скоростью адсорбции вещества B , т. е. увеличение концентрации реагента A в растворе приведет к уменьшению скорости процесса (рис. 33). Максимальная скорость соответствует соотношению концентраций

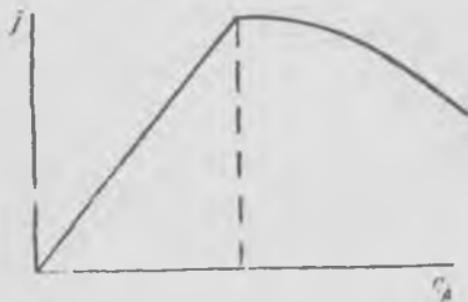


Рис. 33. Характер зависимости скорости реакции, лимитируемой адсорбцией, от концентрации реагента A в растворе при постоянной концентрации реагента B

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{v_A}{v_B} \cdot \frac{K_B}{K_A}$$

Скорость гетерогенных реакций так же, как и гомогенных, может замедляться при накоплении растворимых продуктов реакции. Возрастание концентрации последних в растворе приводит к увеличению доли поверхности, занятой адсорбиро-

ванными молекулами продуктов, и тем самым уменьшает скорость адсорбции реагентов.

С помощью простых рассуждений, подобных тем, которые использовались при выводе уравнений (IV.64) и (IV.65), можно показать, что скорость реакции при высокой концентрации продукта ($b_D C_D \gg b_A C_A$ и $b_D C_D \gg b_B C_B$) обратно пропорциональна последней.

Если реакция лимитируется скоростью адсорбции одного из веществ, то $\frac{dG_D}{sd\tau} \sim \frac{1}{C_D}$.

Если же медленной стадией является химическое взаимодействие между адсорбированными молекулами и

твердым веществом, то $\frac{dG_D}{sd\tau} \sim \frac{1}{C_D^n}$. 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 в первую очередь отсутствием признаков, обязательных для внешней и внутренней диффузии. В этом случае скорость процесса не зависит:

- 1) от условий перемешивания;
- 2) от его продолжительности при постоянных поверхностях 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 $\sim 10-70$ ккал/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 не позволяют однозначно идентифицировать кинетический режим, так как во-первых, реакция, подобно диффузионным процессам, может иметь небольшую энергию активации и первый порядок по реагенту, а во-вторых, эти же признаки могут соответствовать переходному режиму.

§ 7. Методика исследования кинетики выщелачивания

Исходные уравнения скорости процесса

Цель экспериментального изучения кинетики выщелачивания состоит в определении зависимости скорости процесса от основных технологических параметров — температуры и концентрации реагентов и установлении лимитирующей стадии, что необходимо для отыскания оптимальных условий выщелачивания.

Как правило, до начала эксперимента лимитирующая стадия процесса неизвестна. Поэтому скорость выщела-

чивания описывают формально-кинетическим уравнением, которое для обратимой химической реакции имеет вид

$$-\frac{dG}{d\tau} = \vec{K} C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots C_i^{n_i} \varphi\left(G_0; \frac{G}{G_0}\right) - \overleftarrow{K} \psi\left(G_0; \frac{G}{G_0}\right), \quad (\text{IV.70})$$

где G_0 и G — начальное и остаточное количества выщелачиваемого материала в твердой фазе;

C_1, C_2, \dots, C_i — концентрации реагентов в растворе в момент времени τ ;

n_1, n_2, \dots, n_i — порядок прямой реакции по соответствующему реагенту;

$\varphi\left(G; \frac{G}{G_0}\right)$ — функция, учитывающая величину поверхности и изменение скорости, обусловленное уменьшением поверхности, нарастанием твердой оболочки и т. д.;

$\overleftarrow{K}\psi\left(G; \frac{G}{G_0}\right)$ — скорость обратной реакции, определяемая концентрацией растворимых продуктов реакции, которая в свою очередь зависит от исходного количества выщелачиваемого материала и доли его, перешедшей в раствор.

Концентрация реагентов к моменту времени τ , когда в раствор перешла часть выщелачиваемого компонента, определяется как

$$C_i = C_{0i} - \nu_i (G_0 - G), \quad (\text{IV.71})$$

где C_{0i} — начальная концентрация;

ν_i — изменение концентрации реагента, соответствующее переходу в раствор 1 единицы массы выщелачиваемого вещества.

Запись можно несколько упростить, если скорость реакции выражать как изменение степени выщелачивания $\alpha = \frac{G_0 - G}{G_0}$ в единицу времени.

Поскольку

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{d(G_0 - G)}{G_0 d\tau} = -\frac{dG}{G_0 d\tau},$$

то, учитывая это отношение и подставив в уравнение (IV.70) значение C_i из уравнения (IV.71), получим

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \bar{K} (C_{0_1} - \nu_1 G_0 \alpha)^{n_1} (C_{0_2} - \nu_2 G_0 \alpha)^{n_2} \dots \varphi(\alpha) - \bar{K}\psi(\alpha). \quad (\text{IV.72})$$

Если реакция выщелачивания необратима, то

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K (C_{0_1} - \nu_1 G_0 \alpha)^{n_1} (C_{0_2} - \nu_2 G_0 \alpha)^{n_2} \dots \varphi(\alpha). \quad (\text{IV.73})$$

При изучении кинетики экспериментально определяют зависимость степени выщелачивания от его продолжительности при различных условиях (температуре, кон-

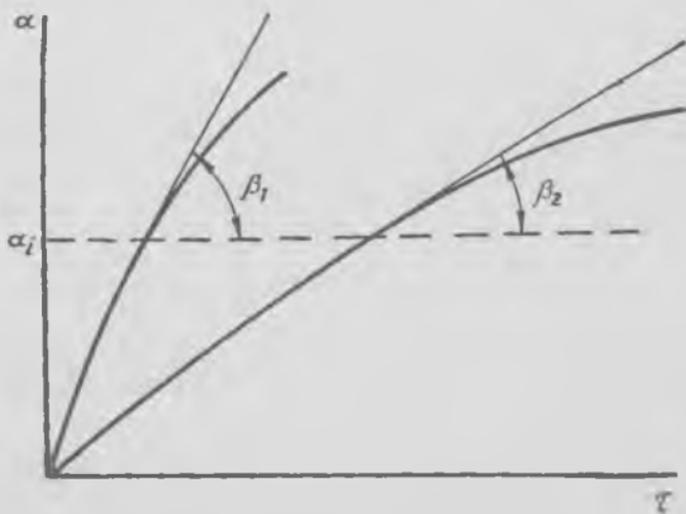


Рис. 34. Определение скорости выщелачивания по тангенсу угла наклона касательных $\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{\alpha_i} = \text{tg } \beta$

центрации реагентов). Затем находят скорость выщелачивания в любой момент времени τ , проводя касательную к соответствующей точке кривой (рис. 34).

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 можно рассчитать в том случае, когда отношение скоростей выщелачивания представлено как функция лишь одной переменной — температуры при постоянстве всех остальных параметров процесса (начальных концентраций реагентов, количества, крупности и формы частиц выщелачиваемого материала, интенсивности перемешивания и др.). При соблюде-

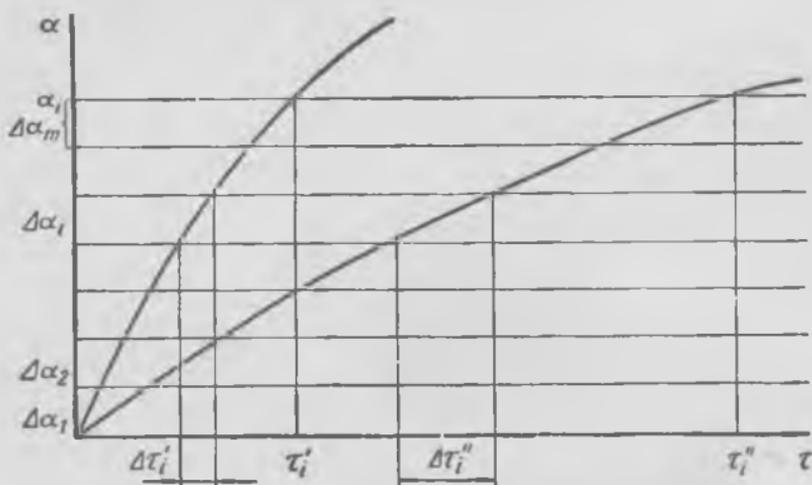


Рис. 35. Схема к выводу уравнения (IV.75)

нии этих условий из уравнения (IV.73) для необратимого процесса следует:

$$\begin{aligned} \frac{\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{T_1, \alpha_i}}{\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{T_2, \alpha_i}} &= \\ &= \frac{K(T_1)(C_{0_1} - v_1 G_0 \alpha_i)^{n_1} (C_{0_2} - v_2 G_0 \alpha_i)^{n_2} \varphi(\alpha_i)}{K(T_2)(C_{0_1} - v_1 G_0 \alpha_i)^{n_1} (C_{0_2} - v_2 G_0 \alpha_i)^{n_2} \varphi(\alpha_i)} = \frac{K(T_1)}{K(T_2)}, \end{aligned} \quad (\text{IV.74})$$

т. е. отношение скоростей выщелачивания при произвольно выбранной (одинаковой для всех температур) степени выщелачивания α_i равно отношению констант скорости.

В случае 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 отношение скоростей может быть заменено 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. 35), в пределах каждого из которых скорость выщелачивания $\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_t$ можно считать постоянной. Время, необходимое для увеличения степени выщелачивания на величину $\Delta\alpha_i$, при температурах T_1 и T_2 равно соответственно $\Delta\tau'_i$ и $\Delta\tau''_i$:

$$\Delta\tau'_i = \frac{\Delta\alpha}{\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{i,T_1}}; \quad \Delta\tau''_i = \frac{\Delta\alpha}{\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{i,T_2}}$$

В соответствии с уравнением (IV.74), отношение $\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{i,T_1} : \left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{i,T_2}$ имеет постоянную величину, равную $K(T_1) : K(T_2)$, поэтому

$$\Delta\tau''_i = \Delta\tau'_i \frac{K(T_1)}{K(T_2)}$$

Суммарное время, необходимое для достижения степени выщелачивания α_i , составляет

$$\tau' = \sum_1^m \Delta\tau'_i;$$

$$\tau'' = \sum_1^m \Delta\tau''_i = \frac{K(T_1)}{K(T_2)} \sum_1^m \Delta\tau'_i.$$

Следовательно:

$$\frac{\tau(T_1, \alpha_i)}{\tau(T_2, \alpha_i)} = \frac{K(T_2)}{K(T_1)}. \quad (\text{IV.75})$$

Очевидно, таким же будет отношение отрезков времени, необходимых для увеличения степени выщелачивания от α_1 до α_2 . Из уравнений (IV.52) и (IV.74) следует:

$$\ln \frac{\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{T_1, \alpha_1}}{\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{T_2, \alpha_1}} = \ln \frac{K(T_1)}{K(T_2)} = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

или

$$\Delta \ln \left(\frac{d\alpha}{d\tau} \right)_{\alpha_i} = -\frac{E}{R} \Delta \left(\frac{1}{T} \right). \quad (\text{IV.76})$$

Аналогичная зависимость вытекает из уравнения (IV.75):

$$\ln \frac{\tau(T_1, \alpha_i)}{\tau(T_2, \alpha_i)} = \ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

$$\Delta \ln \tau(\alpha_i) = \frac{E}{R} \Delta \left(\frac{1}{T} \right). \quad (\text{IV.77})$$

Выражения (IV.76) и (IV.77) — уравнения прямых в координатах $\ln \left(\frac{d\alpha}{d\tau} \right) - \frac{1}{T}$ и $\ln \tau - \frac{1}{T}$; тангенс угла наклона прямых равен соответственно $-\frac{E}{R}$ и $\frac{E}{R}$ или при переходе от натуральных логарифмов к десятичным $-\frac{E}{2,3R}$ и $\frac{E}{2,3R}$.

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 скоростей можно найти непосредственно из графиков α (τ) продолжительность выщелачивания, необходимую для достижения α_i или увеличения степени выщелачивания от α_1 до α_2 при разных температурах (что значительно удобнее, чем построение касательных);

3) построить график $\lg \left(\frac{d\alpha}{d\tau} \right) - \frac{1}{T}$ (рис. 36, а) или $\lg \tau - \frac{1}{T}$ (рис. 13, б) и рассчитать E .

Если в изучаемом интервале температур лимитирующая стадия меняется, изменяется и значение энергии активации. В области низких температур лимитирующей стадией может быть химическое взаимодействие, тогда как в области высоких температур — диффузия. Например, на рис. 36: $C-D$ — низкие температуры, кинетическая область ($E=10-70$ ккал/моль); $A-B$ — высокие температуры, диффузионная область, ($E=2-5$ ккал/моль); $B-C$ — промежуточная область.

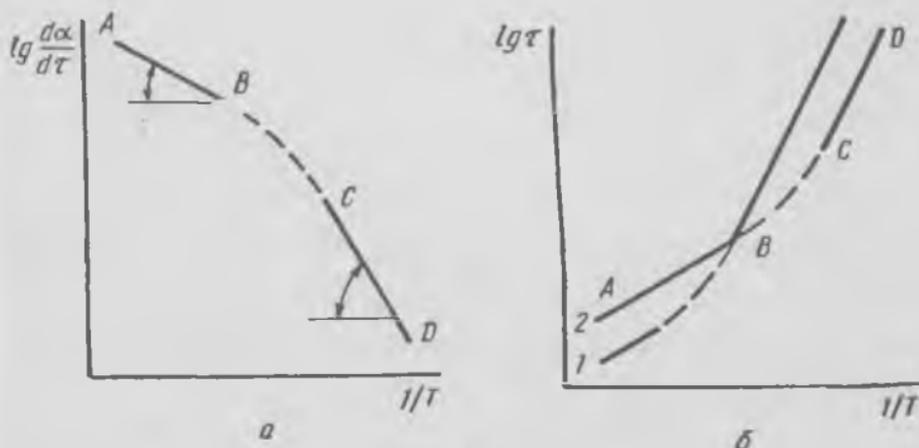


Рис. 36. Характер зависимости $\lg \left(\frac{d\alpha}{d\tau} \right)$ (а); $\lg \tau(\alpha_1)$ (б, 1); $\lg \tau(\alpha_2)$ (б, 2) от $\frac{1}{T}$; $\alpha_2 > \alpha_1$

В тех случаях, когда при повышении температуры лимитирующей стадией становится внутренняя диффузия, температура перехода от одного режима к другому зависит от степени выщелачивания, для которой сравниваются скорости или отрезки времени (рис. 37, б). Чем выше степень выщелачивания, тем больше толщина слоя твердого продукта, меньше скорость диффузии и, следовательно, при меньшей температуре скорость диффузии окажется ниже, чем скорость химической реакции.

Определение кажущегося порядка процесса

Для определения кажущегося порядка процесса по одному из реагентов необходимо экспериментально изучить зависимость степени выщелачивания от его продол-

жительности при различных концентрациях данного реагента и постоянных температуре и концентрациях остальных реагентов.

Если реакция обратима, порядок реакции по реагенту может быть найден только из соотношения начальных скоростей выщелачивания.

В соответствии с уравнением (IV.72) при $\alpha=0$ для различных начальных концентраций C_{0_1} и C_{0_2} получим

$$\frac{\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_2} = \frac{C_{0_1}^n}{C_{0_2}^n}, \quad (\text{IV.78})$$

откуда

$$\Delta \lg \left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right) = n \Delta \lg C_0,$$

т. е. порядок реакции по реагенту равен тангенсу угла наклона прямой в координатах $\lg \left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right) - \lg C_0$.

В случае необратимой реакции для любых α_i справедливо соотношение

$$\frac{\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{1,\alpha_i}}{\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{2,\alpha_i}} = \frac{(C_{0_1} - \nu G_0 \alpha_i)^n}{(C_{0_2} - \nu G_0 \alpha_i)^n} \quad (\text{IV.79})$$

и кажущийся порядок по реагенту может быть найден как тангенс угла наклона прямой в координатах

$$\lg \left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{\alpha_i} - \lg (C_0 - \nu G_0 \alpha_i).$$

Заменить 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 $C_0 \gg \nu G_0$. Тогда из уравнения (79) следует:

$$\frac{\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_2} \approx \frac{C_{0_1}^n}{C_{0_2}^n} \approx \text{const}(\alpha).$$

Кроме того, отношение скоростей будет постоянным, если количество выщелачиваемого материала в каждом из опытов пропорционально концентрации одного из реагентов, т. е. $G_0 = kC_0$, а остальные реагенты взяты с большим избытком:

$$\frac{\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_2} = \frac{(C_{01} - \nu k C_{01} \alpha)^n}{(C_{02} - \nu k C_{02} \alpha)^n} = \frac{C_{01}^n}{C_{02}^n} = \text{const}(\alpha).$$

При постоянном отношении скоростей выщелачивания

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_2}{\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_1} = \frac{C_{02}^n}{C_{01}^n},$$

$$\Delta \lg \tau = -n \Delta \lg C_0. \quad (\text{IV.80})$$

Последовательность действий при определении кажущегося порядка реакции по одному из реагентов показана на рис. 37. Увеличение концентрации реагента может изменить лимитирующую стадию процесса выщелачивания, что отразится на характере логарифмических зависимостей. Если порядок химической реакции по реагенту больше единицы, повышение концентрации может привести к переходу от кинетического режима к диффузионному, если же порядок реакции меньше единицы — к переходу от диффузионного режима к кинетическому, т. е. во всех случаях увеличение концентрации реагента приводит к понижению кажущегося порядка процесса.

Кроме описанных выше способов, для определения порядка процесса можно использовать зависимость концентрации реагента от продолжительности выщелачивания. Из химической кинетики известно, что для необратимых гомогенных реакций различного порядка справедливы соотношения:

1) для реакции нулевого порядка

$$C = C_0 - K\tau; \quad (\text{IV.81})$$

2) для реакции первого порядка

$$\ln C = \ln C_0 - K\tau \quad (\text{IV.82})$$

или

$$C = C_0 \exp(-K\tau); \quad (IV.83)$$

3) для реакции второго порядка

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + K\tau, \quad (IV.84)$$

где C_0 — начальная концентрация, а C — концентрация реагента в момент времени τ .

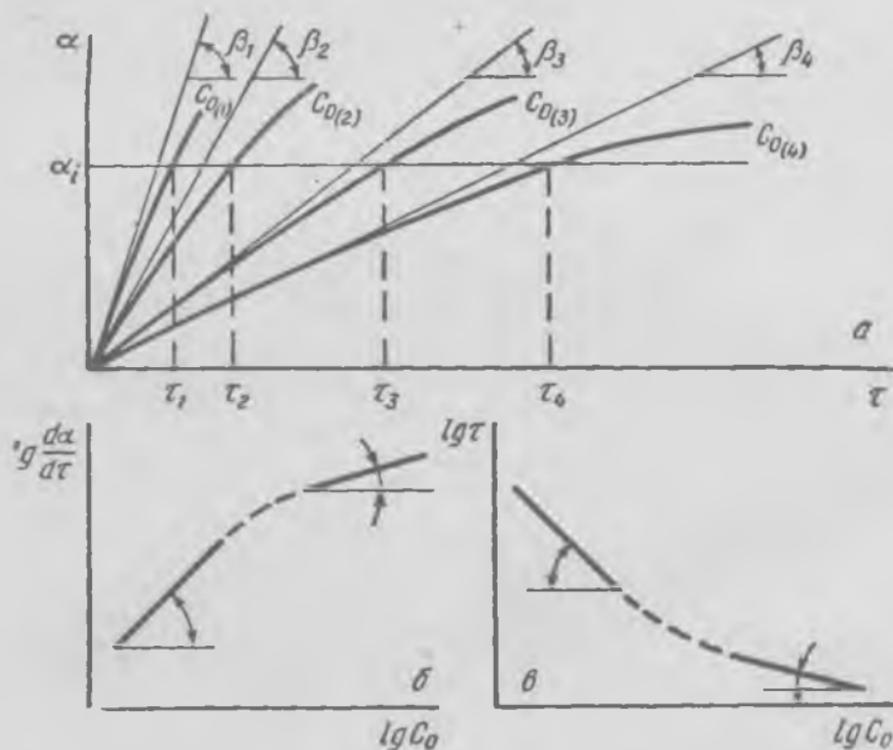


Рис. 37. Определение порядка по реагенту:

a — построение зависимости $\alpha(\tau)$ и определение $\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_0$ и $\tau(\alpha_i)$; b — построение зависимости $\lg \left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_0$ от $\lg C_0$; c — построение зависимости $\lg \tau(\alpha_i)$ от $\lg C_0$

Поэтому получение прямых в координатах $C-\tau$, $\ln C-\tau$, $\frac{1}{C}-\tau$ свидетельствует соответственно о нулевом, первом или втором порядке реакции.

Аналогичная методика определения порядка процесса может быть использована и при изучении кинетики гете-

рогенных процессов, однако лишь при соблюдении следующих условий:

1) поверхность выщелачиваемого материала должна оставаться постоянной независимо от степени выщелачивания;

2) концентрации 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 применимость его только для определения целочисленного порядка не всегда позволяют использовать этот метод для реальных процессов.

Определение основных параметров кинетики химической реакции

Изучение кинетики химической реакции, протекающей при выщелачивании, необходимо в первую очередь 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.

Энергия активации и порядок химической реакции легко рассчитываются в тех случаях, когда кинетический режим процесса выщелачивания сохраняется в широком интервале температур и концентраций реагентов.

Для этого в первую очередь 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, наибольшей и наименьшей концентрациях реагента изучают зависимость степени выщелачивания (или количества растворенного вещества) от его продолжительности для различных скоростей вращения мешалки (рис. 38, а), определяют начальные скорости выщелачивания и строят зависимость $\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_0$ или $\left(\frac{dG}{d\tau}\right)_0$ от корня квадратного из числа оборотов мешалки (рис. 38, б). Прямо-

линейный начальный участок кривой $\frac{d\alpha}{d\tau} = \sqrt{\omega}$ 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.

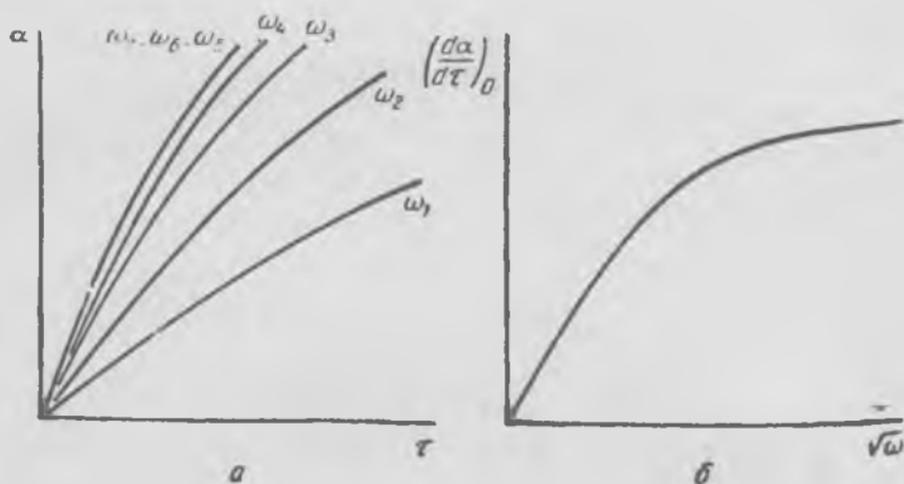


Рис. 38. Изучение зависимости скорости выщелачивания от скорости вращения мешалки:

а — зависимость степени выщелачивания от времени при различной скорости вращения мешалки ($\omega_7 > \omega_6 > \dots > \omega_1$); б — характер зависимости начальной скорости выщелачивания от $\sqrt{\omega}$

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 начальные скорости выщелачивания (соответствующие отсутствию твердой оболочки); если реакция необратима и оболочка твердого продукта не образуется, энергия активации и порядок реакции могут быть определены 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 удастся далеко

ис всегда. В первую очередь это относится к выщелачиванию тонкодисперсного материала: повышение скорости вращения мешалки в конце концов приводит к тому, что твердые частицы увлекаются раствором, и вместо увеличения скорости движения жидкости относительно поверхности частиц происходит ее снижение. Однако и при выщелачивании компактных образцов максимальное возможное число оборотов мешалки может оказаться недостаточным для перехода в кинетический режим, если велика скорость химической реакции. В подобных случаях закономерности кинетики химической реакции могут быть изучены только с применением установки с вращающимся диском. Методика определения порядка реакции и кажущейся энергии активации с использованием вращающегося диска изложена ниже.

Удельная скорость выщелачивания, протекающего без образования твердого продукта, в установившемся режиме равна скорости внешней диффузии и скорости необратимой химической реакции:

$$j = \frac{D}{\delta_d} (C_0 - C_1) = KC_1^n, \quad (\text{IV.85})$$

где δ_d — эффективная толщина диффузионного слоя, рассчитываемая по формуле (IV.33) или (IV.36);

C_0 — концентрация реагента в растворе;

C_1 — концентрация реагента на поверхности вращающегося диска, изготовленного из выщелачиваемого вещества;

K — константа скорости реакции;

n — порядок реакции по растворенному реагенту.

Из уравнения (IV.85) следует:

$$C_1 = C_0 - j \frac{\delta_d}{D};$$

$$j = K \left(C_0 - j \frac{\delta_d}{D} \right)^n = KC_0^n \left(1 - j \frac{\delta_d}{C_0 D} \right)^n.$$

Для постоянной концентрации C_0 и двух различных скоростей вращения диска ω_1 и ω_2 получим

$$\lg \frac{j_1}{j_2} = n \lg \frac{\left(1 - j_1 \frac{\delta_{D_1}}{C_0 D}\right)}{\left(1 - j_2 \frac{\delta_{D_2}}{C_0 D}\right)}. \quad (\text{IV.86})$$

Это — уравнение прямой в координатах $\lg j$ — $-\lg\left(1 - j \frac{\delta_D}{C_0 D}\right)$; тангенс угла наклона прямой равен n .

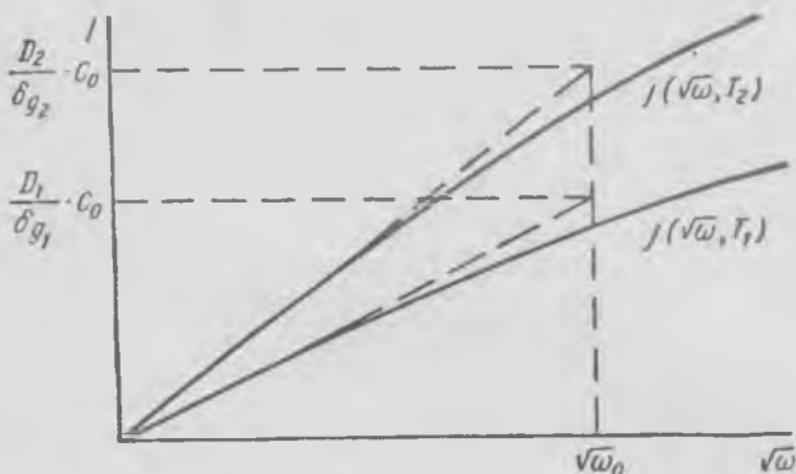


Рис. 39. Определение $\frac{D}{\delta}$ при различных температурах

Кажущуюся энергию активации можно затем рассчитать, определив скорость выщелачивания при постоянных C_0 и ω и различных температурах:

$$\lg K_1 = \lg j_1 - n \lg \left(C_0 - j_1 \frac{\delta_{D_1}}{D_1} \right), \quad (\text{IV.87})$$

$$\lg K_2 = \lg j_2 - n \lg \left(C_0 - j_2 \frac{\delta_{D_2}}{D_2} \right), \quad (\text{IV.88})$$

$$\lg \frac{K_1}{K_2} = -\frac{E}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Входящие в уравнение (IV.87) и (IV.88) отношения $\frac{\delta_{D_1}}{D_1}$ и $\frac{\delta_{D_2}}{D_2}$ могут быть либо рассчитаны, если известны значения коэффициентов диффузии и вязкости раствора при температурах T_1 и T_2 , либо определены экспериментально. В последнем случае необходимо построить для

указанных температур зависимость удельной скорости выщелачивания от корня квадратного из числа оборотов диска и экстраполировать начальный линейный участок, соответствующий диффузионному режиму ($C_1=0$), к числу оборотов диска, при котором проводится определение констант скорости (рис. 39). Экстраполированные значения удельной скорости выщелачивания при T_1 и T_2 , равные $\frac{D_1}{\delta_{д1}} C_0$ и $\frac{D_2}{\delta_{д2}} C_0$, позволяют рассчитать $\frac{\delta_{д1}}{D_1}$ и $\frac{\delta_{д2}}{D_2}$.

Следует отметить, что определение кинетических характеристик химической реакции невозможно, если последняя 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.

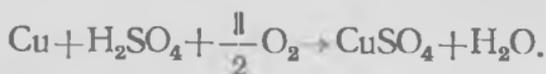
В первую очередь это относится к кажущейся энергии активации процесса, протекающего в диффузионной или промежуточной области.

Например, скорость внешней диффузии, в соответствии с уравнением (IV.34), зависит от температуры постольку, поскольку от нее зависят коэффициент 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 диффузии— 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 обоб-

ценную характеристику температурной зависимости скорости процесса.

Рассмотрим в качестве примера реакцию



Эта реакция практически необратима; скорость ее можно описать выражением

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K a_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{n_1} a_{\text{O}_2}^{n_2} s(\alpha),$$

где K — константа скорости;
 $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — активность серной кислоты в растворе;
 a_{O_2} — активность растворенного кислорода;
 n_1 и n_2 — порядок реакции соответственно по H_2SO_4 и O_2 ;
 $s(\alpha)$ — поверхность меди.

Выразив активности 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

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K \gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{n_1} \gamma_{\text{O}_2}^{n_2} \frac{1}{K_H^{n_2}} C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{n_1} p_{\text{O}_2}^{n_2} s(\alpha).$$

Для определения кажущейся энергии активации изучают зависимость скорости выщелачивания от температуры при постоянных концентрации серной кислоты и давлении кислорода и рассчитывают затем энергию активации по тангенсу угла наклона прямой $\lg \frac{d\alpha}{d\tau} = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Поскольку, однако, от температуры зависит не только константа скорости реакции, но также коэффициенты активности и константа Генри, полученное значение 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 отличается от истинной. Как отмечалось ранее (с. 128) и видно из рис. 40, кажущаяся энергия активации реакции, протека-

ющей 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 пока-

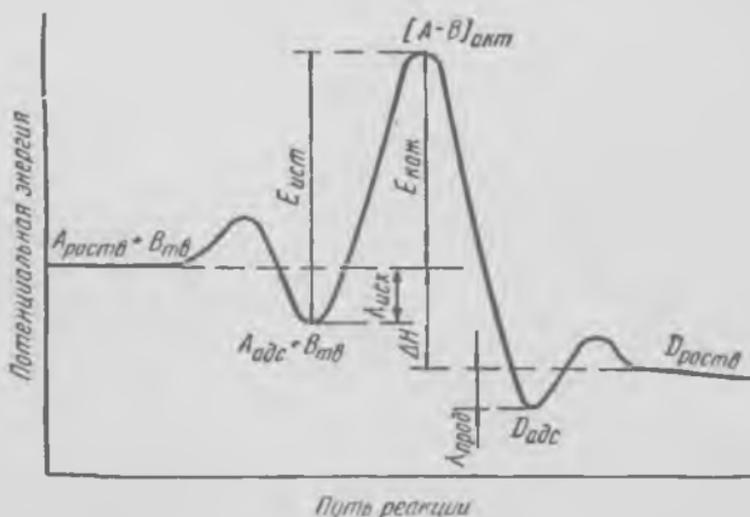


Рис. 40. Изменение энергетического состояния системы в ходе гетерогенной реакции

зано 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 A 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:

$$E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}} - \lambda_1 + \lambda_2.$$

§ 8. Кинетика выщелачивания дисперсных твердых веществ. Роль геометрии зерна

Как правило, на выщелачивание поступает измельченный материал различного гранулометрического состава. В процессе выщелачивания поверхность такого ма-

териала меняется, что приводит к изменению наряду с концентрациями реагентов и скорости выщелачивания.

Если реакция выщелачивания необратима и не сопровождается образованием оболочки твердого продукта, скорость выщелачивания может быть выражена уравнением

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = KC^n s,$$

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 $f(\alpha)$ может быть представлена как степенная функция доли вещества, оставшейся невыщелоченной, т. е. в виде $s = s_0 (1 - \alpha)^\beta$, где s_0 — исходная поверхность [17]. Тогда

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = Ks_0 C^n (1 - \alpha)^\beta. \quad (\text{IV.89})$$

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

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3, \quad s = 4\pi r^2$$

и

$$s = 4\pi \left(\frac{3V}{4\pi} \right)^{2/3}, \quad \text{т. е. } \frac{s}{s_0} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3}.$$

Поскольку $V = V_0 (1 - \alpha)$,

$$s = s_0 (1 - \alpha)^{2/3}.$$

Из этого следует:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = Ks_0 C^n (1 - \alpha)^{2/3}. \quad (\text{IV.90})$$

Соотношение (IV.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 т. п.).

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

$$V = \pi r^2 l; \quad s = 2\pi r l;$$

$$s = 2\pi l \left(\frac{V}{\pi l} \right)^{1/2}; \quad \frac{s}{s_0} \approx \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/2} = (1 - \alpha)^{1/2}.$$

Отсюда

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K s_0 C^n (1 - \alpha)^{1/2}. \quad (\text{IV.91})$$

Поверхность пластинчатых зерен (чешуек) в ходе выщелачивания практически не изменяется, поэтому

$$\frac{dG}{d\tau} = K s_0 C^n \quad (\text{IV.92})$$

(нулевой порядок по твердому).

Если растворению подвергаются частицы с разветвленной поверхностью, пористые, имеющие внутренние полости, 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. $\beta \gg \frac{2}{3}$. 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 .

Практически 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 в первую очередь растворяются и исчезают мелкие фракции. Можно принять, что и для полидисперсного материала

$s = s_0 (1 - \alpha)^\beta$. При этом, как показано в работе [7], для изометрических плотных частиц $\frac{2}{3} \leq \beta \leq 1$; $\beta = \frac{3}{4}$ при равномерном распределении частиц по размерам, $\beta = \frac{4}{5}$ при линейном и $\beta = 1$ при показательном распределении.

Интегрируя уравнение (IV.89), можно найти зависимость степени выщелачивания от его продолжительности для различных значений β . Из уравнения (IV.89) следует:

$$\frac{d(1 - \alpha)}{(1 - \alpha)^\beta} = -Ks_0 C^n d\tau,$$

откуда для $\beta \neq 1$

$$(1 - \alpha)^{1-\beta} = - (1 - \beta) Ks_0 C^n \tau. \quad (\text{IV.93})$$

Решения уравнения (IV.93) для частиц различной формы имеют следующий вид:

1) для изометрических частиц $\left(\beta = \frac{2}{3}\right)$

$$(1 - \alpha)^{1/3} = -\frac{1}{3} Ks_0 C^n \tau; \quad (\text{IV.94})$$

2) для игольчатых частиц $\left(\beta = \frac{1}{2}\right)$

$$(1 - \alpha)^{1/2} = -\frac{1}{2} Ks_0 C^n \tau; \quad (\text{IV.95})$$

3) для плоских частиц ($\beta = 0$)

$$1 - \alpha = -Ks_0 C^n \tau. \quad (\text{IV.96})$$

Если $\beta = 1$, получим выражения, аналогичные уравнениям (IV.82) и (IV.83), описывающим зависимость концентрации реагента от времени в случае гомогенной реакции первого порядка:

$$\ln(1 - \alpha) = -Ks_0 C^n \tau, \quad (\text{IV.97})$$

$$1 - \alpha = \exp(-Ks_0 C^n \tau). \quad (\text{IV.98})$$

Выражения (IV.93) — (IV.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 $C = \text{const}$ (τ) получаются довольно громоздкие выражения. Чаще всего поэтому используются приближенные уравнения. Например, для монодисперсных частиц сферической формы ($\beta = \frac{2}{3}$) [8] применяют уравнения Яндера и Гинстлинга — Броунштейна.

Приближенное уравнение Яндера

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = K\tau \quad (\text{IV.99})$$

справедливо лишь при малых степенях реагирования, так как при его выводе использовалось дифференциальное уравнение скорости диффузии через плоский слой.

Более точное уравнение Гинстлинга — Броунштейна

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = K\tau \quad (\text{IV.100})$$

не учитывает только возможное различие объемов прореагировавшего материала и образовавшегося твердого продукта.

Наиболее точно зависимость степени реагирования от продолжительности процесса, скорость которого ограничена внутренней диффузией, описывается уравнением Валенси:

$$\frac{[1 + (z - 1)\alpha]^{2/3} + (z - 1)(1 - \alpha)^{2/3} - z}{1 - z} = K\tau, \quad (\text{IV.101})$$

в котором z — отношение объемов образовавшегося твердого продукта и прореагировавшего исходного вещества, т. е. величина, равная критерию Пиллинга — Бедвордса (см. с. 117).

§ 9. Влияние дефектов в кристаллической решетке на кинетику реакций твердое — жидкость

Реальные кристаллические твердые вещества, с которыми имеет дело металлурги (различные минералы и полупродукты их переработки), содержат дефекты раз-

личного типа, влияющие на физические свойства и химическую активность.

Кристаллы с дефектами подразделяют на несовершенные и нестехиометрические [9].

Несовершенные кристаллы обладают стехиометрическим составом, но в их структуре имеются нарушения порядка расположения атомов или ионов.

Нестехиометрические кристаллы представляют наиболее существенную группу дефектных твердых тел. Они характеризуются избытком или недостатком одной из компонент 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 энергии Гиббса реальных кристаллов выше, чем идеальных, что обуславливает более высокую их реакционную способность. Так, установлено, что отклонение от стехиометрического состава у сульфидов и окислов приводит к увеличению скорости их взаимодействия с растворителем. Различие в составе и концентрации дефектов объясняет то обстоятельство, что 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 образования соединения с дефектной структурой больше энергии образования 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 $\Delta G_{\text{деф}}$:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{идеал}} - \Delta G_{\text{деф}}$$

$$\text{Поскольку } \Delta G = -RT \ln K_p \text{ или } K_p = e^{-\Delta G/RT},$$

$$K_p (\text{деф}) = e^{-(\Delta G_{\text{идеал}} - \Delta G_{\text{деф}})/RT} = e^{-\Delta G_{\text{идеал}}/RT} e^{\Delta G_{\text{деф}}/RT},$$

т. е.

$$K_p (\text{деф}) = K_p (\text{идеал}) e^{\Delta G_{\text{деф}}/RT}. \quad (\text{IV.102})$$

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 приводят к уменьшению энергии активации на $\Delta E_{\text{деф}}$ и к увеличению константы скорости реакции:

$$K = ze^{-E/RT}$$

$$K_{\text{деф}} = ze^{-(E_{\text{идеал}} - \Delta E_{\text{деф}})/RT} = ze^{-E_{\text{идеал}}/RT} e^{\Delta E_{\text{деф}}/RT}$$

$$K_{\text{деф}} = K_{\text{идеал}} e^{\Delta E_{\text{деф}}/RT} \quad (\text{IV.103})$$

Поскольку $\Delta E_{\text{деф}} > 0$, член $e^{\Delta E_{\text{деф}}/RT} > 1$, из этого следует, что $K_{\text{деф}} > K_{\text{идеал}}$.

§ 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.

Механическое активирование твердых тел [10, 11]

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 акти-

вированного вещества G^* выше, чем у идеального кристалла $G_{\text{идеал}}$, на величину ΔG^* :

$$\Delta G^* = G^* - G_{\text{идеал}}, \quad (\text{IV.104})$$

причем

$$\Delta G^* = \Delta G_{\text{пов}}^* + \Delta G_{\text{деф}}^*, \quad (\text{IV.105})$$

где $\Delta G_{\text{пов}}^*$ — избыточная поверхностная энергия;
 $\Delta G_{\text{деф}}^*$ — 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 ΔG^* в основном определяется избыточной энтальпией ΔH^* . Величину ΔH^* можно оценить, определяя в прецизионном калориметре теплоты растворения активированных и неактивированных веществ.

Для механически активированных тонкодисперсных окислов ряда металлов ΔH^* имеет значение 1—3 ккал/моль. Наиболее высокое значение (~ 10 ккал/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 активированное и неактивированное вещества, по соотношению

$$\Delta G^* = -RT \ln \frac{K_p^*}{K_p}, \quad (\text{IV.106})$$

где K_p^* и K_p — константы равновесия реакции с активированным и стабильным веществом соответственно.

Избыточное значение энтропии определяется из выражения

$$\Delta S_T^* = S_0^* + \int_0^T \frac{C_p^* - C_p}{T} dT. \quad (\text{IV.107})$$

Даже 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^* лежит между 0 и энтропией плавления (состояние ионной

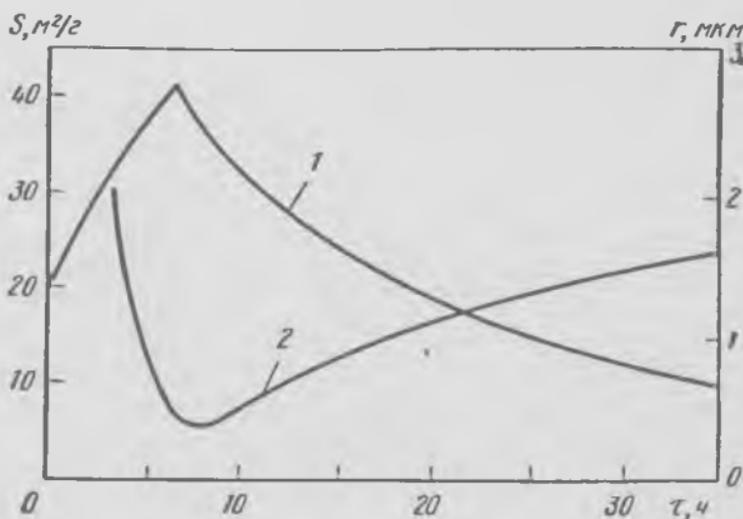


Рис. 41. Зависимость удельной поверхности (1) и размера частиц (2) от продолжительности измельчения

неупорядоченности). Так, энтропия нулевой точки активированного порошка ZnO , равная $0,082$ кал/(моль·град), составляет 40% энтропии плавления окиси цинка [$0,2$ кал/(моль·град)].

Исследования кинетики измельчения выявили три этапа изменения размера частиц и удельной поверхности вещества во времени (рис. 41).

Первоначально размер частиц прогрессивно убывает, а удельная поверхность растет. После достижения определенной степени дисперсности начинается агрегация (сцепление) 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 размолла удельная поверхность достигает некоторого предельного значения ($\Delta G_{\text{пов}}^* = \text{const}$), общая избыточная величина ΔG^* продолжает расти вследствие прогрессирующего разрушения кристаллической решетки вплоть до полного перехода вещества в аморфное состояние.

Возможны два варианта проведения реакций с механическим активированием твердого вещества:

1) твердое тело активируется в результате тонкого измельчения, затем проводится реакция с раствором или газом;

2) химическое взаимодействие совмещается с механической активацией (размоллом, истиранием).

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.

Так, установлено, что скорость разложения минерала шеелита (CaWO_4) соляной кислотой с образованием вольфрамовой кислоты сильно возрастает при совмещении разложения с измельчением в шаровой мельнице. Это объясняется снятием пленок H_2WO_4 с частиц шеелита с постоянным обновлением реагирующей поверхности [12].

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 ($\Delta G \approx +27$ ккал/г-атом). Однако при одновременном истирании в течение 5—6 дней около 2% меди

¹ В шаровых и вибромельницах при длительном измельчении можно получить порошки с равновесным средним размером частиц 0,2—0,5 мкм.

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 для поддержания подобных механохимических реакций необходим постоянный подвод механической энергии.

В общем случае при совмещении механического воздействия с химической реакцией ход ее протекания мож-

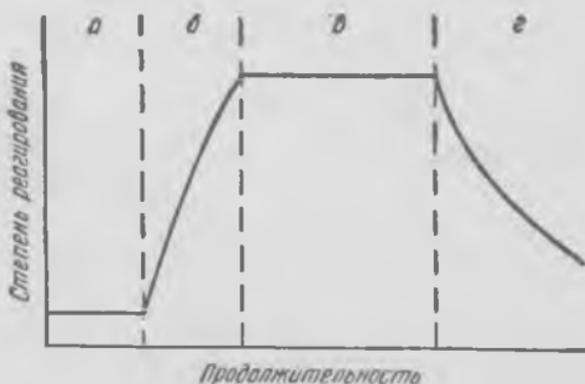


Рис. 42. Схема протекания механохимической реакции:

а — реакция при отсутствии активирования; *б* — период индукции после начала механического воздействия; *в* — установившийся режим при механическом активировании; *г* — период затухания после прекращения воздействия

но изобразить схемой, приведенной на рис. 42. При отсутствии механического активирования 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 контакта трущихся тел наблюдается локальное мгновенное повышение температуры и давления. По оценкам при

измельчении тугоплавких металлов температура на контактных участках достигает 1000°C , а давление — порядка 15000 бар. Вследствие локального повышения температуры в сочетании с высокой концентрацией дислокаций и атомных дефектов решетки создаются условия для протекания твердофазных реакций.

Так, при длительном измельчении вольфрамита (минерал $[\text{Fe}, \text{Mn}]\text{WO}_4$) с содой в шаровой мельнице при обычной температуре значительная часть минерала реагирует с содой с образованием Na_2WO_4 (обычно эту реакцию проводят, нагревая шихту при температуре $800\text{—}900^{\circ}\text{C}$).

При совмещении измельчения с обработкой водными растворами создаются условия протекания гидротермальных реакций (т. е. реакций, осуществляемых при повышенных температурах и давлениях).

В настоящее время разработана и получила распространение высокоэффективная аппаратура для измельчения (вибромельницы, планетарные мельницы и др.). В связи с этим механохимия приобретает практическое значение и начинает использоваться в целях интенсификации гидрометаллургических процессов.

Ультразвуковое активирование [13]

При воздействии ультразвукового поля интенсифицируются процессы выщелачивания. К ультразвуковым относятся колебания с частотами выше 20 кГц (от $2 \cdot 10^4$ до 10^8 Гц). При распространении звуковой волны в жидкости возникают переменные давления. В местах неоднородностей (у поверхности взвешенных твердых частиц) жидкость разрывается с образованием кавитационных полостей (каверн), которые в следующем полупериоде (сжатии) резко захлопываются.

Кавитационная полость расширяется относительно медленно (препятствует 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 внешнедиффузионных сопротивлений.

Сочетание воздействия ультразвуковыми колебаниями с химическим взаимодействием приводит к резкому увеличению скорости гетерогенных процессов твердое тело — жидкость.

Следует отметить, что при повышении статического давления в жидкости, подвергающейся ультразвуковому воздействию, значительно увеличивается интенсивность захлопывания кавитационных полостей. Поэтому при подборе определенных оптимальных соотношений между удельной акустической мощностью ультразвукового преобразователя и избыточным статическим давлением можно сильно интенсифицировать кавитационную эрозию материалов.

Источниками ультразвуковых 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 ультразвуковой аппаратуры ограничивает область ее применения в гидрометаллургии. Обзор исследований в этой области дан в публикациях [13—15].

Термическое активирование

Активирование твердых тел при термических воздействиях (нагревание с последующей закалкой, отжиг) основано на возникновении термических напряжений вследствие перепадов температур или полиморфных превращений, 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 термическую обработку сподумена 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 изменением объема вмещающей сподумен породы с выделением β -сподумена в виде измельченной 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°C , затем плав быстро охлаждают грануляцией в холодной воде. При этом берилл претерпевает структурные превращения, активирующие его взаимодействие с серной кислотой [16].

§ 11. 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 (рис. 43). Вместо механического перемешивания часто применяется аэро-лифтное устройство (рис. 44). В последние годы все большее распространение получают высокопроизводительные аппараты для выщелачивания в кипящем слое (рис. 45).

Для извлечения металлов из руд, легко доступных выщелачиванию при относительно крупных размерах

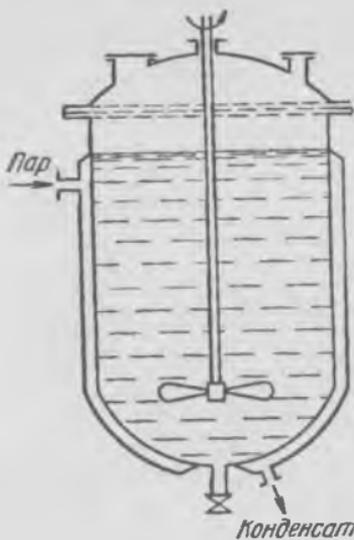


Рис. 43. Схема реактора с механическим перемешиванием

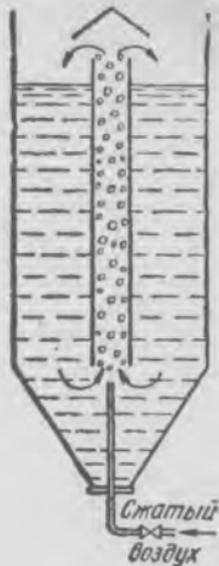


Рис. 44. Схема аппарата с перемешиванием сжатым воздухом

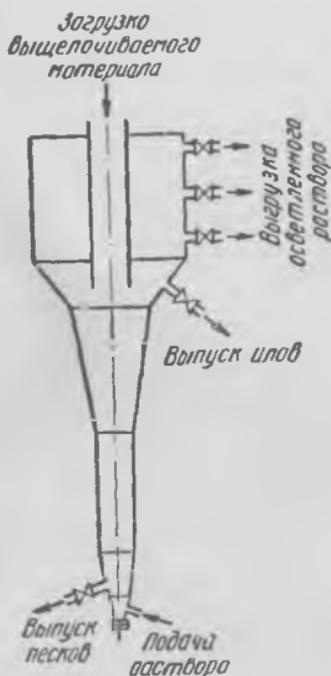


Рис. 45. Схема аппарата для выщелачивания в кипящем слое

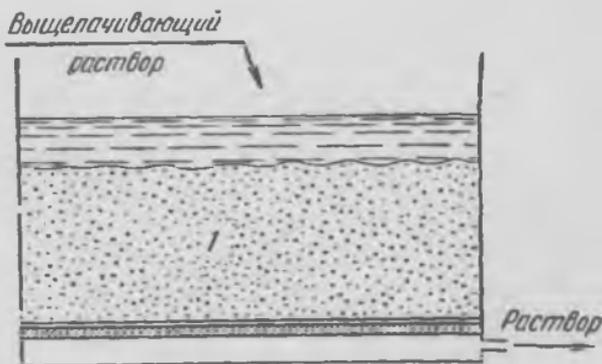


Рис. 46. Схема аппарата для перколяции:
1 — выщелачиваемый материал

частиц, допускающих просачивание раствора через значительный слой руды, применяют выщелачивание просачиванием (перколяцию). Схема чана для перколяции приведена на рис. 46. Процессы, подобные перколяции, происходят в случае кучного (рис. 47) и подземного (рис. 48) выщелачивания.

Перечисленные аппараты для выщелачивания несложны по конструкции и просты в эксплуатации. Одна-

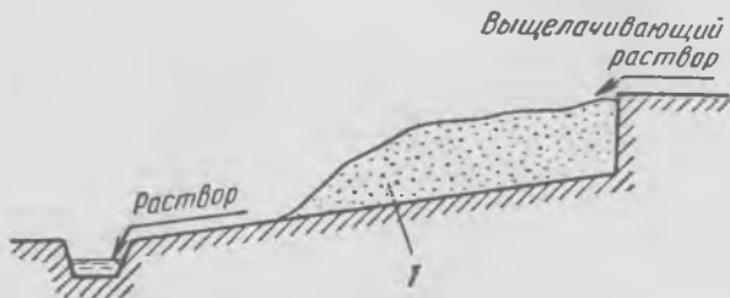


Рис. 47. Схема кучного выщелачивания:

1 — выщелачиваемый материал

ко они работают при атмосферном давлении, что ограничивает возможности увеличения скорости выщелачивания путем повышения температуры или давления газообразного реагента. Поэтому в цветной металлургии довольно широко распространено выщелачивание в герметичных сосудах — автоклавах, например в производстве глинозема по способу Байера; при разложении шеелитовых концентратов раствором соды; при окислительном выщелачивании сульфидов; при окислительном выщелачивании урановых руд, содержащих UO_2 (уранинит) или U_3O_8 (урановая смолка), с переводом урана в UO_2^{2+} и т. д. [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 $100^\circ C$.

Основные преимущества выщелачивания при повышенных температурах:

1) ускорение процесса, обусловленное увеличением скорости химических реакций и скорости диффузии;

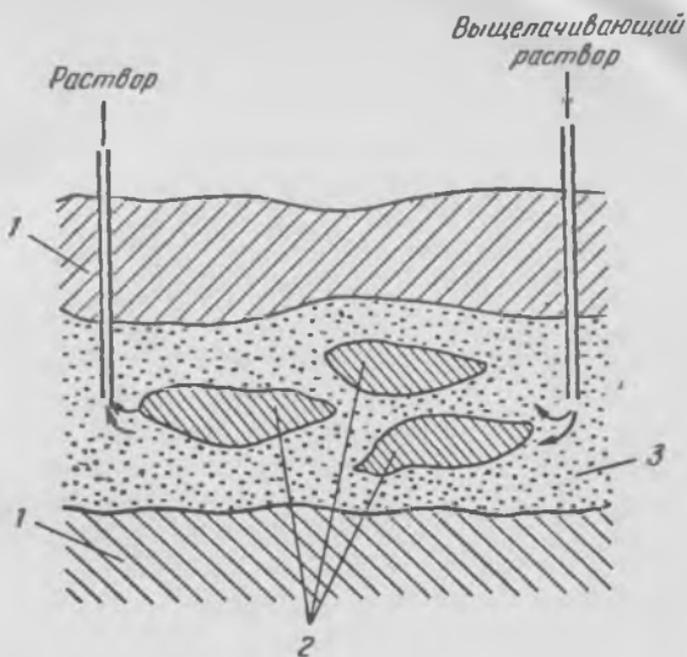


Рис. 48. Схема подземного выщелачивания:

1 — водонепроницаемые слои (глиняные или другие);
2 — линзы рудных тел; 3 — водопроницаемый слой (пески и др.)

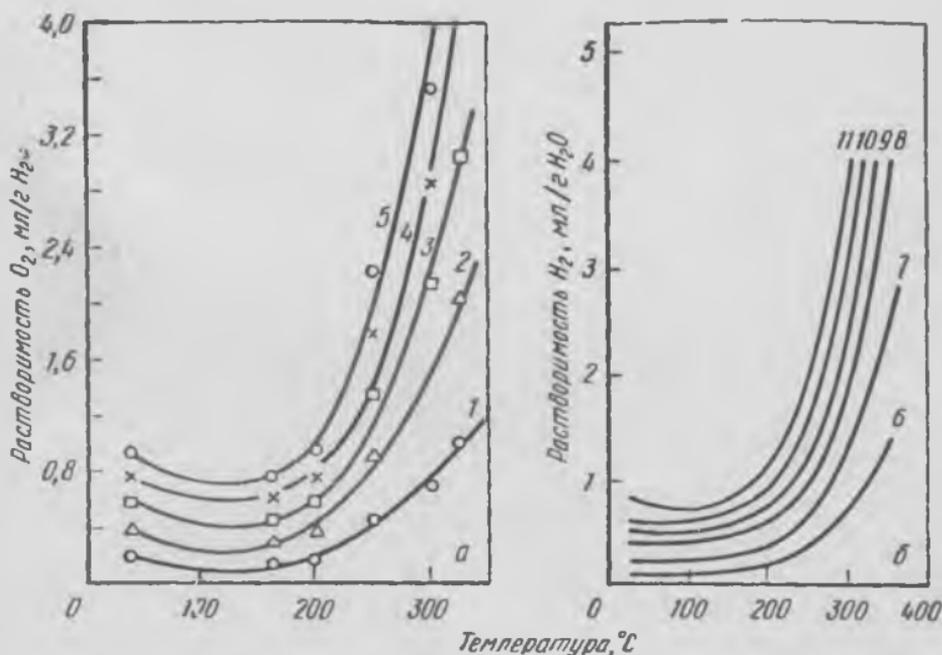


Рис. 49. Зависимость растворимости газов в воде от температуры:

а — кислород; б — водород; 1 — 6,9 ат; 2 — 13,8 ат; 3 — 26,7 ат; 4 — 28,6 ат;
5 — 34,5 ат; 6 — 7,03 ат; 7 — 14,1 ат; 8 — 21,1 ат; 9 — 28,1 ат; 10 — 35,2 ат;
11 — 42 ат

2) для эндотермических реакций — сдвиг равновесия в благоприятную сторону, что уменьшает необходимый избыток реагентов.

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. 49): повышение температуры до $100\text{--}120^\circ\text{C}$ сопровождается падением растворимости газа, а при дальнейшем увеличении температуры растворимость растет. Поэтому наиболее целесообразно проводить выщелачивание при температуре 200°C и более, когда обеспечиваются одновременно и высокая растворимость газа, и большая скорость реакций и диффузии.

Типичные конструкции автоклавов приведены на рис. 50. Первый тип автоклавов, с обогревом и перемешиванием

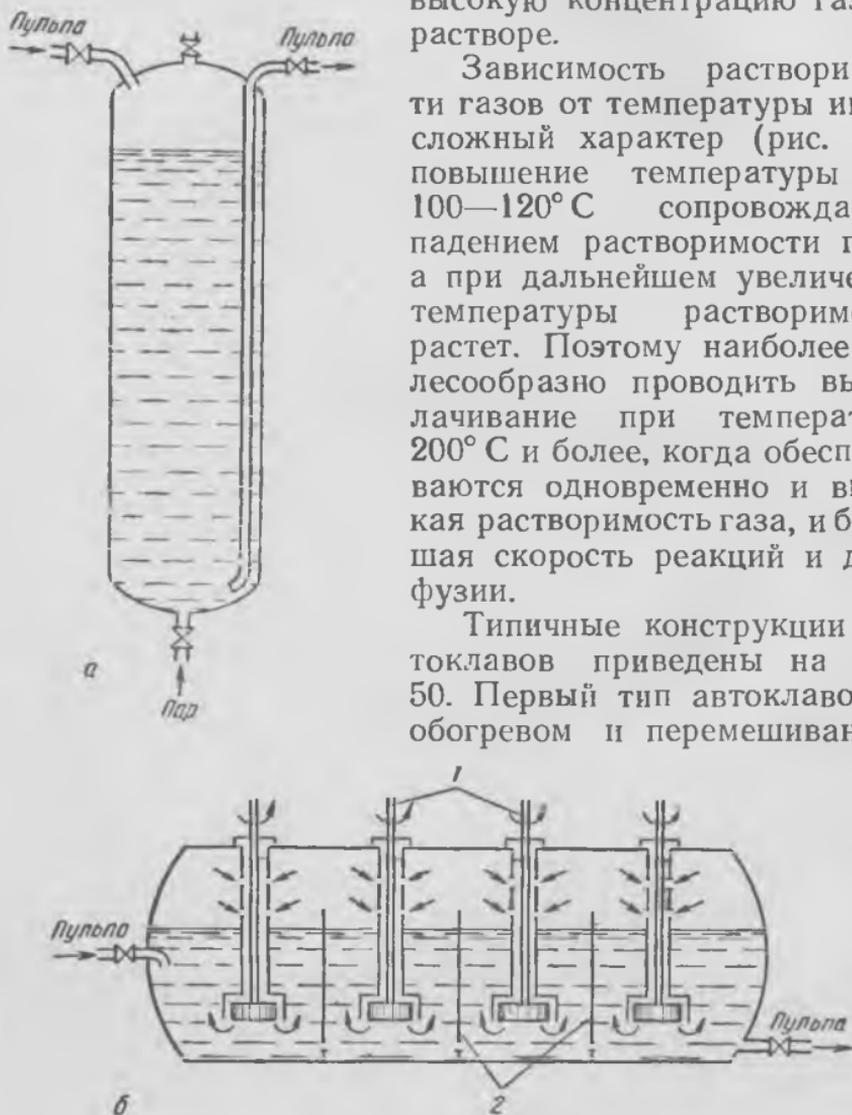


Рис. 50. Типы автоклавов:

a — вертикальный автоклав с обогревом и перемешиванием острым паром; *б* — горизонтальный многокамерный автоклав; 1 — перемешивающее устройство; 2 — перегородка

острым паром, широко используется для выщелачивания бокситов (процесс Байера). Второй тип часто используется для окислительного автоклавного 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, непрерывный и полунепрерывный.

При периодическом режиме реагирующие вещества (твердая фаза и жидкость) одновременно загружаются в аппарат. После определенного времени контакта при перемешивании, необходимого для достижения требуемой степени превращения, продукты реакции выгружаются.

При непрерывном режиме осуществляется непрерывная подача в аппарат (или систему аппаратов) исходных веществ и непрерывная выгрузка продуктов реакции.

Полунепрерывный режим выщелачивания характеризуется единовременной загрузкой и выгрузкой твердой фазы и непрерывной подачей и выгрузкой жидкой фазы (перколяция, кучное и подземное выщелачивание).

Периодическое выщелачивание применяют в случае малых масштабов производства.

При непрерывном режиме большей частью используют каскад из последовательно соединенных аппаратов, в которых осуществляется прямоточное или противоточное выщелачивание. При непрерывном прямоточном 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, контактируется со свежим выщелачивающим раствором. С точки зрения кинетики это наиболее рациональный способ, но его осуществление связано с необходимостью разделять твердую и жидкую фазы после каждого аппарата.

Расчет производительности аппарата, работающего в периодическом режиме

При расчете производительности аппарата выщелачивания любого типа, работающего в периодическом режиме, исходят из определенных требований к степени обработки (степени выщелачивания ценного компонента или содержанию его в твердом остатке).

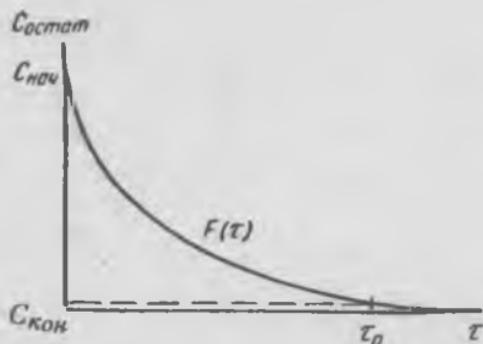


Рис. 51. Зависимость остаточного содержания ценного компонента в твердой фазе от продолжительности выщелачивания

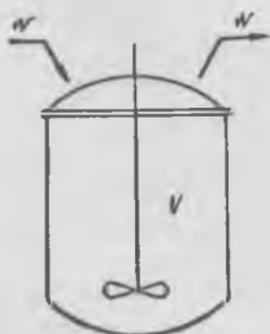


Рис. 52. Схема работы реактора в непрерывном режиме

При заданных условиях выщелачивания время τ_0 , необходимое для достижения заданного остаточного содержания ценного компонента $C_{остат}$, определяется по кинетической кривой $F(\tau)$, выражающей зависимость содержания выщелачиваемого металла в твердой фазе от времени (рис. 51).

При полезной емкости аппарата V и продолжительности выщелачивания τ_0 производительность аппарата по пульпе равна

$$w = \frac{V}{\tau_0} \quad (IV.108)$$

Производительность аппарата, работающего в непрерывном режиме (рис. 52)

Принимаем, что в реакторе поступающая пульпа мгновенно перемешивается, т. е. во всех точках реактора состав одинаков, очевидно, что такой же состав у выгружаемого материала.

Среднее время пребывания пульпы в реакторе

$$\frac{V}{w} = \tau_{\text{ср}} \quad (\text{IV.109})$$

Однако вследствие интенсивного перемешивания только что загруженные частицы твердого материала могут попасть в выгружаемую пульпу. В то же время в реакторе (и в выгружаемом материале) будет некоторая доля частиц с временем пребывания, значительно превосходящим среднее время пребывания. Таким образом, в выгружаемой пульпе содержатся частицы с различным временем пребывания:

$$0 \leq \tau < \infty.$$

Если обозначим через $\Delta C(\tau_1), \Delta C(\tau_2) \dots \Delta C(\tau_i)$ — доли частиц в выгружаемом твердом материале со средним временем пребывания $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_i$, то среднее остаточное содержание ценного компонента в выщелачиваемом материале $C_{\text{остат}}$ определяется выражением:

$$C_{\text{остат}} = \Delta C(\tau_1) F(\tau_1) + \Delta C(\tau_2) F(\tau_2) + \dots$$

или

$$C_{\text{остат}} = \sum_{i=1}^k \Delta C(\tau_i) F(\tau_i),$$

где $F(\tau_i)$ — остаточное содержание компонента при данном времени пребывания (τ_i).

При непрерывном распределении частиц по времени вместо суммы нужно использовать интеграл:

$$C_{\text{остат}} = \int_0^{\tau_c} P'(\tau) F(\tau) d\tau, \quad (\text{IV.110})$$

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 пре-

бывания от τ до $\tau+d\tau$ соответствует $P'(\tau)d\tau$, а доля частиц со временем пребывания от τ_1 до τ выразится интегралом

$$\int_{\tau_1}^{\tau} P'(\tau) d\tau.$$

Очевидно, что интеграл $\int_{\tau_1}^{\tau_2} P'(\tau) d\tau = 1$, так как по условию все частицы имеют время пребывания от τ_1 до τ_2 .

В рассматриваемом случае (реактор с перемешиванием) вид функции $P'(\tau)$ может быть получен 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, принимаемый за начало отсчета ($\tau=0$), в реактор вместо обычных начать подавать меченые («трассирующие») частицы, то уравнение материального баланса по этим частицам имеет вид

$$wC_0 d\tau - wC d\tau = VdC, \quad (IV.111)$$

где C_0 — концентрация твердых частиц в пульпе;
 C — концентрация меченых частиц в реакторе и выходящей из него пульпе.

Отсюда

$$\frac{dC}{C_0 - C} = \frac{w}{V} d\tau;$$

$$\int_0^C \frac{d(C_0 - C)}{C_0 - C} = \int_0^{\tau} \frac{w}{V} d\tau; \quad -\ln(C_0 - C) \Big|_0^C = \frac{w}{V} \tau \Big|_0^{\tau};$$

$$\ln \frac{C_0 - C}{C_0} = -\frac{w}{V} \tau;$$

$$1 - \frac{C}{C_0} = e^{-\frac{w}{V} \tau}; \quad \frac{C}{C_0} = 1 - e^{-\frac{w}{V} \tau}, \quad (IV.112)$$

где $\frac{C}{C_0}$ — 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 транспортирующие частицы, загрузка которых начата за τ единиц времени до рассматриваемого момента).

Таким образом, доля частиц со временем пребывания от 0 до τ

$$P(\tau) = 1 - e^{-\frac{\omega}{V}\tau}, \quad (\text{IV.113})$$

а плотность распределения по времени пребывания равна

$$P'(\tau) = \frac{d}{d\tau} P(\tau),$$

$$P'(\tau) = \frac{\omega}{V} e^{-\frac{\omega}{V}\tau}. \quad (\text{IV.114})$$

Подставляя найденное выражение для $P'(\tau)$ в уравнение (IV.110), получим

$$C_{\text{остат}} = \frac{\omega}{V} \int_0^{\tau_0} e^{-\frac{\omega}{V}\tau} F(\tau) d\tau. \quad (\text{IV.115})$$

Для многих случаев, когда отношение $\frac{\omega}{V}$ мало и время выщелачивания τ_0 также незначительно:

$$\frac{\omega}{V}\tau \rightarrow 0 \text{ и } e^{-\frac{\omega}{V}\tau} \rightarrow 1.$$

Например, при $\frac{\omega}{V} = \frac{1}{20}$ и $\tau_0 = 0,5$ ч $\frac{\omega}{V}\tau_0 = 0,025$ и $1 \gg e^{-\frac{\omega}{V}\tau} > 0,975$.

Приняв $e^{-\frac{\omega}{V}\tau} = 1$, получим упрощенное уравнение

$$C_{\text{остат}} \approx \frac{\omega}{V} \int_0^{\tau_0} F(\tau) d\tau.$$

Из последнего уравнения можно вычислить максимальную производительность реактора непрерывного действия при заданном остаточном содержании ценного компонента в твердой фазе:

$$\omega = \frac{VC_{\text{остат}}}{\int_0^{\tau_0} F(\tau) d\tau} \quad (\text{IV.117})$$

Сопоставим производительность реакторов периодического и непрерывного действия.

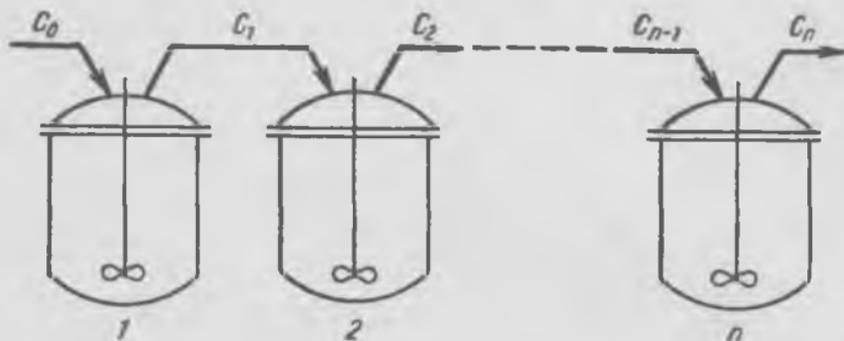


Рис. 53. Схема прямого каскада

Примем для простоты, что функция $F(\tau)$ линейная: $F(\tau) = 1 - 2\tau$ (время полного выщелачивания $\tau_0 = 0,5$ ч). В этом случае

$$\int_0^{\tau_0} F(\tau) d\tau = \frac{1 \cdot 0,5}{2} = 0,25.$$

Примем остаточное содержание компонента в твердом 1%, т. е. 0,01, тогда $\omega = \frac{0,01V}{0,25} = 0,04V$ (в час).

Тот же реактор, обеспечивая полное выщелачивание, при периодическом режиме будет иметь производительность

$$\omega = \frac{V}{\tau_0} = \frac{V}{0,5} = 2V \text{ (в час).}$$

Таким образом, производительность реактора, работающего в периодическом режиме, во много раз (в рассмотренном примере в 50 раз) больше, чем реактора непрерывного действия.

Для увеличения производительности реактора непрерывного действия необходимо резко снизить выход из реактора твердых частиц с малым временем пребывания. Этого можно достигнуть последовательным соединением реакторов в проточный каскад (рис. 53).

При выводе функции распределения для проточного каскада используем следующие обозначения: n — число реакторов в каскаде; V_{Σ} — суммарный объем всех реакторов; V — объем одного реактора, $V = \frac{V_{\Sigma}}{n}$.

Если с момента $\tau=0$ начинается загрузка «трассирующих» частиц, концентрация которых на входе в первый реактор C_0 , то через некоторое время τ концентрация трассирующих частиц на выходе из i -того реактора достигнет C_i .

Материальный баланс для n -ного реактора

$$VdC_n = w(C_{n-1} - C_n) d\tau, \quad (\text{IV.118})$$

или, поскольку $V = \frac{V_{\Sigma}}{n}$,

$$\begin{aligned} \frac{dC_n}{d\tau} &= \frac{nw}{V_{\Sigma}} (C_{n-1} - C_n); \\ \frac{dC_n}{d\tau} + \frac{nw}{V_{\Sigma}} C_n &= \frac{nw}{V_{\Sigma}} C_{n-1}. \end{aligned} \quad (\text{IV.119})$$

Уравнение (IV.119) — дифференциальное первого порядка типа

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x),$$

решение которого имеет вид

$$y = e^{-\int P dx} \left[\int Q e^{\int P dx} dx + C \right],$$

где

$$y = C_n; \quad P(x) = \frac{nw}{V_{\Sigma}}; \quad Q(x) = \frac{nw}{V_{\Sigma}} C_{n-1}.$$

Выполнив преобразования, получим

$$C_n = e^{-\frac{n\omega}{V_\Sigma} \tau} \left[\int_0^\tau \frac{n\omega}{V_\Sigma} C_{n-1} e^{\frac{n\omega}{V_\Sigma} \tau} d\tau + C \right]. \quad (\text{IV.120})$$

Поскольку при $\tau=0$ $C_n=0$, в то время как $e^{-\frac{n\omega}{V_\Sigma} \tau} \neq 0$, очевидно, свободный член равен нулю.

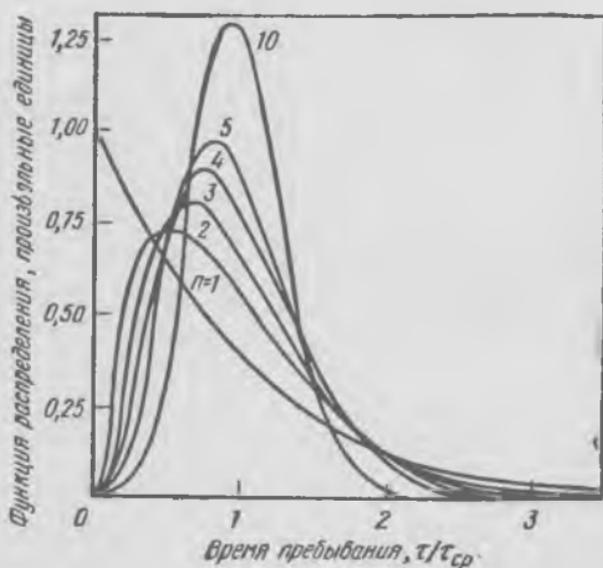


Рис. 54. Характер функции распределения частиц по времени пребывания в прямоточном каскаде, состоящем из n реакторов [$\tau_{ср}$ — среднее время пребывания в каскаде ($\tau_{ср} = \frac{V_\Sigma}{\omega}$)]

Вычислив интеграл последовательно для 1-го реактора ($C_{n-1}=C_0$), для 2-го ($C_{n-1}=C_1$) и т. д., найдем выражение для C_n :

$$C_n = C_0 \left[1 - e^{-\frac{n\omega}{V_\Sigma} \tau} \sum_{i=0}^{n-1} \frac{1}{i!} \left(\frac{n\omega}{V_\Sigma} \tau \right)^i \right], \quad (\text{IV.121})$$

откуда

$$P(\tau) = \frac{C_n}{C_0} = 1 - e^{-\frac{n\omega}{V_\Sigma} \tau} \sum_{i=0}^{n-1} \frac{1}{i!} \left(\frac{n\omega}{V_\Sigma} \tau \right)^i \quad (\text{IV.122})$$

и

$$P'(\tau) = \frac{n\omega}{V_\Sigma} \cdot \frac{1}{(n-1)!} \left(\frac{n\omega}{V_\Sigma} \tau \right)^{n-1} e^{-\frac{n\omega}{V_\Sigma} \tau}. \quad (\text{IV.123})$$

Учитывая, что $\frac{n\omega}{V_{\Sigma}} = \frac{\omega}{V} = \frac{1}{\tau_{\text{ср}}}$, т. е. величина, обратная среднему времени пребывания материала в одном реакторе, представим выражение (IV.123) в более компактной форме:

$$P'(\tau) = \frac{1}{(n-1)!} \cdot \frac{\tau^{n-1}}{\tau_{\text{ср}}^n} e^{-\frac{\tau}{\tau_{\text{ср}}}} \quad (\text{IV.124})$$

При последовательном соединении нескольких аппаратов доля частиц с временем пребывания $\tau < \tau_0$ во много раз меньше, чем при использовании одиночного реактора того же объема (см. рис. 54).

Время полного выщелачивания τ_0 , объем каскада V_{Σ} и его производительность ω обычно таковы, что $\frac{\omega\tau_0}{V_{\Sigma}} \approx 0,02 \div 0,1$. Из графика можно видеть, что при одном реакторе доля частиц со временем пребывания меньше τ_0 большая, тогда как с увеличением числа реакторов при том же суммарном объеме каскада V_{Σ} эта доля резко уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Автоклавные процессы в цветной металлургии. М., «Металлургия», 1969. 348 с. с ил. Авт.: И. Н. Масленицкий, В. В. Долово-Добровольский, Г. Н. Доброхотов и др.
2. Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод. М., «Наука», 1972. 344 с. с ил.
3. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М., «Металлургия», 1968. 519 с. с ил.
4. Курс физической химии. Т. II. М., «Химия», 1966. 656 с. с ил. Авт.: Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. Н. Еремин и др.
5. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967. 491 с. с ил.
6. Безденежных А. А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. М., «Химия», 1963. 256 с. с ил.
7. Берлинер Л. Б. — ДАН СССР, 1973, т. 211, № 3, с. 649—651.
8. Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. М., Стройиздат, 1971. 488 с. с ил.
9. Риз А. Химия кристаллов с дефектами. М., ИЛ, 1956. 134 с. с ил.
10. Майер К. Физико-химическая кристаллография. М., «Металлургия», 1972. 480 с. с ил.
11. Болдырев В. В., Аввакумов Е. Г. — «Успехи химии», 1971, т. 40, № 10, с. 1835—1856.

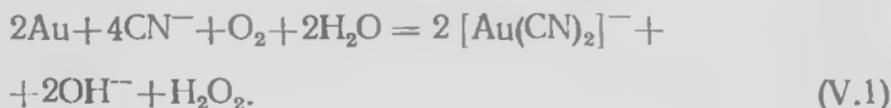
12. Меерсон Г. А., Хавский Н. Н. — «Цветные металлы», 1957, № 3, с. 41—46.
13. Ультразвук в гидрометаллургии. М., «Металлургия», 1969. 303 с. с ил. Авт.: Б. А. Агранат, О. Д. Кириллов, Н. А. Преображенский, Н. Н. Хавский.
14. Применение ультразвука в металлургических процессах. М., «Металлургия», 1972 (МИСиС. Сб. № 57), с. 62—103.
15. «Применение новых физических методов для интенсификации металлургических процессов». М., «Металлургия», 1974 (МИСиС. Сб. № 77), с. 73—108.
16. Зеликман А. Н., Меерсон Г. А. Металлургия редких металлов. М., «Металлургия», 1973. 607 с. с ил.
17. Доливо-Добровольский В. В. — Записки Ленинградского горного института. «Химия, металлургия, обогащение», т. 42, вып. 3. Госгортехиздат, 1963, с. 3—23.

Глава V КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ, ОКИСЛОВ И СУЛЬФИДОВ

§ 1. Выщелачивание металлов

Растворение золота и серебра в цианистых растворах с окислением металла кислородом

Цианирование широко используется в гидрометаллургии золота [1]. Процесс основан на окислении золота кислородом в цианистом растворе. Растворение золота протекает преимущественно по реакции



Растворение серебра и меди в растворе цианидов натрия или калия также протекает с образованием перекиси, но последняя вступает в реакцию с металлом, окисляя его:



Доказательством протекания растворения золота преимущественно с образованием перекиси является соответствие расхода цианида и кислорода на 1 г-атом золота стехиометрии реакции (V.1).

Растворение ведут в слабощелочной среде ($\text{pH} = 11 - 12$) для предотвращения гидролиза цианида с образованием летучей цианисто-водородной кислоты:



Кинетика и механизм растворения золота, серебра, меди в цианистых растворах изучались многими исследователями [2—5], в частности в СССР с использованием методики вращающегося диска [2].

В соответствии с представлениями, изложенными выше (см. с. 120), для гетерогенных реакций, протекающих с участием двух растворенных реагентов, установлено, что для каждого давления кислорода имеется критическая концентрация цианида. Ниже этой концентрации скорость растворения золота находится в линейной зависимости от нее (рис. 55), 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 CN^- -ионов к поверхности, а выше критической — доставкой кислорода к поверхности.

В области малых концентраций (до критических) энергия активации равна 3,6 ккал/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 хорошо объясняются, если принять электрохимический механизм растворения.

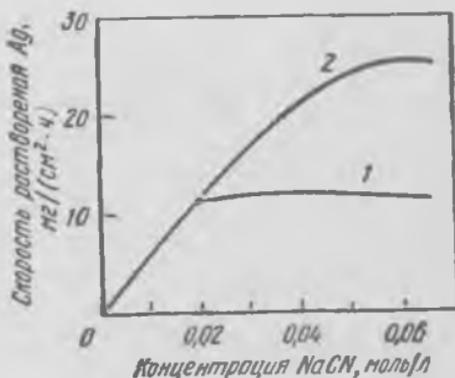


Рис. 55. Зависимость скорости растворения серебра от концентрации цианида натрия:

1 — $P_{\text{O}_2} = 3,4$ ат; 2 — $P_{\text{O}_2} = 7,48$ ат

Согласно этому механизму, на поверхности металла образуются локальные электрохимические ячейки (анодные и катодные участки). Их образование обусловлено неодинаковыми энергетическими уровнями электронов в различных точках поверхности вследствие наличия дефектов, примесей атомов других металлов. Проще, чем в случае изолированной частицы золота, можно представить образование электрохимических ячеек при контакте золота с

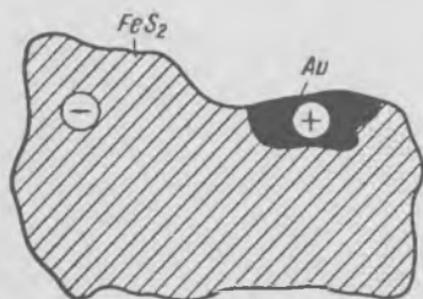


Рис. 56. Схема электрохимического микроэлемента при растворении золота, вкрапленного в пирит

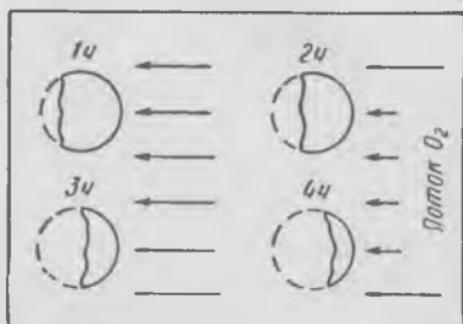
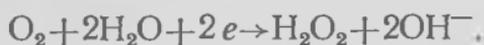


Рис. 57. Схема опыта Томпсона, доказывающего электрохимический механизм растворения золота в цианистом растворе

другими минералами, в которые вкраплены его частицы, например с пиритом (пирит — полупроводник *n*-типа, т. е. в нем есть электроны проводимости). Золото в цианистых растворах служит анодом, а другой компонент пары — катодом (рис. 56). На анодных участках поверхности золота образуется комплексный ион и освобождается электрон:



На катодных участках поверхности золота или минерала, в который вкраплена частица золота, происходит восстановление растворенного кислорода с образованием перекиси водорода и гидроксил-ионов:



Электрохимический механизм растворения золота доказывается остроумным опытом Томпсона (1947 г.) [4]. Маленькие шарики золота (120 мкм) были погружены в желатинизированный раствор цианистого калия. Кисло-

род вводился так, что он диффундировал только в одном направлении. При электрохимическом механизме растворения, 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 реакция, и эта часть поверхности частиц не должна подвергаться коррозии. Действительно, оказалось, что шарики золота растворяются со стороны, противоположной току кислорода (рис. 57).

Скорость электрохимических процессов при растворении золота высокая, и поэтому скорость растворения лимитируется подводом реагентов — либо ионов CN^- , либо растворенного кислорода.

В том случае, если концентрация CN^- в растворе значительно меньше, чем концентрация O_2 , очевидно, концентрация CN^- на поверхности частицы будет равна нулю, а концентрация кислорода — близкой к концентрации его в растворе. Скорость процесса будет определяться диффузией ионов CN^- :

$$j_{\text{Au}} = \frac{1}{2} j_{\text{CN}^-} = \frac{1}{2} \frac{D_{\text{CN}^-}}{\delta_{\text{CN}^-}} C_{\text{CN}^-}, \quad (\text{V.3})$$

где j_{Au} — количество молей золота, переходящих в раствор в единицу времени с единицы поверхности;

j_{CN^-} — количество г-ионов CN^- , подводимых в единицу времени к единице поверхности;

D_{CN^-} — коэффициент диффузии;

δ_{CN^-} — эффективная толщина диффузионного слоя;

C_{CN^-} — концентрация CN^- в растворе.

Концентрация кислорода на поверхности $C_{\text{O}_2(\text{пов})}$ может быть найдена из соотношения

$$j_{\text{Au}} = 2j_{\text{O}_2} = 2 \frac{D_{\text{O}_2}}{\delta_{\text{O}_2}} (C_{\text{O}_2} - C_{\text{O}_2(\text{пов})}), \quad (\text{V.4})$$

$$2 \frac{D_{\text{O}_2}}{\delta_{\text{O}_2}} (C_{\text{O}_2} - C_{\text{O}_2(\text{пов})}) = \frac{1}{2} \frac{D_{\text{CN}^-}}{\delta_{\text{CN}^-}} C_{\text{CN}^-},$$

$$C_{\text{O}_2(\text{пов})} = \frac{\delta_{\text{O}_2}}{4D_{\text{O}_2}} \left(\frac{4D_{\text{O}_2}}{\delta_{\text{O}_2}} C_{\text{O}_2} - \frac{D_{\text{CN}^-}}{\delta_{\text{CN}^-}} C_{\text{CN}^-} \right). \quad (\text{V.5})$$

По мере увеличения концентрации C_{CN^-} пропорционально последней будет возрастать скорость растворения золота. Концентрация кислорода на поверхности будет уменьшаться.

При соотношении концентраций CN^- и O_2 в растворе, соответствующем условию

$$\frac{4D_{\text{O}_2}}{\delta_{\text{O}_2}} C_{\text{O}_2} = \frac{D_{\text{CN}^-}}{\delta_{\text{CN}^-}} C_{\text{CN}^-}, \quad (\text{V.6})$$

концентрации CN^- и O_2 на поверхности реакции равны нулю. Дальнейшее повышение концентрации CN^- в растворе при $C_{\text{O}_2} = \text{const}$ приведет 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 (V.6), а при дальнейшем увеличении C_{O_2} остается постоянной.

Таким образом, соотношение концентраций CN^- и O_2 , определяемое выражением (V.6), является оптимальным.

При полном отсутствии перемешивания и конвективных потоков в растворе можно принять, что $\delta_{\text{O}_2} = \delta_{\text{CN}^-}$ (см. с. 122). В этом случае соотношение (V.6) можно заменить на

$$\frac{C_{\text{CN}^-}}{C_{\text{O}_2}} = 4 \frac{D_{\text{O}_2}}{D_{\text{CN}^-}}. \quad (\text{V.7})$$

Поскольку $D_{\text{O}_2} = 2,76 \cdot 10^{-5}$ см²/с и $D_{\text{CN}^-} = 1,83 \times 10^{-5}$ см²/с, при отсутствии перемешивания и конвективных потоков в точке перегиба $\frac{C_{\text{CN}^-}}{C_{\text{O}_2}} = 6,03$.

В случае конвективной диффузии $\frac{D_i}{\delta_i} \sim D_i^{2/3}$, поэтому

$$\frac{C_{\text{CN}^-}}{C_{\text{O}_2}} = 4 \left(\frac{D_{\text{O}_2}}{D_{\text{CN}^-}} \right)^{2/3}, \quad (\text{V.8})$$

откуда $\frac{C_{\text{CN}^-}}{C_{\text{O}_2}} = 5,27$.

Экспериментально определенные значения соотношения концентраций CN^- и O_2 в точках перегиба на кривых зависимости $j_{\text{Au}} = f(C_{\text{CN}^-})$ или $j_{\text{Au}} = f(C_{\text{O}_2})$ лежат в пределах 4,6—7,4, что близко к теоретическим расчетам.

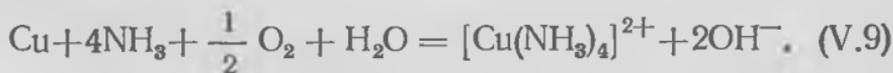
При атмосферном давлении воздуха над раствором и температуре 20°C растворимость кислорода в воде равна $0,27 \cdot 10^{-3}$ моль/л, следовательно, можно ожидать, что увеличение концентрации свободных ионов CN^- (не связанных в комплекс) выше $1,62 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л (или $\sim 0,01\%$ KCN) не приведет к увеличению 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.

Выщелачивание меди и никеля аммиачными растворами

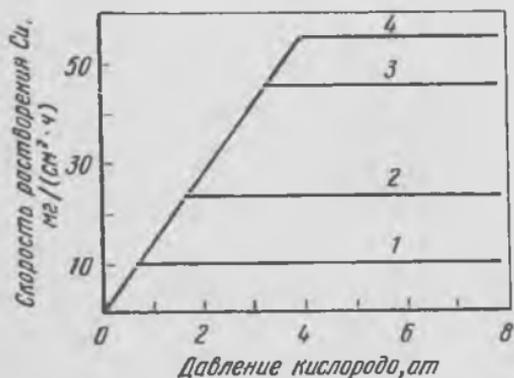
Растворение меди и никеля в карбонатно-аммиачных растворах используется для извлечения этих металлов из рудного сырья. Известно одно промышленное месторождение (район Великих озер, США), в котором медь находится в самородном состоянии. В других случаях рудный материал предварительно восстанавливают и 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 аммонийных солей. Так, добавление $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ сдвигает равновесие $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, понижая концентрацию OH^- -ионов. Поэтому выщелачивание ведут аммиачно-карбонатными растворами. Добавление в раствор NaOH понижает скорость растворения меди, так как в процессе растворения по реакции (V.9) образуются ионы OH^- .

Закономерности зависимости скорости растворения меди от концентрации аммиака и кислорода аналогичны рассмотренным выше для растворения металлов в цианистых растворах в присутствии кислорода (рис. 58) [8].



Для каждой концентрации аммиака имеется критическая концентрация кислорода (давление кислорода), при которой достигается максимальная скорость растворения меди. Если концентрация в растворе 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 (V.8), можно записать следующее уравнение для скорости растворения меди:

$$i_{Cu} = \frac{1}{4} \frac{D_{NH_3}}{\delta_{NH_3}} (C_{O(NH_3)} - C_{NH_3(пов)}) = 2 \frac{D_{O_2}}{\delta_{O_2}} C_{O(O_2)}, \quad (V.10)$$

где $C_{O(NH_3)}$ и $C_{O(O_2)}$ — концентрации NH_3 и O_2 в объеме раствора.

Отсюда

$$C_{NH_3(пов)} = \frac{4\delta_{NH_3}}{D_{NH_3}} \left(\frac{1}{4} \frac{D_{NH_3}}{\delta_{NH_3}} C_{O(NH_3)} - \frac{2D_{O_2}}{\delta_{O_2}} C_{O_2} \right). \quad (V.11)$$

Следовательно, при соотношении концентраций NH_3 и O_2 , отвечающем условию

$$\frac{1}{4} \frac{D_{NH_3}}{\delta_{NH_3}} C_{O(NH_3)} = \frac{2D_{O_2}}{\delta_{O_2}} C_{O(O_2)},$$

концентрации NH_3 и O_2 на реагирующей поверхности равны нулю (что соответствует критической концентрации кислорода на кривых рис. 58). При дальнейшем уве-

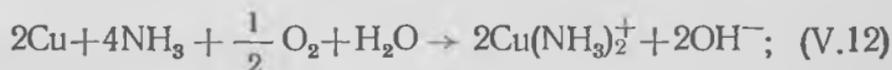
личении давления (концентрации) кислорода скорость реакции будет определяться скоростью подвода NH_3 к поверхности меди.

Предложено несколько механизмов растворения меди в аммиачных растворах — автокаталитический, окси-адсорбционный и электрохимический.

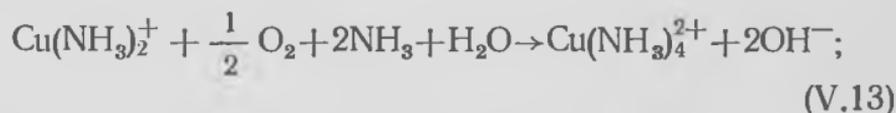
Сторонники автокаталитического механизма исходят из представления о влиянии равновесия $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$ на скорость растворения меди [6, 7].

Основные стадии автокатализа:

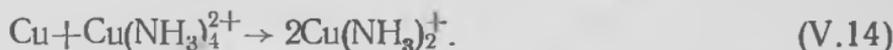
1) образование аммиаката $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$:



2) окисление ионов $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ растворенным кислородом (гомогенная реакция):



3) взаимодействие меди с $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$:



Можно ожидать, что автокаталитический механизм реализуется при низкой концентрации кислорода и высокой концентрации комплекса $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, когда основное значение приобретает реакция (V.14). Скорость реакции в этих условиях пропорциональна концентрации $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ в степени $\frac{1}{2}$, энергия активации $E = 2,9$ ккал/моль.

Таким образом, скорость определяется уравнением

$$j = \frac{dC_{\text{Cu}^{2+}}}{dt} = KC_{\text{Cu}^{2+}}^{1/2} e^{-\frac{2900}{RT}}. \quad (\text{V.15})$$

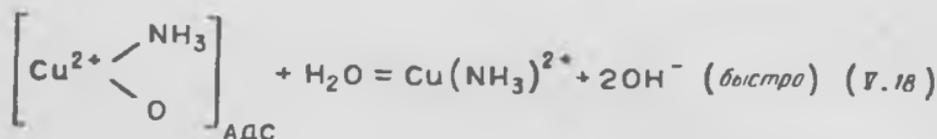
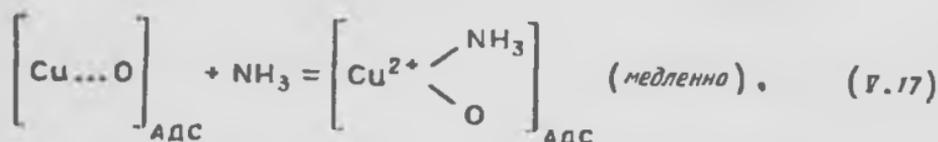
Окси-адсорбционный механизм базируется на результатах исследования кинетики растворения меди в аммиачных растворах при низких концентрациях комплекса Cu^{2+} и высоких концентрациях кислорода (т. е. в области давлений кислорода, при которых скорость не зависит от концентрации кислорода).

В этом случае, по представлениям исследователей [8, 9], первоначально на поверхности образуется адсорбционный комплекс медь — кислород. Стадии процесса:

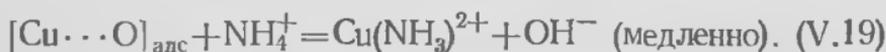
1. Адсорбция кислорода на поверхности меди



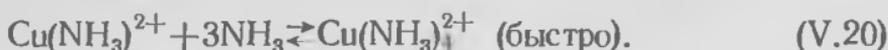
2. Реакция между комплексом $[\text{Cu} \cdots \text{O}]$ и NH_3 с последующим взаимодействием с молекулами воды:



или взаимодействие $[\text{Cu} \cdots \text{O}]_{\text{адс}}$ с NH_4^+ :



3. Установление равновесного соотношения между аммиакатами Cu^{2+} в растворе:



Скорость растворения равна сумме скоростей реакций (V.17) и (V.19). В указанных выше условиях она не зависит от концентраций кислорода и $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ и является функцией концентраций NH_3 и NH_4^+ :

$$j = K_{(\text{V.17})} C_{\text{NH}_3} + K_{(\text{V.19})} C_{\text{NH}_4^+}. \quad (\text{V.21})$$

Отношение констант скоростей реакций $\frac{K_{(\text{V.17})}}{K_{(\text{V.19})}} \approx 20$, следовательно, в основном скорость растворения пропорциональна концентрации аммиака в растворе.

Электрохимический механизм, рассмотренный выше применительно к растворению золота и серебра в цианистых растворах, также позволяет объяс-

нить результаты, полученные при изучении кинетики растворения меди в аммиачных растворах. В этом случае предполагается, что на катодных участках протекает реакция



Одновременно на анодных участках аммиак взаимодействует с медью:



Электрохимический механизм предполагает наличие четко разграниченных катодных и анодных участков, занимающих определенную долю общей поверхности. Экспериментально для рассматриваемого процесса растворения меди в аммиачных растворах в присутствии кислорода это не доказано.

Следует отметить, что для данного случая (как и для растворения золота и серебра в цианистых растворах) в литературе приводится ошибочное уравнение Хабаши для скорости растворения [10]:

$$j_{\text{Cu}} = \frac{2K_1 K_2 A [\text{O}_2] [\text{NH}_3]}{2K_1 [\text{O}_2] + K_2 [\text{NH}_3]} \quad (\text{V.24})$$

где A — общая поверхность;

K_1 — константа скорости реакции разряда кислорода на катоде ($j_{\text{Cu}} = 2K_1 A [\text{O}_2]$);

K_2 — константа скорости химического взаимодействия на аноде ($j_{\text{Cu}} = K_2 A [\text{NH}_3]$).

Ошибочность вывода заключается в том, что при всех концентрациях кислорода и аммиака в объеме раствора их концентрация на поверхности принимается равной нулю. Между тем это справедливо только для критической точки, что ясно из вывода уравнений (IV.46) и (V.11). Уравнение (V.24) не описывает характерный ход кривых рис. 58, где отмечается отчетливая площадка после превышения критической концентрации.

§ 2. Выщелачивание окислов

В этом разделе мы рассмотрим на некоторых примерах данные о кинетике и механизме выщелачивания простых и комплексных окислов. К последним относятся

ТАБЛИЦА 6

**РЕАГЕНТЫ И УСЛОВИЯ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НЕКОТОРЫХ
МИНЕРАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПРОСТЫЕ И КОМПЛЕКСНЫЕ
ОКИСЛЫ**

Минералы и полу- продукты	Химическая формула	Реагенты выщелачи- вания, разложения (условия обработки)
Минералы бокси- товых руд: гидраргиллит бемит диаспор	$\text{Al}(\text{OH})_3$ AlOOH AlOOH	Растворы NaOH (в автоклавах при $200\text{--}250^\circ\text{C}$)
Минералы железа: магнетит гематит лимонит	Fe_3O_4 Fe_2O_3 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4 , HCl , HNO_3
Минералы окис- ленных медных руд: куприт тенорит малахит азурит	Cu_2O CuO $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	H_2SO_4 в присутст- вии окислителей (кислород, ионы Fe^{3+}) H_2SO_4 , растворы NH_3 , 7-н. раствор NaOH (в случае щелочи с образова- нием ионов $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$)
Цинковые огарки (продукты окисли- тельного обжига сульфидных кон- центратов)	ZnO	H_2SO_4 , растворы NaOH , растворы $\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Касситерит	SnO_2	Растворы $\text{Na}_2\text{S} +$ $+\text{NaOH}$ (в авто- клаве при 400°C с образованием Na_2SnS_3 и Na_4SnS_4)

Минералы и полу-продукты	Химическая формула	Реагенты выщелачивания, разложения (условия обработки)
Минералы урановых руд: урановая смолка уранинит	U_3O_8 UO_2	H_2SO_4 , растворы Na_2CO_3 (в присутствии окислителей)
Молибденовые огарки (продукты окислительного обжига молибдени-та)	MoO_3	Растворы NH_3 , Na_2CO_3 , HCl , H_2SO_4
Минералы вольфрамовых руд: шеелит вольфрамит	$CaWO_4$ $(Fe, Mn)WO_4$	Растворы Na_2CO_3 (в автоклавах при 200—225° С); HCl (при нагревании) Растворы $NaOH$ (при 120—140° С)
Минералы танталовых и ниобиевых руд: танталит — колумбит пироклор лопарит	$(Fe, Mn)(Ta, Nb)_2O_6$ $(Na, Ca, \dots)_2(Nb, Ti)_2O_6 \times [F^-, OH^-]$ $(Na, Ca, Ce, \dots)(Nb, Ta, Ti)_2O_6$	HF ; растворы $NaOH$ и KOH (в автоклавах при 140—180° С) H_2SO_4 (концентрированная); HF
Ильменит	$FeTiO_3$	H_2SO_4 (концентрированная), HCl (при температурах 120—130° С)

соли (минералы), образованные кислотными (Nb_2O_5 , WO_3 , TiO_2 и др.) и основными (CaO , FeO и др.) оксидами.

В табл. 6 приведены реагенты выщелачивания некоторых минералов и промпродуктов, используемых в производстве алюминия, железа, меди, цинка, олова, урана, молибдена, вольфрама, тантала и ниобия, титана.

Выщелачивание минералов бокситовых руд растворами едкого натра

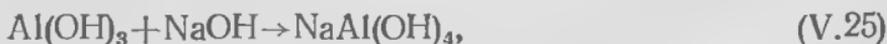
Основной способ переработки бокситовых руд с целью получения окиси алюминия (глинозема) основан на выщелачивании руды растворами едкого натра в автоклавах. Из алюминатного раствора затем выделяют методом гидролиза гидроокись алюминия, а маточный раствор возвращают в цикл выщелачивания.

По возрастанию трудности выщелачивания при обработке растворами едкого натра минералогические формы гидроокиси алюминия можно расположить в следующий ряд:



гидраргиллит бемит диаспор

Растворение протекает с образованием алюмината натрия по реакциям



Гидраргиллитовые бокситы выщелачиваются растворами NaOH (200—300 г/л) при атмосферном давлении и температуре 100—105°С. Между тем бокситы, относящиеся к диаспоро-бемитовому типу, требуют проведения 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.

Скорость выщелачивания бемита и диаспора в области температур до 175°С сильно зависит от температуры, тогда как выше 175° зависимость слабая. Можно

полагать, что в первом случае процесс протекает в кинетической (или промежуточной) области, а во втором — в диффузионной. Однако в опубликованных работах нет данных для этого заключения.

Для описания кинетики выщелачивания минералов алюминия некоторые исследователи использовали уравнение

$$\frac{dC}{dt} = Ks(C_n - C), \quad (V.27)$$

где s — поверхность растворяющегося твердого тела;
 C — концентрация алюминия (или Al_2O_3) в объеме раствора к моменту времени τ ;
 C_n — концентрация, отвечающая состоянию равновесия (или концентрация «насыщения»);
 K — константа скорости (при диффузионном ограничении процесса $K = D/\delta$).

Уравнение (V.27), выведенное для случая простого растворения, учитывает лишь косвенно (по текущей концентрации C) влияние концентрации реагента ($NaOH$) на скорость растворения. Кроме того, концентрация насыщения C_n непостоянна, так как зависит от концентрации $NaOH$ ($C_n = K_C C_{NaOH}$).

Однако во многих случаях уравнение (V.27) удовлетворительно описывает кинетику растворения¹. Оно было использовано А. Н. Ляпуновым [12] для описания кинетики выщелачивания диаспоровых бокситов. Принимая величину поверхности диаспора постоянной (уменьшение поверхности вследствие растворения примерно компенсируется увеличением ее за счет диспергирования частиц боксита), автор получил после преобразований и интегрирования выражение

$$\epsilon = -\frac{V}{A} (C_n - a) \left(1 - 10^{-\frac{K_0 s \tau}{2,3}} \right), \quad (V.28)$$

где ϵ — извлечение глинозема из руды в раствор (в долях единицы);
 V — объем раствора на единицу массы боксита;
 A — количество Al_2O_3 в единице массы боксита;

¹ В. А. Деревянкин. Исследование процесса выщелачивания и декомпозиции при производстве глинозема по способу Байера. Диссертация. Свердловск, 1960.

C_n — равновесная концентрация Al_2O_3 в растворе;
 a — концентрация Al_2O_3 в обратном щелочно-алюминатном растворе.

Возможный механизм растворения гидраргиллита рассмотрен В. А. Пазухиным [13] и С. И. Кузнецовым [11].

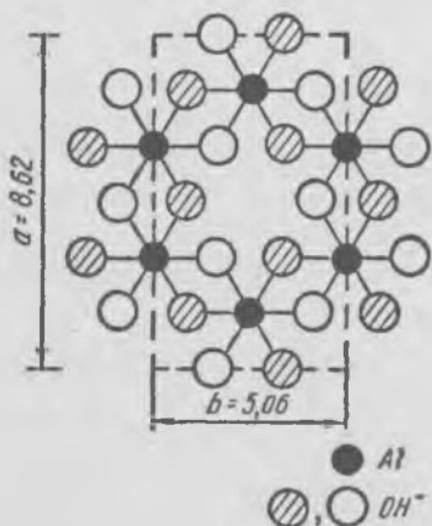


Рис. 59. Часть идеализированного слоя $Al(OH)_3$

Кристаллическая структура гидраргиллита — слоистая. Каждый слой состоит из двух листов, образованных гидроксильными ионами и параллельными плоскости (001), между которыми расположен лист катионов Al^{3+} . Гидроксильные ионы в слое образуют несколько искаженную плотную гексагональную упаковку. Каждый атом алюминия окружен шестью гидроксильными ионами, расположенными в вершинах октаэдра. Однако

только $2/3$ октаэдрических пустот заняты атомами алюминия.

На рис. 59 показана часть идеализированного слоя $Al(OH)_3$; незаштрихованными кружками показаны ионы OH^- , расположенные над слоем атомов алюминия, заштрихованными — под ним. Октаэдры $Al(OH)_6^{3+}$ сочленены в кольца по шесть октаэдров, таким образом, состав колец $Al_6(OH)_{21}^{6-}$. В кольцах каждый октаэдр имеет по два общих иона OH^- с соседними октаэдрами (сочленения по ребру). Из совокупности колец $Al_6(OH)_{24}^{6-}$ построены тройные слои в решетке гидраргиллита.

Тройные слои сочленены 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) [12].

При контакте гидраргиллита с раствором едкого натра ионы OH^- внедряются в кристаллы, разрывая связи

между октаэдрическими группами. От кристалла отрываются элементы решетки, например кольца $Al_6(OH)_{24}^{6-}$ или группы таких колец. Ионы OH^- внедряются также в стыки между октаэдрами в кольцах, что приводит к отрыву группировок $Al(OH)_6^{3-}$, которые нестойки и распадаются:

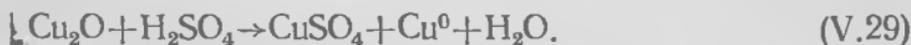


Анионы $Al(OH)_4^-$, по современным воззрениям, доминируют в растворах. При высоких температурах автоклавной обработки, особенно в концентрированных растворах щелочи, возможна дегидратация ионов $Al(OH)_4^-$ с образованием полимерных ионов $[AlO(OH)_2]_m^{m-}$.

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. 6) легко растворяются в серной кислоте тенорит, малахит и азурит — соединения двухвалентной меди. Значительно медленней растворяется куприт Cu_2O . Исследования показали, что в отсутствие 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:



Кинетику и механизм растворения куприта в серной кислоте исследовали Водсворс и Вадиа [14]. Образцами для изучения кинетики служили пластинки Cu_2O размером $1 \times 12 \times 25$ мм, полученные окислением медной ленты при $1000^\circ C$. 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%). Опыты проводили без доступа кислорода (через раствор пропускали азот). Было установлено, что образующийся рыхлый слой тонкодисперсной меди не тормозит протекание процесса. Кинетику исследовали в интервале температур 17—50° С при варьировании концентрации кислоты от 0,1 до 1,37 моль/л. Для всех кон-

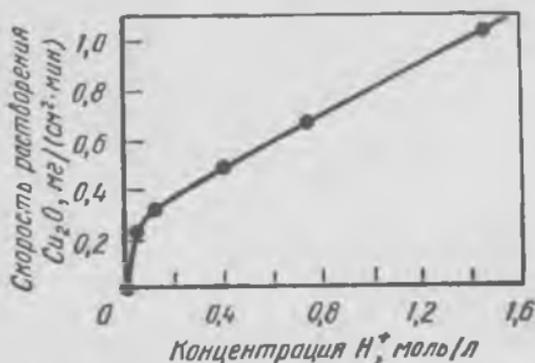


Рис. 60. Зависимость скорости растворения Cu_2O в серной кислоте при 31° С от концентрации ионов H^+ [точки — экспериментальные, кривая рассчитана по уравнению (V.40)]

центраций кислоты с использованием известных значений первой и второй констант диссоциации были рассчитаны концентрации $[H^+]$, недиссоциированной H_2SO_4 и $[HSO_4^-]$. Кривые, выражающие зависимость скорости растворения от $[H^+]$, $[HSO_4^-]$ или $[H_2SO_4]$, по характеру идентичны. На всех кривых имеются два участка: начальный участок быстрого увеличения скорости, затем наблюдается замедление и переход к линейной зависимости скорости от $[H^+]$ или $[HSO_4^-]$. Одна из кривых приведена на рис. 60.

Авторы работы [14] показали, что кривые зависимости скорости растворения куприта от концентрации $[H^+]$ можно объяснить, если принять механизм из трех стадий:

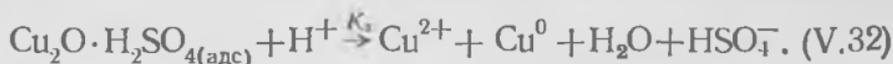
1) равновесная сорбция молекул H_2SO_4 на активных участках поверхности Cu_2O :



2) распад адсорбционного комплекса $Cu_2O \cdot H_2SO_4$:



3) распад того же комплекса при участии ионов H^+ :



Реакции (V.31) и (V.32) 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 для адсорбционного равновесия можно записать (учитывая, что при равновесии скорость адсорбции и скорость десорбции равны между собой) следующее выражение:

$$\vec{K}_1(1-\theta)[H_2SO_4] = \overleftarrow{K}_1\theta \quad (V.33)$$

Отсюда константа равновесия адсорбции

$$K_p = \frac{\overleftarrow{K}_1}{\vec{K}_1} = \frac{\theta}{(1-\theta)[H_2SO_4]},$$

а доля покрытых участков

$$\theta = \frac{K_p[H_2SO_4]}{1 + K_p[H_2SO_4]} \quad (V.34)$$

Скорость распада по реакции (V.31)

$$j_2 = K_2\theta \quad (V.35)$$

Скорость реакции (V.32)

$$j_3 = K_3\theta[H^+] \quad (V.36)$$

Суммарная скорость

$$j = j_2 + j_3 = K_2\theta + K_3\theta[H^+] \quad (V.37)$$

или

$$j = \theta(K_2 + K_3[H^+]) \quad (V.38)$$

Решая совместно уравнения (V.34) и (V.38), получим

$$j = \frac{K_p[H_2SO_4]}{1 + K_p[H_2SO_4]}(K_2 + K_3[H^+]) \quad (V.39)$$

По экспериментальным данным, для каждой из температур можно определить K_p — константу равновесия адсорбции и K_2 и K_3 — константы скорости реакций распада. Для температуры 31° С получено [14]:

$$i = \frac{1,59 \cdot 10^6 [\text{H}_2\text{SO}_4]}{1 + 1,59 \cdot 10^6 [\text{H}_2\text{SO}_4]} (0,29 + 0,523 [\text{H}^+]). \quad (\text{V.40})$$

Как видно из рис. 60, 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:

$$\Delta G_{\text{адс}}^\circ = -RT \ln K_p = -8680 \text{ кал/моль.}$$

По зависимости констант скоростей реакций распада от температуры определены энергии активации. Для стадии (V.31) $E_2 = 10,3$ ккал/моль, для стадии (V.32) $E_3 = 9,93$ ккал/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:



Выщелачивание трехоксида молибдена растворами аммиака из молибденовых огарков

Распространенный способ переработки молибденовых огарков (продуктов окислительного обжига молибденитовых концентратов) на чистую трехокись молибдена заключается в выщелачивании огарка раствором аммиака, очистке растворов от примесей и выделении молибдена из растворов в виде парамолибдата аммония [15].

В работе [16] исследована кинетика выщелачивания молибдена из огарков следующего состава: 72,4% MoO_3 ; 1,15% MoS_2 ; 0,35 MoO_2 ; 0,24% CuMoO_4 ; 9,7% SiO_2 ; остальное примеси Fe_2O_3 ; CaSO_4 ; MgSO_4 ; $(\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4$ 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 принимали, что молибден извлекается в раствор по суммарной реакции



Основная масса частиц огарка ($\sim 70\%$) имела размеры от 0,063 до 0,12 мм, удельная поверхность материала 50 дм²/г.

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 оборотов в минуту, 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

$$\frac{d(1-\alpha)}{d\tau} = -K' s C_{\text{NH}_3}^n, \quad (\text{V.42})$$

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 (V.42) не входит концентрация ионов MoO_4^{2-} в растворе, так как экспериментально доказано, что в пределах концентраций молибдена от 0 до 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

$$\frac{d(1-\alpha)}{d\tau} = -K'' (1-\alpha)^\beta C_{\text{NH}_3}^n, \quad (\text{V.43})$$

где $K'' = K' s_0$.

s_0 — исходная удельная поверхность (50 дм²/г).

Экспериментально было установлено, что при различных температурах и концентрациях аммиака (постоянных в течение опыта) содержание молибдена в твердой фазе уменьшается во времени по экспоненциальному закону (рис. 61) [16]:

$$(1 - \alpha) = e^{-K\tau} \quad (V.44)$$

или

$$\alpha = 1 - e^{-K\tau},$$

где K — коэффициент, определяемый экспериментально как тангенс угла наклона прямой в координатах $\ln(1 - \alpha) - \tau$.

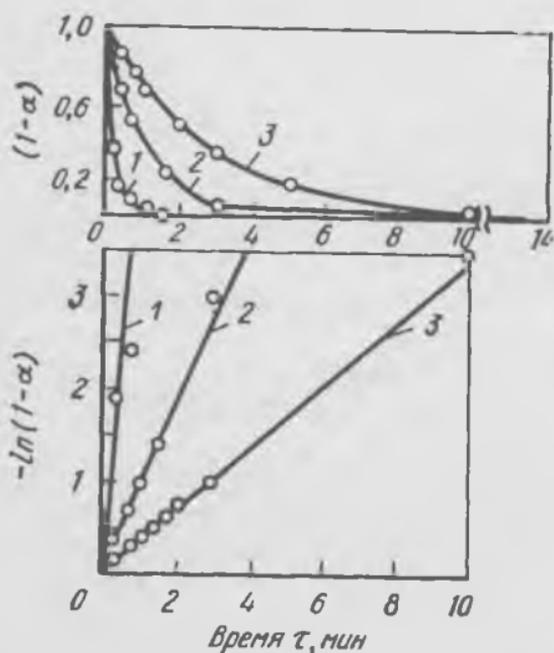


Рис. 61. Кинетические кривые выщелачивания молибденового огарка раствором аммиака ($C_{NH_3} = 80$ г/л) при температурах:

1 — 50° С; 2 — 30° С; 3 — 20° С

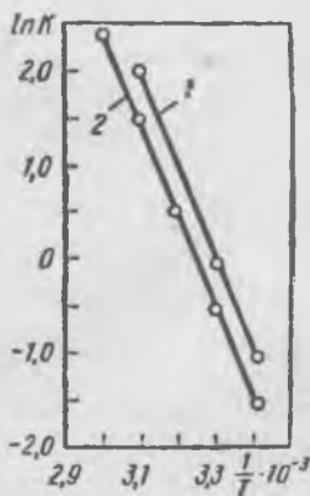


Рис. 62. Зависимость константы скорости растворения молибденового огарка от температуры:

1 — $C_{NH_3} = 80$ г/л;

2 — $C_{NH_3} = 40$ г/л

Величина его зависит от температуры, концентрации аммиака и начальной удельной поверхности выщелачиваемого материала. После логарифмирования и дифференцирования уравнения (V.44) получим

$$\frac{d(1 - \alpha)}{d\tau} = -K(1 - \alpha).$$

Сравнивая это выражение с уравнением (V.43), видим, что $\beta = 1$.

В интервале $C_{\text{NH}_3} = 20-80$ г/л, который соответствует реальному изменению концентрации 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 K от температуры описывается уравнением Аррениуса (рис. 62):

$$\ln K = -\frac{9600}{T} + \text{const},$$

откуда энергия активации $E = R \cdot 9600 = 19000$ кал/моль, что отвечает протеканию выщелачивания в кинетической области.

На основании установленных закономерностей и с учетом того, что величина K прямо пропорциональна удельной поверхности выщелачиваемого материала, выведено обобщенное уравнение кинетики процесса:

$$\begin{aligned} \frac{d(1-\alpha)}{d\tau} &= -K(1-\alpha) = \\ &= -k_0 s_0 (A + C_{\text{NH}_3}) e^{-\frac{E}{RT}} (1-\alpha), \end{aligned} \quad (\text{V.45})$$

где k_0 — постоянная величина, равная 10^{10} дм/мин;
 s_0 — исходная удельная поверхность, дм²/г.

При $C_{\text{NH}_3} = 80$ г/л, $s_0 = 50$ дм²/г и температурах 20 и 50° С K имеет значения соответственно 0,349 и 7,4 мин⁻¹.

Реакция (V.41), по всей вероятности, протекает через следующие стадии:



Лимитирующей является реакция (V.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 60—120 мин, что объясняется главным образом наблюдаемым схватыванием (комкованием) материала при быстрой загрузке огарка в аммиачный раствор, обусловленным значительным местным разогревом (теплота растворения MoO_3 в растворе NH_3 равна 38,5 ккал/моль).

При образовании конгломератов скорость растворения будет определяться скоростью диффузии растворителя через поры конгломерата.

Выщелачивание окислов урана из урановых руд

Растворение минералов урана — уранинита (UO_2) и урановой смолки U_3O_8 возможно лишь в присутствии окисляющих агентов. Урановые руды обычно бедные, они содержат примерно 0,1—0,5% U_3O_8 . Выщелачивание ведут серной кислотой или растворами соды. В качестве окислителей используют кислород, MnO_2 (пирролюзит), хлорат натрия (NaClO_3) и др.

Серноокислотное выщелачивание урановых руд широко распространено в промышленной практике. Однако кислотное выщелачивание невыгодно применять к рудам, которые содержат большие количества 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 рассматриваются 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 приведена ниже:



На рис. 63 дана зависимость скорости растворения от концентрации серной кислоты [17]. Характер кривых ти-

пичен для случая растворения во внешнедиффузионном режиме при участии двух реагентов (см. с. 120).

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 м/л) диффузионным подводом кислорода к поверхности.

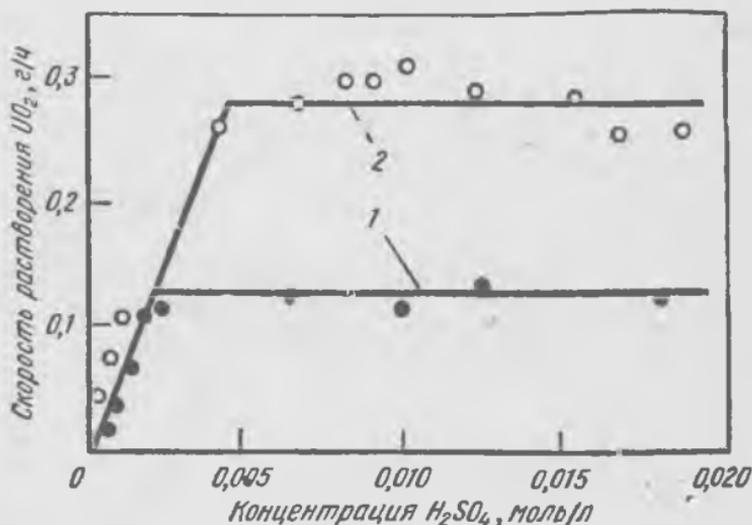


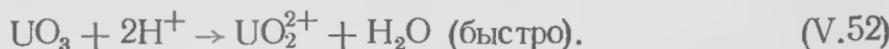
Рис. 63. Зависимость скорости растворения UO_2 от концентрации серной кислоты при различных давлениях кислорода и температуре $100^\circ C$:

1 — $p_{O_2} = 6,8$ ат; 2 — $p_{O_2} = 13,6$ ат

Для данного случая в критической точке, когда $C_{O_2(пов)} = C_{H_2SO_4(пов)} = 0$,

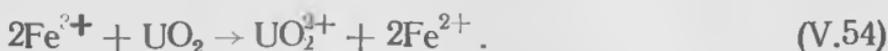
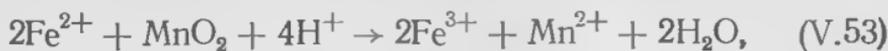
$$\frac{C_{H_2SO_4}}{C_{O_2}} = \frac{2D_{O_2}}{D_{H_2SO_4}} \frac{\delta_{H_2SO_4}}{\delta_{O_2}}$$

Возможен следующий механизм растворения UO_2 при окислении кислородом:



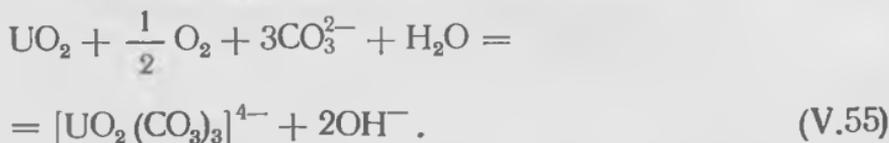
Если в качестве окислителей используют MnO_2 или $NaClO_3$, эффективность их действия повышается в при-

существовании ионов железа. Механизм окисления в этом случае можно представить следующими реакциями:

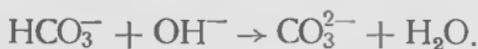


Расход окислителя (MnO_2 или NaClO_3) зависит от соотношения концентраций ионов $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$ в исходном растворе. Обычно это отношение поддерживают равным или больше единицы, необходимое количество окислителя можно контролировать потенциометрически по величине окислительно-восстановительного потенциала, зависящего в основном от отношения концентраций $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$.

Выщелачивание растворами соды. Выщелачивание UO_2 растворами соды в присутствии окислителя (обычно кислорода) основано на образовании прочного карбонатного комплекса $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ (константа устойчивости $K \approx 2 \cdot 10^{18}$):



Как видно из реакции (V.55) в процессе растворения накапливается щелочь, что может привести к осаждению диураната натрия. Для нейтрализации щелочи выщелачивание ведут смесью соды с бикарбонатом натрия:



Зависимость скорости растворения от концентрации смеси соды и бикарбоната натрия показана на рис. 64.

Выше критической концентрации реагентов (равной 0,2 моль/л) скорость растворения лимитируется подводом кислорода к реакционной поверхности и пропорциональна давлению кислорода (или концентрации $[\text{O}_2]$). Однако при интенсивном перемешивании возможен переход в кинетическую область. В этом случае скорость растворения пропорциональна концентрации кислорода в степени $\frac{1}{2}$ [18]:

$$i = K [\text{O}_2]^{1/2}.$$

Энергия активации процесса в этом случае равна 12 ккал/моль. Вероятные стадии процесса

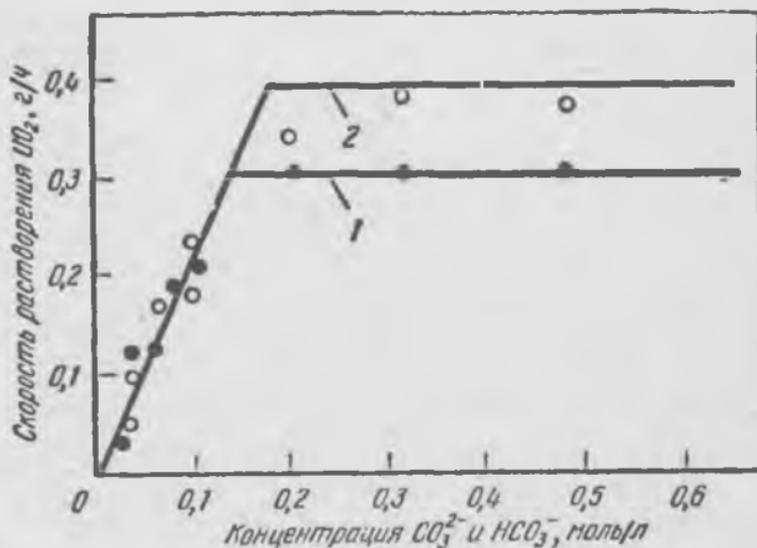
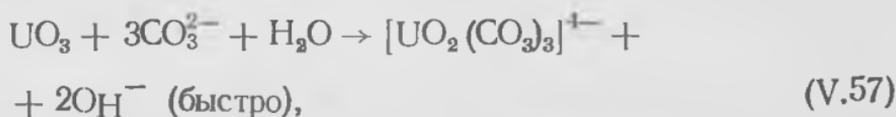


Рис. 64. Зависимость скорости растворения UO_2 от концентрации смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ при различных давлениях кислорода и температуре 100°C :

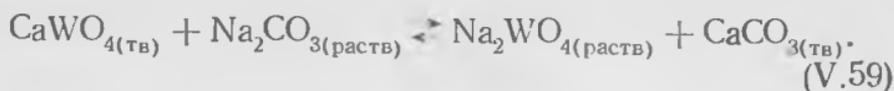
1 — $p_{\text{O}_2} = 1,7$ ат; 2 — $p_{\text{O}_2} = 3,4$ ат

Установлено, что ионы меди каталитически ускоряют окисление UO_2 кислородом [19].

По всей вероятности, катализ связан с валентными переходами $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$.

Выщелачивание (разложение) шеелита (CaWO_4) растворами соды в автоклавах

Шеелитовые концентраты — основное сырье для производства трехоксида вольфрама. Распространенный промышленный способ разложения шеелита с переводом вольфрама в раствор основан на обменной реакции



Этот процесс впервые предложен в СССР В. С. Сырокомским [20] и разработан И. Н. Масленицким [21]. Разложение ведут в автоклавах при температурах 200—225° С.

Константа равновесия реакции растет с температурой, однако даже при 225—250° ее значения не велики. Так, при 225° С и расходах соды 1 и 2 моля на 1 моль

CaWO_4 значения K_c $\left(K_c = \frac{C_{\text{WO}_4^2-}}{C_{\text{CO}_3^{2-}}} \right)$ 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 шеелита), 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 скорость обратимой (малая величина константы равновесия) реакции взаимодействия шеелита с содой выражается уравнением (см. с. 99).

$$j = \frac{C_0 - \frac{C'_0}{K_c}}{\frac{\delta}{D_1} + \frac{1}{K} + \frac{\delta}{D_2} + \frac{1}{K_c}}, \quad (\text{V.60})$$

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 шеелита;
 D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии Na_2CO_3 и Na_2WO_4 через слой CaCO_3 .

Исследования кинетики взаимодействия шеелита (в форме пластинок с известной поверхностью, а также

крупнозернистого порошка) с растворами соды в интервале температур 150—250° С показали, что пленки карбоната кальция пористые и до толщины 0,1—0,13 мм не влияют 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), причем толщина пленки CaCO₃

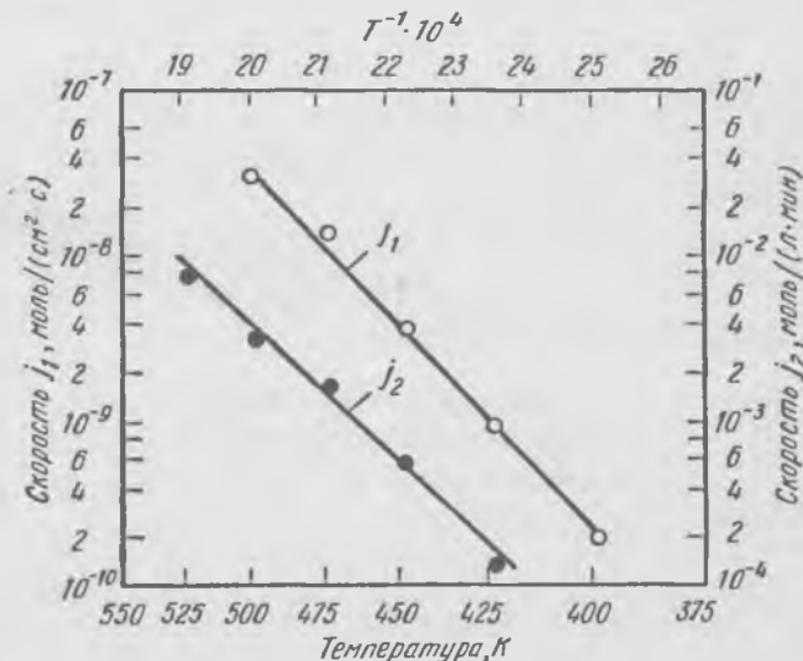


Рис. 65. Зависимость скорости реакции взаимодействия шеелита с растворами соды от температуры:

j_1 — скорость растворения пластинок шеелита; j_2 — скорость растворения порошка шеелита (—0,125+0,15 мм)

достигала 0,11 мм [22]. Пористость пленки объясняется тем, что отношение молярных объемов $V_{CaCO_3} : V_{CaWO_4} \approx \approx 0,75$.

Отсутствие существенного внутридиффузионного торможения подтверждается высоким значением энергии активации, равным 18—22 ккал/моль, определенным из температурной зависимости скорости растворения (рис. 65). Из этого следует, что процесс протекает в кинетическом режиме и скорость его описывается уравнением

$$j = K \left(C_0 - \frac{C_0'}{K_C} \right). \quad (V.61)$$

В первом приближении скорость реакции обратно пропорциональна отношению молярных концентраций $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ в растворе.

Падение скорости реакции с возрастанием отношения $C_{\text{Na}_2\text{WO}_4}/C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ обуславливает необходимость применения значительного избытка соды для обеспечения полного разложения шеелита. Практически используют 2,5—2,7 моля Na_2CO_3 на 1 моль шеелита.

Следует учитывать, что процесс протекает в кинетической области лишь при интенсивном перемешивании. В случае недостаточной скорости перемещения 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.

§ 3. Кинетика и механизм выщелачивания сульфидов в присутствии кислорода

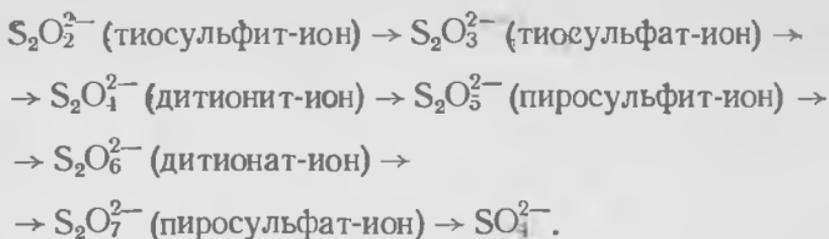
Общие положения

Выщелачивание сульфидов с использованием кислорода как окислителя используется для извлечения меди, цинка, никеля и кобальта в кислые или щелочные растворы из сульфидных концентратов и штейнов. Возможно применение окислительного выщелачивания для извлечения свинца и молибдена из сульфидных концентратов.

В отсутствие кислорода все сульфиды железа и цветных металлов практически нерастворимы в воде до 300°C , однако в присутствии кислорода металлы переходят в раствор. В зависимости от температуры и рН раствора реакция выщелачивания протекает с образованием элементарной серы или ионов SO_4^{2-} .

Если процесс ведется до 120°C (точка плавления серы) и в кислой среде, окисление ионов S^{2-} идет только до элементарной серы, так как реакция $\text{S}^0 + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ ниже 120°C протекает медленно. Выше 120°C преимущественно образуются сульфат-ионы.

В нейтральных и щелочных средах S^{2-} окисляется до SO_4^{2-} , проходя через промежуточные степени окисления:



Гетерогенный процесс выщелачивания сульфида с участием кислорода состоит из следующих стадий: растворение (абсорбция) кислорода в водной фазе; диффузия растворенного кислорода к реагирующей поверхности через внешнедиффузионный слой и слой твердых продуктов (если они образуются): химическое взаимодействие сульфида с кислородом на поверхности твердого тела; обратная диффузия продуктов реакции в объем раствора.

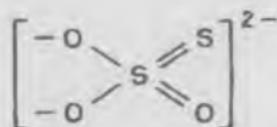
Общие закономерности и признаки протекания процесса во внешнедиффузионном, внутреннем диффузионном или кинетическом режимах были рассмотрены в гл. IV. Здесь мы остановимся лишь на особенностях химической стадии выщелачивания сульфида с участием кислорода.

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 характеризуются полупроводниковыми свойствами, на их поверхности имеются активные центры. Молекулы кислорода (сильные акцепторы 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:



В результате хемосорбции одной или двух молекул кислорода с последующей структурной перегруппировкой (иногда с участием молекул воды или OH^- -ионов) образуется активный комплекс. О составе и структуре последнего высказываются обычно лишь предположения, поэтому условно его изображают в виде $[\text{MS}\dots n \text{O}_2]_{\text{акт}}$ ($n=1$ или 2).

Окислительное выщелачивание сульфидов проводят в автоклавах при определенном парциальном давлении кислорода (большой частью в автоклав вводят воздух, иногда кислород) и температурах выше 100°C . 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 пульпе при температурах 130 – 200°C 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 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Последний в кислых растворах является сильным окислительным реагентом.

При низких температурах (100 – 130°C) в умереннокислых средах ($\text{pH}=0,5$ – 1) реакция протекает преимущественно с образованием элементарной серы и сульфата железа:



Однако и при низких температурах в некоторой степени протекает реакция (V.63), причем в тем большей степени, чем выше pH раствора. Скорость реакции окисления пирита имеет первый порядок по давлению кислорода, не зависит от концентрации ионов Fe^{2+} , H^+ и SO_4^{2-} и описывается уравнением [24]

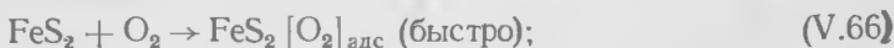
$$j = \frac{dm_{\text{FeS}_2}}{d\tau} = Ksp_{\text{O}_2}, \quad (\text{V.65})$$

где m_{FeS_2} — количество растворившегося пирита, моль;
 s — поверхность пирита.

Величина константы скорости в этом уравнении определяется выражением $K = 0,125 \exp(-13300/RT)$ моль/(см²·ат·мин).

Кинетические данные можно объяснить, если представить протекание реакции (V.64) через следующие стадии [24]:

1) хемосорбция молекулы кислорода на активных участках поверхности:



2) адсорбция второй молекулы на уже покрытых участках и образование активного комплекса:

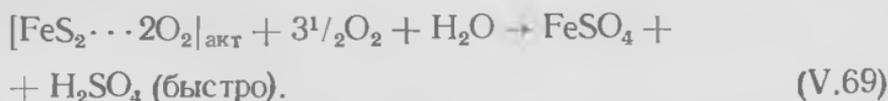


3) распад комплекса с образованием конечных продуктов:



Контролирующей стадией является стадия (V.67), что объясняет первый порядок реакции по давлению кислорода.

По всей вероятности, при высоких температурах (выше 130° С) распад комплекса сопровождается одновременным быстрым окислением серы кислородом:



Окислительное выщелачивание халькозина (Cu₂S)

В рудах и рудных концентратах медь большей частью содержится в виде халькопирита CuFeS₂, реже борнита Cu₅FeS₄. Однако в некоторых полупродуктах прометаллургии меди, никеля присутствует полусернистая медь Cu₂S. Так, Cu₂S — основной компонент штейнов, фанштейнов, белого штейна. В подчиненных количествах Cu₂S 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 расходовались), а другие — на мелкозернистом материале. В последнем

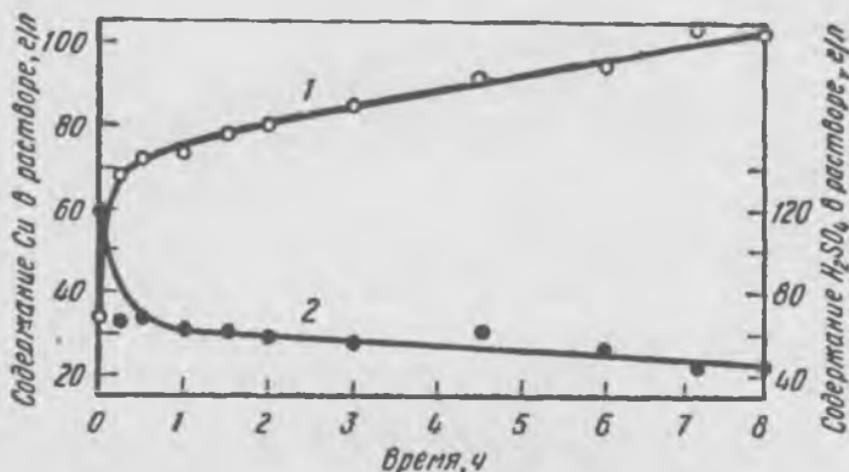


Рис. 66. Скорость извлечения меди из мелкозернистого ($-0,044$ мм) белого штейна (Cu_2S) при окислительном выщелачивании в серной кислоте при 110°C (по С. И. Соболю с сотр. [26]):

1 — содержание меди в растворе; 2 — содержание H_2SO_4 в растворе

случае получена более правильная картина стадийности процесса [25, 26].

Установлено, что Cu_2S окисляется в две стадии:



Первая стадия (V.70) протекает быстро, вторая (V.71) — медленно. Это иллюстрирует рис. 66. Начальные ветви кривых соответствуют быстрому протеканию первой стадии (10—15 мин), пологие, 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 прев-

ращения 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 подтверждается одинаковой концентрацией меди по сечению частиц (концентрацию 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_{2-x}S , где x изменяется от 0,00 до 0,22. Кроме того, при температуре около 93°C протекает с высокой скоростью и изменением объема перитектоидная 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 $p\text{O}_2^{0,5}$. Кажущаяся энергия активации процесса $E = 10$ — 12 ккал/моль. Следовательно, выщелачивание протекает в кинетической области, а элементарная сера не образует плотных пленок, затрудняющих диффузию кислорода к реакционной поверхности.

В результате обработки экспериментальных данных о скорости растворения компактных образцов Cu_2S (белый штейн) Г. Н. Доброхотов и Е. В. Майорова вывели следующее общее уравнение скорости растворения халькозина [27]:

$$j_{\text{Cu}} = \frac{d[\text{Cu}]}{d\tau} = K_{\text{Cu}}^* (1,25 + 6,22C_{\text{H}_2\text{SO}_4}) p_{\text{O}_2}^{0,5} \exp\left(\frac{-5745}{T}\right), \quad (\text{V.72})$$

где j_{Cu} — скорость растворения, моль/(см²·ч);
 K_{Cu}^* — абсолютная суммарная константа скорости, л/(м²·ч·ат^{0,5}); (значение K_{Cu}^* варьирует в пределах $1,18 \cdot 10^4$ — $1,87 \cdot 10^4$);
 $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — концентрация H₂SO₄, моль/л;
 p_{O_2} — давление кислорода, ат.

Значение кажущейся энергии активации $E=11,4$ ккал/моль.

Окисление молибденита

Молибденит MoS₂ — основной рудный минерал молибдена. Стандартные молибденитовые концентраты содержат 48—50% Mo. Наряду со стандартными концентратами в результате обогащения руд получают бедные концентраты — промпродукты, содержащие 5—20% Mo, которые поступают на гидрометаллургическую переработку. Для промпродуктов представляет интерес окислительное выщелачивание в щелочных средах с получением растворов молибдата натрия [15, 23].

MoS₂ окисляется кислородом при 120—150°С в щелочной среде (KOH, NaOH, Na₂CO₃, NH₄OH) по суммарной реакции



Сульфидная сера окисляется через промежуточные стадии:



Ион S₂O₃²⁻ действительно обнаруживается в растворе; концентрация его убывает во времени.

Кинетику выщелачивания MoS₂ в растворе KOH изучали В. Дрешер, Т. Водсворс и В. 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 скорость процесса контролировалась химическим взаимодействием.

На основе установленных кинетических закономерностей предложен механизм окисления, включающий следующие стадии:

1) хемосорбцию O_2 на активных участках поверхности:



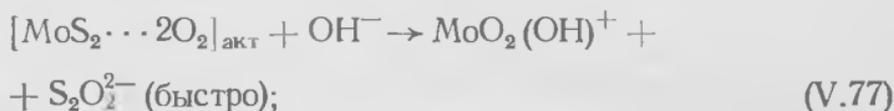
2) сорбцию второй молекулы O_2 :



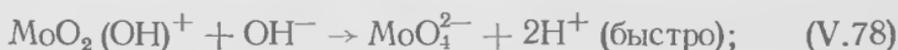
3) образование активного комплекса:



4) взаимодействие активного комплекса с OH^- :



5) взаимодействие промежуточного оксокатиона с OH^- :



6) взаимодействие ионов H^+ и OH^- :



7) окисление иона $S_2O_2^{2-}$ до $S_2O_3^{2-}$ и затем до SO_4^{2-}



Если долю всех активных участков, покрытых кислородом $MoS_2[2O_2]_{адс}$, 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:

$$\left(\frac{d\theta}{d\tau}\right)_{обр} = K_1(1-\theta)[O_2]. \quad (V.82)$$

Скорость исчезновения участков складывается из скорости десорбции кислорода вследствие обратимости реакции (V.75) и скорости образования активного комплекса (V.76) $\left(\frac{d\theta}{d\tau}\right)_{\text{исч}} = K_2\theta + K_3(\theta)$ (активный комплекс быстро разлагается по реакции (V.77), поэтому реакция (V.76) необратима).

При равновесии

$$K_1(1 - \theta)[O_2] - K_2\theta - K_3\theta = 0,$$

отсюда

$$\theta = \frac{\frac{K_1}{K_2 + K_3} [O_2]}{1 + \frac{K_1}{K_2 + K_3} [O_2]}. \quad (\text{V.83})$$

Скорость реакции окисления MoS_2 контролировали по возрастанию концентрации MoO_4^{2-} в растворе.

Скорость реакции определяется скоростью образования активного комплекса [по реакции (V.76)]:

$$\frac{dC_{MoO_4^{2-}}}{d\tau} = K_3\theta.$$

Подставляя θ из уравнения (V.83), получим

$$\frac{dC_{MoO_4^{2-}}}{d\tau} = \frac{K_3 \frac{K_1}{K_2 + K_3} [O_2]}{1 + \frac{K_1}{K_2 + K_3} [O_2]}. \quad (\text{V.84})$$

Обозначим $\frac{K_1}{K_2 + K_3} = B,$

тогда

$$\frac{dC_{MoO_4^{2-}}}{d\tau} = \frac{K_3 B [O_2]}{1 + B [O_2]}. \quad (\text{V.85})$$

Можно принять, что при интенсивном перемешивании и диспергировании кислорода раствор насыщен кислородом, причем растворимость кислорода зависит

от давления, температуры и концентрации едкого кали в растворе.

Пользуясь данными рис. 67, можно определить концентрацию кислорода при данном давлении и ввести в уравнение (V.85) вместо концентрации $[O_2]$ соответствующее ей давление. Уравнение (V.85) удовлетворительно описывает кривые зависимости скорости реакции от давления кислорода (рис. 68). Горизонтальные участки кри-

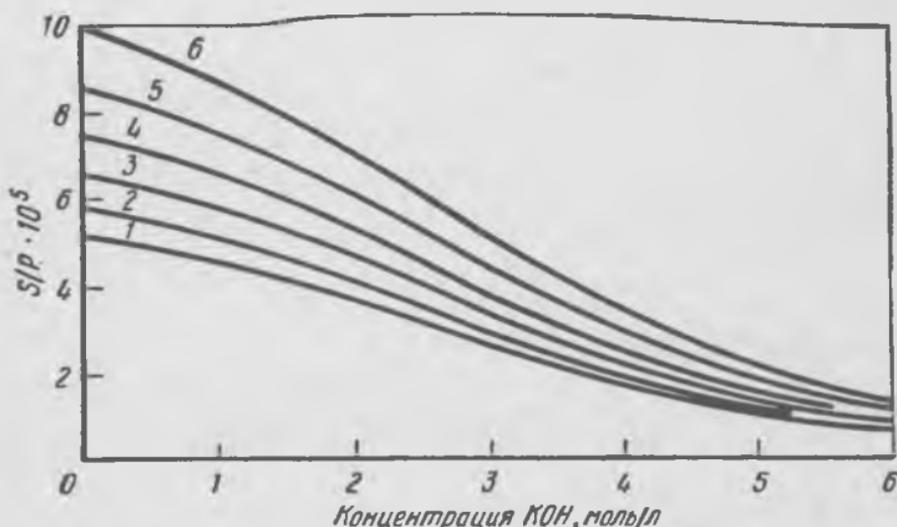


Рис. 67. Растворимость кислорода в зависимости от концентрации KOH (S — растворимость кислорода, моль/л, p — давление кислорода, ат): 1 — 100° С; 2 — 112° С; 3 — 125° С; 4 — 140° С; 5 — 156° С; 6 — 175° С

вых (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 (V.76).

Для каждой температуры по горизонтальным участкам кривых рис. 68 можно найти значения K_3 . Найдя K_3 по экспериментальным точкам каждой изотермы, можно определить значения константы B , а затем значения констант K_1 и K_2 по уравнению $B = K_1 / (K_2 + K_3)$.

Расчитанные по экспериментально изученной зависимости K_3 и K_1 от температуры энергии активации образования активированного комплекса [реакция (V.76)] и сорбции кислорода [реакция (V.75)] равны 6,6 и 11,84 ккал/моль соответственно. Приб-

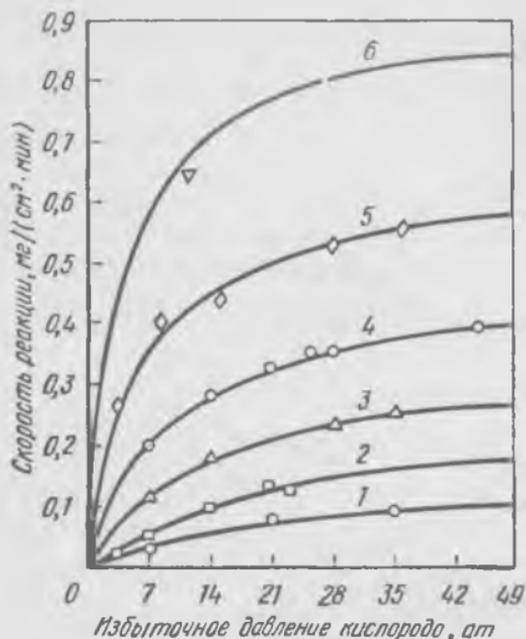


Рис. 68. Зависимость скорости окисления молибденита от давления кислорода, концентрация КОН 2,6 моль/л; скорость перемешивания 750 об/мин (кривые — расчетные, точки — экспериментальные):

1 — 100° С; 2 — 112° С; 3 — 125° С; 4 — 140° С; 5 — 156° С; 6 — 175° С

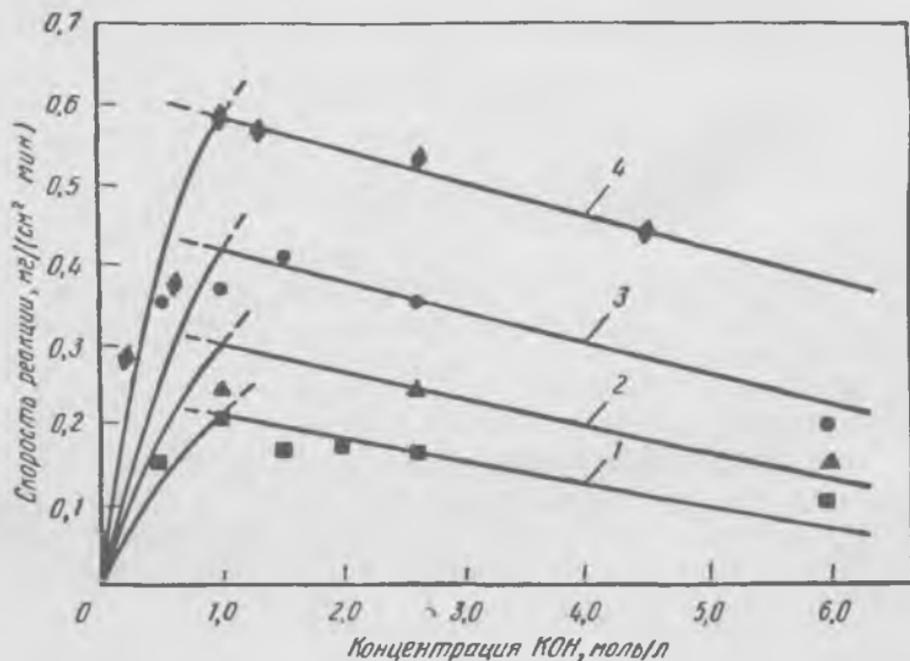


Рис. 69. Зависимость скорости окисления молибденита кислородом от концентрации КОН (избыточное давление кислорода 28 ат, скорость перемешивания 750 об/мин):

1 — 112° С; 2 — 125° С; 3 — 140° С; 4 — 156° С

лиженная оценка показала, что площадь активных участков поверхности, покрываемых кислородом, равна лишь $\sim 0,26\%$ от общей поверхности, т. е. молибденит относительно мало активен, реакция преимущественно протекает на острых краях, ребрах частиц минерала.

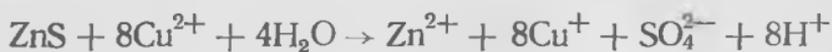
Интересна зависимость скорости реакции от концентрации КОН при высоких давлениях кислорода (рис. 69). При концентрации КОН в растворе от 0 до 1 моль/л растворимость кислорода высокая, доля участков, покрытых кислородом $\theta \approx 1$, и поэтому при низкой концентрации КОН скорость лимитируется не реакцией (V.76), 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 чего по мере увеличения концентрации КОН выше 1 моль/л скорость процесса линейно уменьшается и определяется скоростью образования покрытых кислородом участков.

Каталитическое действие ионов меди при окислении сульфидов кислородом [23]

Резкое ускорение процесса ионами Cu^{2+} установлено при изучении выщелачивания сульфидов ZnS , CdS , MoS_2 и др. Вообще известно, что соединения меди катализируют окислительные процессы, в частности окисление кислородом и хлором.

Так, добавки 0,5 г/л CuSO_4 при окислении ZnS в кислой среде при $p_{\text{O}_2} = 7$ ат и 150°C увеличивают скорость выщелачивания цинка примерно от 0,03 до 0,13 г-атом $\text{Zn}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, т. е. в 4,3 раза. Для MoS_2 в щелочном растворе добавки 1 г/л Cu^{2+} при 140°C и $p_{\text{O}_2} = 9$ ат повышают скорость выщелачивания с $0,15 \cdot 10^{-8}$ до $0,6 \cdot 10^{-8}$ г-атом $\text{Mo}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, т. е. в 4 раза. Добавки меди позволяют проводить процесс при более низких температурах и давлениях.

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:

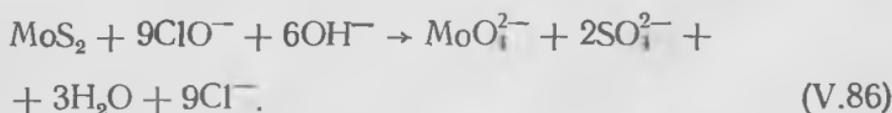


Окисление CdS также сильно ускоряется в присутствии Cu^{2+} .

§ 4. Выщелачивание сульфидов растворами гипохлорита натрия

Гипохлорит натрия NaClO характеризуется высоким окислительным потенциалом, он 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 промпродуктов.

Окисление молибденита гипохлоритом натрия описывается следующей суммарной реакцией:



Изменение энергии Гиббса реакции весьма велико ($\Delta G_{298}^\circ = -343,6$ ккал/моль), следовательно, эта гетерогенная реакция практически необратима.

Кинетику окисления молибденита гипохлоритом натрия исследовали Х. Иорданов и А. Н. Зеликман на плотных цилиндрических образцах молибденита, полученных прессованием под давлением 12 тс/см² порошка чистого минерала [9]. Опыты проводили в интервале температур 20 — 80°C , концентрации раствора гипохлорита 15 — 60 г/л при интенсивном перемешивании мешалкой (от 300 до 600 об/мин). Контролировали нарастание во времени концентрации молибдена в растворе и убыль гипохлорита. Было найдено, что молибденит окисляется с постоянной (не изменяющейся во времени) скоростью

(см. рис. 70), возрастающей с повышением температуры. Энергия активации процесса $E=5250$ кал/моль. Скорость реакции линейно возрастает с увеличением концентрации гипохлорита натрия и мало зависит от концентрации свободной щелочи в растворе. Расход гипохлорита при окислении молибденита приблизительно соответствует теоретически необходимому по реакции (V.86). Окисление молибденита проходит через стадию образования иона тиосульфата $S_2O_3^{2-}$, концентрация которого во времени проходит через максимум и к концу реакции снижается до нуля.

При обработке результатов опытов с плотными образцами была вычислена средняя линейная скорость окисления молибденита при 20°C , равная $0,00045$ мм/мин. Рассчитанное по этой величине время полного окисления частиц молибденита различной крупности близко к определенному экспериментально. Так, в растворе гипохлорита натрия концентрации 30 г/л при 20°C частицы размером $0,84; 0,25; 0,11; 0,07$ мм окисляются соответственно за $960; 280; 218; 75$ мин.

Поскольку разложение гипохлоритом натрия представляет интерес преимущественно для бедных молибденовых 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. 70) [30, 31].

Известно, что в присутствии соединений меди, кобальта, железа, в частности гидроокисей этих элементов, гипохлорит натрия в щелочной среде каталитически разлагается в основном с выделением кислорода по реакции

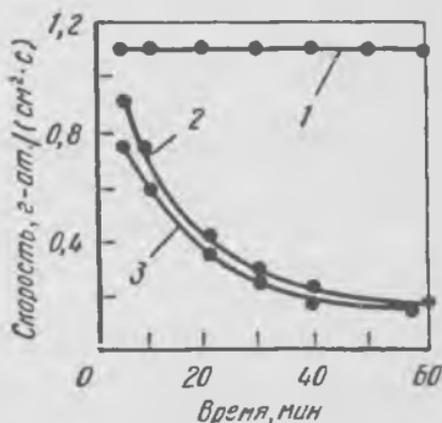


Рис. 70. Изменение скорости окисления сульфидов гипохлоритом натрия во времени (концентрация NaClO 20 г/л, температура 20°C , скорость перемешивания 300 об/мин):

1 — MoS_2 ; 2 — CuFeS_2 ; 3 — FeS_2

тогда как реакция образования хлората



протекает лишь в незначительной степени (у хлората натрия окислительные свойства в щелочных растворах мало выражены). А. Ю. Прокопчиком [32] установлено, что каталитическое разложение гипохлорита в щелочных растворах в присутствии меди обусловлено образованием и разложением соединений трехвалентной меди—куприатов. При этом здесь может иметь место как гомогенный, так 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 медленна при 20°С, с ростом температуры она повышается и зависит от количества меди. При 80°С 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° С, когда каталитическое разложение гипохлорита протекает медленно и его расход близок к теоретически необходимому для окисления сульфидов.

Разложение растворами гипохлорита натрия в щелочных средах изучалось применительно к труднообогащаемым молибденитовым рудам и медно-молибденитовым промпродуктам [2, 6, 7]. Щелочные растворы гипохлорита для практических целей готовят пропусканием хлора через концентрированный раствор щелочи с последующим разбавлением раствора до нужной концентрации по гипохлориту.

Преимуществом применения гипохлорита натрия для выщелачивания молибдена из бедных сульфидных концентратов и руд является высокая избирательность реагента в отношении окисления молибденита и достижение полного извлечения молибдена в раствор при низких температурах обработки (20—40° С).

§ 5. Бактериальное выщелачивание

В настоящее время общепризнана большая роль микроорганизмов при образовании и изменении руд, в частности в 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 слабокислых растворов, в которых растворяются сульфиды и окислы. Это вызвало проведение исследований по использованию микроорганизмов для интенсификации процессов выщелачивания металлов (меди, урана и др.) из бедных руд.

В настоящее время бактериальное выщелачивание применяется при кучном выщелачивании меди из бедных руд и отвалов, подземном выщелачивании медных и урановых руд. Установлена возможность использования

бактериального выщелачивания для 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, необходимого 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 $4\text{FeCO}_3 + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{CO}_2$; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ выделяется из клеток и откладывается на их поверхности.

3. Тионовые железобактерии *thiobacillus ferrooxidans* (th. fer.), отличающиеся свойствами тионовых и железобактерий. Этот тип бактерий представляет наибольший интерес для использования в процессах выщелачивания. Бактерии способны окислять сульфиды металлов, сульфат закиси железа, тиосульфаты, а также элементарную серу.

На жизнедеятельность бактерий сильно влияют условия внешней среды. Так, максимальная бактериальная

активность наблюдается при 30—35° С. При температурах выше 50° С 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.*) приспособились жить и расти в кислых средах ($pH=1,5\div 3$) 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 каждого типа наблюдается при некоторой оптимальной концентрации питательных веществ и значениях pH среды. Как и для всех других микроорганизмов, 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 ионов тяжелых металлов в растворах. Однако выносливость 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 Cu и Zn до 20 г/л.

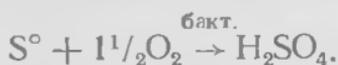
Механизм действия бактерий при выщелачивании

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.

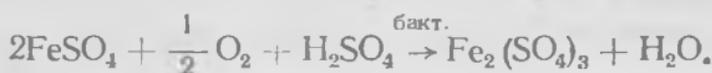
Ферменты большей частью представляют собой высокомолекулярные белки. Они отличаются высокой специфичностью, катализируя образование или разрыв одной или нескольких химических связей определенного типа.

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. Участие 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 сульфидами 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.*

Организация бактериального выщелачивания

Представление о бактериальном подземном выщелачивании дает рис. 71, где дана схема установки выщелачивания меди на Дегтярском руднике. Для

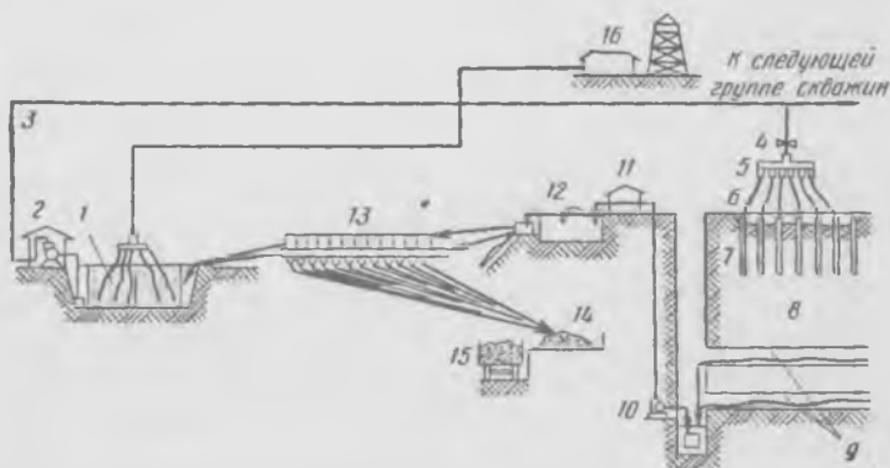


Рис. 71. Схема опытно-промышленной установки бактериального подземного выщелачивания на Дегтярском руднике [33]:

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 обогатенных растворов на цементацию; 11 — лимниграфическая будка; 12 — отстойник растворов; 13 — цементационная ванна или желоба; 14 — сушка и складирование меди; 15 — транспортная тележка; 16 — компрессорная станция

организации выщелачивания использованы старые подземные выработки.

Растворы для выщелачивания готовятся в бактериальном регенерационном прудке, куда подается воздух. В прудке с помощью бактерий (*th. fer.*) 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 горизонтам шахты и из накопителя подаются

на цементацию в ванны или желоба. Медь цементируется на железном скрапе. Растворы после цементации возвращают в регенерационный продукт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плаксин И. Н. *Металлургия благородных металлов*. М., Metallurgizdat, 1958. 731 с. с ил.
2. Каковский И. А. и Колманский Ю. Б. — «Изв. АН СССР», ОТН, сер. «Металлургия и топливо», 1959, № 5, с. 97—106; 1960, № 5, с. 207—218.
3. Nabashi F. — «Trans. Amer. Min. Met. Soc. AIME», 1966, v. 235, p. 236—239.
4. Thompson P. F. — «Trans. Electrochem. Soc.», 1947, v. 91, p. 41—47.
5. Burkin A. R. *The chemistry of Hydrometallurgical processes*, London, 1966. 150 p.
6. Li B. C., Graydon W. F. — «J. Amer. chem. Soc.», 1955, v. 77, p. 6136.
7. Зарецкий Е., Акимов Г. — ЖГХ, 1938, т. II, с. 1161.
8. Halpern J. — «J. Electrochem. Soc.», 1953, v. 100, p. 421.
9. Sircar S. E., Wiles D. R. — «J. Electrochem. Soc.», 1960, v. 107, p. 164.
10. Nabashi F. — «Ber. Bunsengesellschaft. Phys. Chem.», 1963, Bd. 67, s. 402.
11. Кузнецов С. И., Деревянкин В. А. *Физическая химия производства глинозема по способу Байера*. М., Metallurgizdat, 1964. 362 с. с ил.
12. Ляпунов А. Н. — «Труды ВАМИ». Сб. № 47. М., Metallurgizdat, 1961, с. 23—24.
13. Пазухин В. А. — «Металлургия цветных металлов». М., Metallurgizdat, 1952 (МИЦМиЗ. Сб. № 22), с. 157—183.
14. Wadsworth M. E., Wadia D. R. — «Trans. AIME», 1955, v. 203, p. 755—759.
15. Зеликман А. Н. Молибден. М., «Металлургия», 1970. 440 с. с ил.
16. Зеликман А. Н., Буровой И. А., Никитина Л. С. — «Гидрометаллургические и хлорные процессы в производстве редких металлов». «Металлургия», 1972 (МИСиС. Сб. № 75), с. 15—21.
17. Nabashi F. *Principles of Extractive Metallurgy vol. 2. «Hydrometallurgy»*. Gordon and Breach, New-York, 1970, 457 p. w. il. [Хабаша Ф. Основы прикладной металлургии. Ч. 2. Гидрометаллургия. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1975. 380 с. с ил.].
18. Peters E., Halpern J. — «Trans. Canad. Inst. Min. Met.», 1953, v. 56, p. 355.
19. Мак-Клейн Л., Баллвинкель Е., Хиггинс Дж. — В кн.: Труды 1-й Женевской конференции. Т. 8. М., «Металлургия», 1958, с. 38.
20. Башилов И. Я. — В кн.: Введение в технологию редких элементов. М., Госхимтехиздат, 1932, с. 128—131.
21. Масленицкий И. Н. — «Цветные металлы», 1939, № 4—5, с. 140—144.

22. Беликов В. В., Масленицкий И. Н. — «Обогащение руд», 1965, № 10(4), с. 20—24.
23. Автоклавные процессы в цветной металлургии. М., «Металлургия», 1969. 349 с. с ил. Авт.: И. Н. Масленицкий, В. В. Долово-Добровольский, Г. Н. Доброхотов, С. И. Соболев и др.
24. McQuay D. R., Halpern J. — «Trans. AIME», 1958, v. 212, p. 301—309.
25. Сулливан Дж. Д. — В кн.: Металлургия меди. ОНТИ. М.—Л., 1937, с. 338—365.
26. Соболев С. И., Горячкин В. И., Нелень И. М. и др. — «Металлургия цветных металлов». М., «Металлургия», 1969 (Гинцветмет. Сб. № 29), с. 137—146.
27. Доброхотов Г. Н., Майорова Е. В. — ЖПХ, 1963, т. 35, № 8, с. 1702—1709.
28. Dresher W. H., Wadsworth M. S., Fessel W. M. — «Journ. of Metals», 1956, v. 8, № 6, p. 794—800.
29. Иорданов Хр., Зеликман А. Н. — «Химия и индустрия» (Болг.), 1961, № 6, с. 171—174.
30. Иорданов Хр. — «Минное дело и металлургия» (Болг.), 1962, № 1, с. 38—40.
31. Иорданов Хр. — «Техника» (Болг.), 1962, № 2, с. 68—69.
32. Прокопчик А. Ю. — «Труды АН Латв. ССР», сер. Б, 1964, № 3, с. 31—48.
33. Каравайко Г. И., Кузнецов С. И., Голомзин А. И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. М., «Наука», 1972. 245 с. с ил.
34. Калбин А. И. Добыча полезных ископаемых подземным выщелачиванием. М., Атомиздат, 1969. 375 с. с ил.

ИОНООБМЕННЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Глава VI ОСНОВЫ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

§ 1. Общие сведения

Ионообменные процессы основаны на способности некоторых твердых веществ, называемых ионитами, при контакте их с растворами поглощать ионы из раствора в обмен на ионы того же знака, входящие в состав ионита.

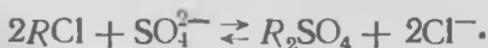
Иониты представляют собой трехмерные полимерные или кристаллические сетки, несущие ионогенные группы. Ионогенные группы состоят из фиксированных ионов, прочно связанных с сеткой и способных к обмену противоионов, заряд которых противоположен по знаку заряду фиксированных ионов. Иногда для простоты изображения взаимодействия раствора с ионитом трехмерную сетку вместе с фиксированными ионами называют каркасом или матрицей и представляют ионит состоящим из каркаса и противоионов.

По знаку заряда обменивающихся ионов различают катиониты и аниониты. Существуют также амфотерные иониты — амфолиты, способные одновременно осуществлять и катионный и анионный обмен.

Если обозначить через 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 — глаукониты. 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 (синтезированы впервые в 1935 г. Б. А. Адамсом и Г. Л. 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]:

1. Для селективного извлечения металла из бедного раствора и получения более концентрированного раствора извлекаемого металла (например, извлечение урана из растворов выщелачивания урановой руды, золота из основных 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 высокочистой и умягченной воды.

4. Очистки от примесей различных производственных растворов и обезвреживания сточных вод.

§ 2. Понятие о составе и синтезе ионообменных смол [2—5]

Синтетические ионообменные смолы имеют строение, сходное с пластмассами, однако введением ионо-

генных 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^- , $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, AsO_3^{2-} и др., у анионитов — $-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$, $\equiv\text{NH}^+$, $\equiv\text{N}^+$.

Как уже указывалось, фиксированный ион связан с противоионом и образует с ним ионогенную группу, которую также часто называют активной или функциональной группой.

Активными группами являются $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{AsO}_3\text{Na}_2$, $-\text{NH}_3\text{Cl}$, $\equiv\text{NOH}$ и др.

От степени диссоциации активных групп зависит способность смолы к ионному обмену. Так, активная группа $-\text{SO}_3\text{H}$ полностью диссоциирована, поэтому ионный обмен возможен в широком интервале pH. Напротив, группа $-\text{COOH}$ даже в слабокислых средах мало диссоциирована. Соответственно этому различают сильнокислотные катиониты (активные группы $-\text{SO}_3\text{H}$ или $-\text{PO}_3\text{H}_2$) и слабокислотные катиониты (активные группы $-\text{COOH}$). Аналогично этому различают сильноосновные и слабоосновные аниониты.

Сильноосновные аниониты содержат в качестве активных групп хорошо диссоциирующие четвертичные аммониевые основания $\equiv\text{NOH}$ или пиридиновые основания. Подобные смолы способны к обмену анионов не только в кислых, но и щелочных средах.

Слабоосновные аниониты содержат первичные, вторичные и третичные аминогруппы, которые являются слабыми основаниями и диссоциируют лишь при pH ниже 7.

Смолы могут быть полуфункциональными, т. е. содержать одновременно разные активные группы. При этом катиониты содержат функциональные группы различной кислотности, аниониты — группы различной основности, а амфолиты содержат как кислотные, так и основные функциональные группы.

С целью повышения избирательности смол по отношению к ионам металлов в их структуру вводят иногда дополнительные группы, способные образовать с сорби-

руемыми понами внутрикомплексные соединения. Такие смолы называют комплексообразующими или хелатообразующими. Так, например, в результате введения в структуру смолы глиоксима получен катионит, селективно сорбирующий никель¹, введение в смолу остатка δ -оксихинолина сообщает смоле избирательность в отношении сорбции ионов кобальта.

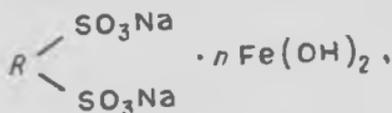
Следует отметить, что иониты обычного типа проявляют способность к комплексообразованию. Например, иониты, содержащие ионогенные группы — $\text{PO}(\text{OH})_2$, при взаимодействии с ионами Th^{4+} , UO_2^{2+} , Fe^{3+} образуют хелатные соединений типа



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 лишь в последние годы, составляют электроноинообменники (ЭИ). Они отличаются наряду с ионообменными окислительно-восстановительными свойствами. Различают две группы ЭИ: с восстановительными (ЭИ^0) и окислительными (ЭИ^+) свойствами.

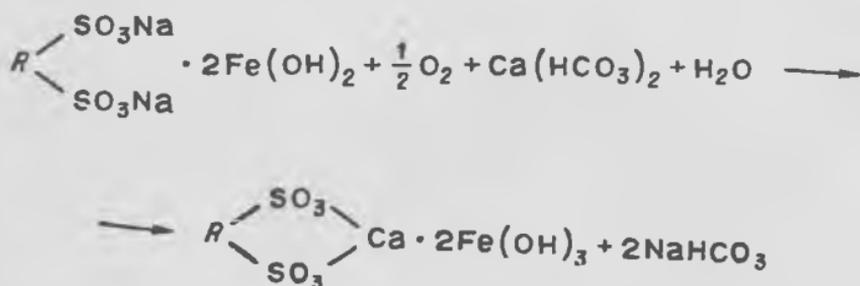
В состав ЭИ^0 вводят тонкодиспергированные металлы (например, Cu^0) или гидроксиды металлов (например, $\text{Fe}(\text{OH})_2$). В состав ЭИ^+ в качестве окислителя вводят гидроокиси высшей степени окисления ($\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Структуру железогидроокисного ЭИ^0 в натриевой форме можно представить в следующем виде:



где R — каркас смолы.

¹ Диметилглиоксим — распространенный реагент для осаждения никеля, образует с ним внутрикомплексное соединение.

Гидрозакаись железа соединена с молекулами сульфокатионита не химической, а сорбционной связью. С помощью такой смолы можно одновременно осуществлять обескислороживание и умягчение воды по схеме [4]:



В гидрометаллургии электроионообменники могут быть использованы для окисления ионов в растворах с одновременной их сорбцией, восстановления металлов из весьма разбавленных растворов с их сорбцией 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 углеводородных цепей молекул¹.

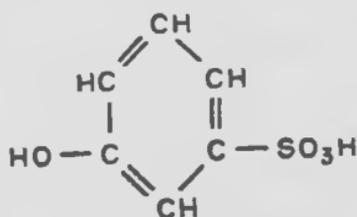
Имеются значительные различия в синтезе ионообменных смол в зависимости от способа введения в состав смолы ионогенных групп.

Чаще всего синтез производят:

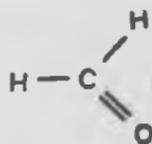
- 1) полимеризацией или поликонденсацией мономеров, содержащих ионогенные группы;
- 2) присоединением ионогенных групп к отдельным звеньям ранее синтезированного полимера;
- 3) присоединением ионогенных групп к звеньям синтетического линейного полимера с превращением его в сетчатый полимер.

¹ Полимеризация — процесс синтеза высокомолекулярных соединений из мономеров, не сопровождающийся выделением низкомолекулярных компонентов (изменением массы). Поликонденсация — синтез высокомолекулярного соединения из мономерных молекул — сопровождается выделением низкомолекулярных соединений (например, воды).

К смолам поликонденсационного типа, получаемым первым способом, относятся фенолформальдегидные катионитовые смолы. Исходными соединениями для их синтеза служат:



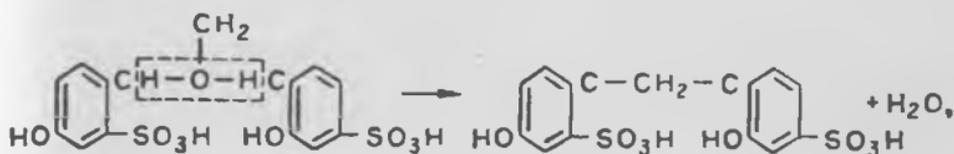
Сульфифенол



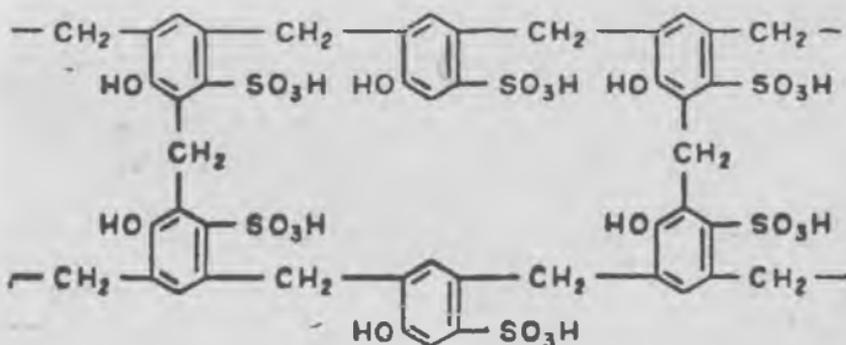
Формальдегид

В результате поликонденсации первоначально образуются цепи молекул, а затем цепи «сшиваются» метиленовыми мостиками:

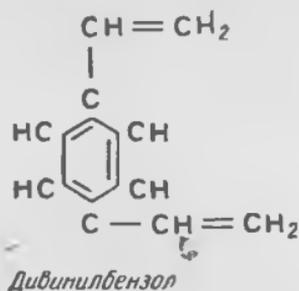
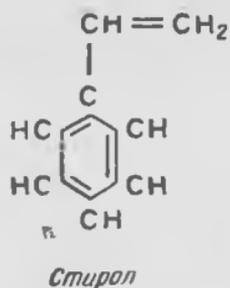
1) образование цепей:



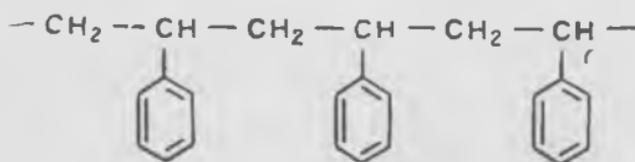
2) сшивка цепей



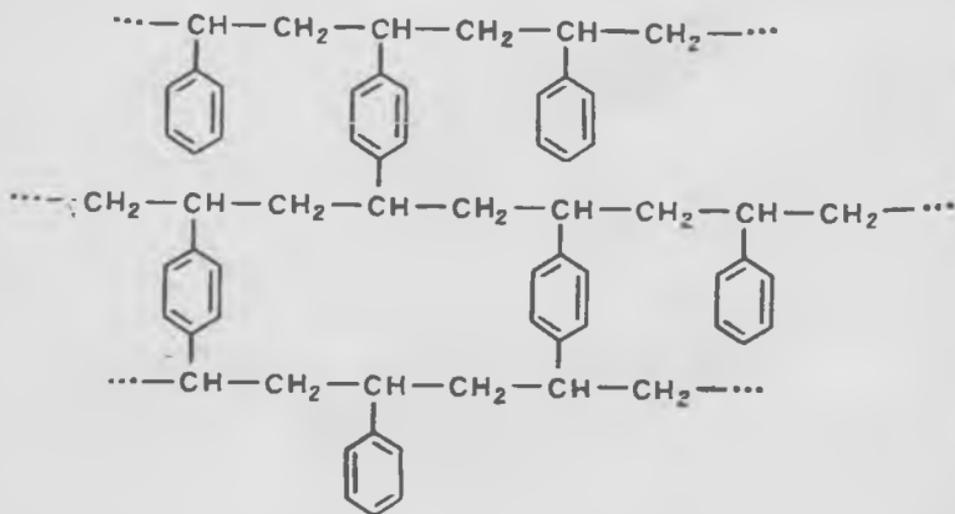
Широко распространенные ионообменные смолы полимеризационного типа на основе стирола и дивинилбензола получают способом сульфирования синтезированного полимера.



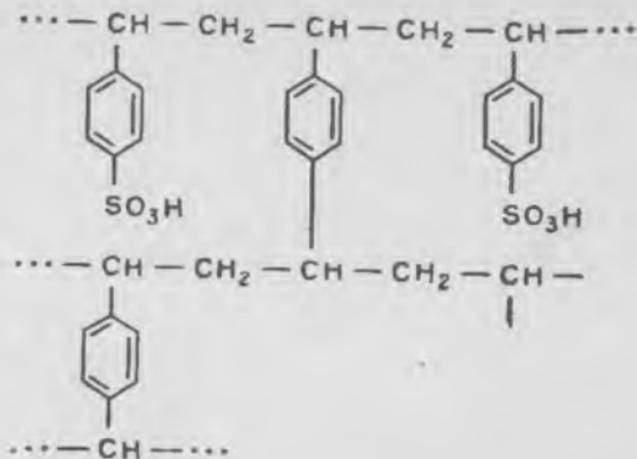
В результате полимеризации стирола образуются цепи полистирола:



При связывании цепей поперечными связями с помощью дивинилбензола образуется нерастворимый сополимер — сшитый полистирол:

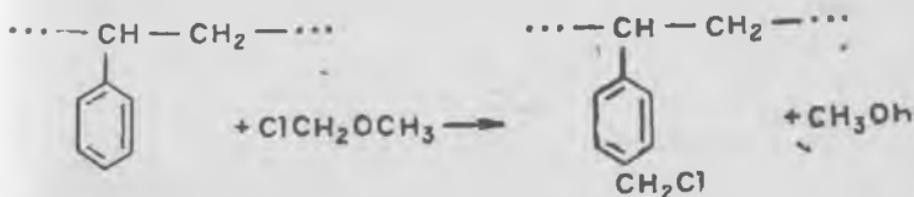


Гранулы сополимера обрабатывают концентрированной серной кислотой (сульфируют), при этом образуются сульфокислоты — катиониты с ионогенной сульфогруппой — SO_3H :



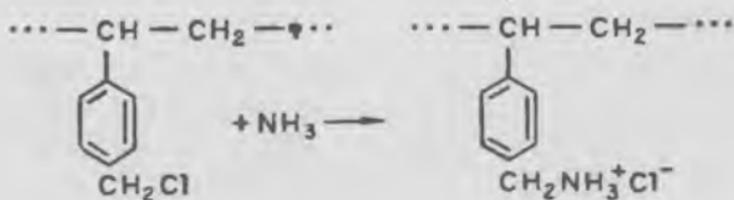
При обработке того же сшитого полистирола, сочетающей хлорметилирование с последующим воздействием либо аммиака, либо первичных или вторичных аминов, получают слабоосновные аниониты с первичными, вторичными или третичными аминогруппами. При действии на продукт хлорметилирования третичных аминов получают сильноосновной анионит с группами четвертичного аммониевого основания.

Реакция хлорметилирования идет при обработке гранул сшитого полистирола хлорметиловым эфиром в присутствии хлористого водорода и катализатора ZnCl_2 или AlCl_3 :

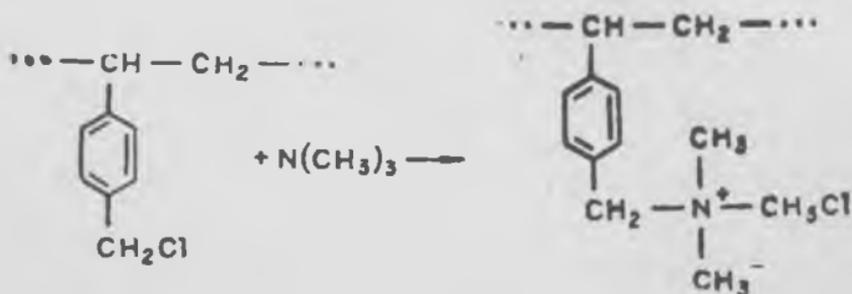


Для упрощения написания реакции здесь и далее указано одно звено сшитого полистирола.

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 диметилэтанамин. Взаимодействие с триметиламином происходит по реакции



Регулируя количество дивинилбензола (поперечной связи) 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 ячейки, не поглощаются смолой).

Синтез амфолитов, содержащих одновременно сильнокислотные и сильноосновные группы, осуществляется сополимеризацией стирола, винилхлорида и дивинилбензола с последующим введением групп четвертичного аммониевого основания и сульфогрупп. Эти смолы, способные к обмену анионов и катионов, применяют, например, для очистки растворов сильных электролитов от катионов и анионов.

§ 3. Основные характеристики ионообменных смол [2, 6]

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, т. е. поглощают определенное количество 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 (можно считать, что внутри пор ионита имеется концентрированный раствор электролита, способный разбавляться). Набухание характеризуется коэффициентом набухания, равным отношению удельного объема набухшей 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, которая может быть определена либо в статических, либо в динамических условиях. При сорбции в статических условиях навеска смолы перемещивается с раствором определенного объема, содержащего большой избыток сорбируемого иона. При сорбции в динамических условиях раствор пропускается (фильтруется) через слой смолы, находящейся в колонке. 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 (СОЕ) — емкость смолы при достижении равновесия в статических условиях с раствором определенного объема и состава при определенном рН раствора. Таким образом, статическая емкость — непостоянная величина. Динамическая (рабочая) обменная емкость (ДОЕ) — количество ионов, поглощенных смолой при фильтра-

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ТИПИЧНЫХ ИОНИТОВ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Тип ионита	Марка ионита	Активные группы	Насыпная масса воздушно- сухой смолы		ПОВ. мг-экв/г, по 1-н. растворам		Набухае- мость в воде, %	Термо- стойкость, °С
			NaOH ^{*2} , HCl	NaCl ^{*1} , NaCl ^{*2}				
Катиониты Сульфифенолформаль- дегидные	КУ-1	—SO ₃ H; —OH	0,7—0,75	4,5—5,1 3,0	1,6—2,8	60—100	До 80	
	КУ-5		0,55—0,6					
Сульфосополистирольные	КУ-2	—SO ₃ H	0,7—0,75	4,9—5,1 2,8—3,0	2,8—4,7	20—150	120—140	
	СБС		0,75					
Карбоксилсодержащие на основе метилового эфира акриловой кисло- ты и дивинилбензола	КБ-2	—COOH	0,7	10—11	—	До 300	150—180	
	КБ-4		0,5—0,6					
Аниониты Меламинформальдегид- ный Полиэтилено-полиамино- эпихлоргидразиновый	АН-1	=NH, N	0,7—0,9	4,2*3	—	20—40	60—80	
	ЭДЭ-10П	=NH, N, —N+(R ₃)	0,6—0,7	~9,0	1,5—2,0	40—80	60—90	
Стирол-дивинилбензоло- вые	АВ-17	—N+(CH ₃) ₃ N	0,74	4,3	—	20—100	60—70	
	АВ-18		0,7	4,0	—	—	—	

*¹ По Na⁺ для катионитов; *² По Cl⁻ — для анионитов. *³ По 0,1-н. HCl.

ции раствора через слой ее до проскока сорбируемого иона.

Рабочая емкость определяется по выходной кривой (рис. 72). Она также не является постоянной величиной — зависит от скорости пропускания раствора через смолу, рН раствора, величины зерен смолы, состава раствора. Площадь, ограниченная выходной кривой и осями координат (S_1+S_2), отвечает полной динамической



Рис. 72 Выходная кривая сорбции

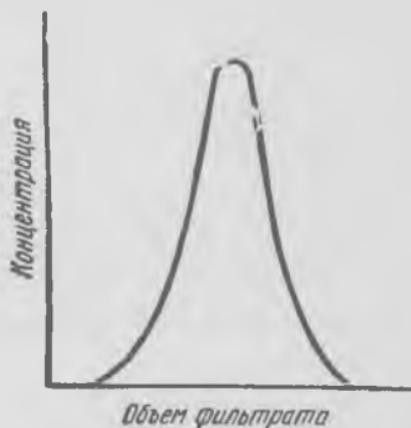


Рис. 73 Выходная кривая элюирования

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 колонке) выходная кривая элюирования имеет вид, показанный на рис. 73. В результате элюирования поглощенных ионов в случае, 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 Мо (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.

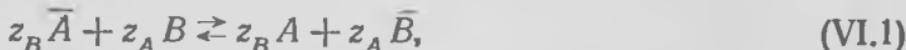
Катиониты и аниониты обычно первоначально «заряжают» (насыщают) противоионами определенного знака. Поэтому принято говорить о катионитах в H^+ , NH_4^+ , Na^+ и т. д. форме; об анионитах в SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- форме.

Некоторые свойства типичных ионитов отечественного производства приведены в табл. 7.

§ 4. Равновесие ионного обмена [6—8]

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



где z_A и z_B — заряды ионов A и B , фаза ионита отмечена чертой.

Для реакции (VI.1) по закону действующих масс термодинамическая константа равновесия равна

$$K'_{B/A} = \frac{a_A^{z_B} \bar{a}_B^{-z_A}}{\bar{a}_A^{-z_B} a_B^{z_A}}, \quad (\text{VI.2})$$

где \bar{a}_A , \bar{a}_B и a_A , a_B — активности ионов в смоле и в растворе.

Термодинамическая константа используется при теоретическом обсуждении ионообменного равновесия. На практике вследствие отсутствия данных о коэффициентах активности в фазе смолы применяют кажущуюся (концентрационную) константу равновесия¹

$$K_{B/A} = \frac{\bar{m}_A^{z_B} \bar{m}_B^{-z_A}}{\bar{m}_A^{-z_B} \bar{m}_B^{z_A}}, \quad (\text{VI.3})$$

где \bar{m}_A , \bar{m}_B , m_A и m_B — моляльные концентрации в смоле и растворе.

Иногда содержание ионов в растворе выражают в молярных концентрациях (C_A и C_B), а в смоле — в атомных долях N_A и N_B .

¹ В литературе эту величину называют иногда коэффициентом равновесия [6].

В этом случае

$$K_{B/A}^m = \frac{C_A^{z_B} N_B^{z_A}}{N_A^{z_B} C_B^{z_A}}. \quad (\text{VI.4})$$

При обмене ионов с одинаковой величиной зарядов константа обмена K — безразмерная величина и не зависит от единиц измерения концентраций в водной фазе и в ионите. Однако при обмене противоионов с различными зарядами численное значение K 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

$$K_{B/A}^m = \frac{\bar{m}_B^{-z_A} a_A^{z_B}}{a_B^{z_A} \bar{m}_A^{-z_B}} = K_{B/A} \frac{\gamma_A^{z_B}}{\gamma_B^{z_A}}, \quad (\text{VI.5})$$

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 разделения $T_{B/A}$ или коэффициент селективности.

Коэффициент распределения равен отношению концентраций обмениваемого иона в смоле и растворе:

$$D_A = \frac{\bar{m}_A}{m_A} = \frac{\bar{C}_A}{C_A} = \frac{\bar{N}_A}{N_A}. \quad (\text{VI.6})$$

Коэффициент разделения равен отношению коэффициентов распределения обмениваемых ионов:

$$\begin{aligned} T_{B/A} &= \frac{D_B}{D_A} = \left(\frac{\bar{m}_B}{m_B} \right) \left(\frac{m_A}{m_A} \right) = \left(\frac{\bar{C}_B}{C_B} \right) \left(\frac{C_A}{C_A} \right) = \\ &= \left(\frac{\bar{N}_B}{N_B} \right) \left(\frac{N_A}{N_A} \right). \end{aligned} \quad (\text{VI.7})$$

Коэффициент разделения — удобная количественная характеристика способности ионита к разделению противоположно ионов A и B , т. е. его селективности.

При равных зарядах обмениваемых ионов ($z_A = z_B$) кажущаяся константа равновесия и коэффициент разделения равны между собой ($K_{B/A} = T_{B/A}$). Однако при $z_A \neq z_B$ они могут существенно отличаться. Так, для ионита с высокой емкостью, находящегося в равновесии с разбавленным раствором ($m \ll \bar{m}$) в случае, когда $z_A < z_B$, величина $T_{B/A} > K_{B/A}$, тогда как при $z_A > z_B$ $T_{B/A} < K_{B/A}$.

Изотермы ионного обмена

Изотермы ионного обмена представляют графическое изображение ионообменного равновесия. Изотерма выражает зависимость между эквивалентной долей противоиона A в ионите (\bar{n}_A) и эквивалентной долей его в растворе (n_A) при установлении равновесия обмена между ионами $A + \bar{B} \rightleftharpoons B + \bar{A}$ (рис. 74):

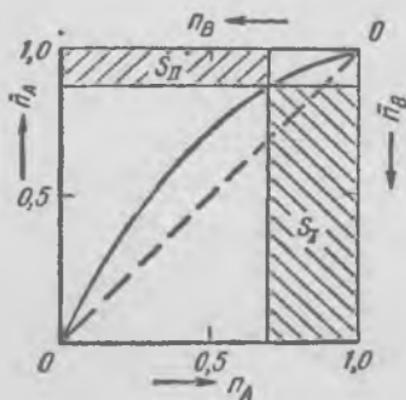


Рис. 74. Изотерма ионного обмена

$$n_A = \frac{z_A m_A}{z_A m_A + z_B m_B};$$

$$\bar{n}_A = \frac{z_A \bar{m}_A}{z_A \bar{m}_A + z_B \bar{m}_B} \quad (\text{VI.8})$$

Следовательно, произведения $z_A m_A$, $z_B m_B$, $z_A \bar{m}_A$ и $z_B \bar{m}_B$ равны числу эквивалентов в единице массы растворителя или ионита.

При отсутствии избирательного поглощения одного из обмениваемых ионов соотношение концентраций ионов A и B в ионите и растворе одинаково. В этом случае изотерма изображается прямой с наклоном 45° (пунктирная линия на рис. 74). При избирательном поглощении ионов A изотерма проходит выше диагонали квадрата, при избирательном поглощении ионов B — ниже диагонали. Таким образом, селективность ионита обуславливает нелинейность изотермы ионного обмена. Коэффици-

ент разделения TA/B численно равен отношению площадей прямоугольников под и над изотермой, соприкасающихся с ней в точке, отвечающей заданному составу (рис. 74), $s_I = n_B \bar{n}_A$; $s_{II} = \bar{n}_B n_A$:

$$T_{A/B} = \frac{s_I}{s_{II}} = \frac{\left(\frac{\bar{n}_A}{\bar{n}_B}\right)}{\left(\frac{n_A}{n_B}\right)}$$

На рис. 75 приведены экспериментальные изотермы обмена различных ионов в фенолформальдегидной смоле в NH_4^+ -форме. Резко выражена селективность обмена для ионов Th^{4+} , Al^{3+} , Tl^+ , несколько меньшая для ионов Ag^+ , Rb^+ и Cs^+ . Изотерма для ионов K^+ близка к линейной (отсутствие избирательности). В случае ионов Na^+ и Li^+ изотермы вогнутые, сродство ионита к этим ионам меньше, чем к ионам NH_4^+ .

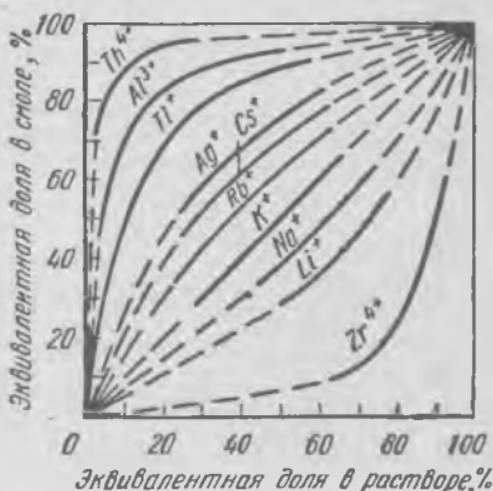


Рис. 75. Изотермы обмена на фенолсульфокислотном катионите между ионами NH_4^+ и ионами ряда металлов

§ 5. Ионный обмен как мембранное равновесие

Ионит, погруженный в раствор электролита, первоначально содержит ионогенные группы, состоящие из фиксированных ионов и противоионов A , заряд которых нейтрализует заряд фиксированных ионов (рис. 76). В растворе присутствуют противоионы B и коионы — ионы противоположного знака заряда. Ионный обмен сводится к диффузии ионов B в ионит и ионов A в раствор. Рассмотрим, воздействием каких сил определяется диффузия ионов в системе зерно ионита — раствор электролита.

Противоионы A находятся в ионите в высокой концентрации ($\sim 5-7$ -н.) и поэтому стремятся диффундировать в раствор. Но это нарушает электронейтральность сис-

темы, ионит заряжается и электростатическое притяжение фиксированных ионов препятствует диффузионному потоку противоионов A (катиониты становятся отрицательно заряженными по отношению к раствору; аниониты приобретают положительный заряд).

Одновременно противоионы B из раствора диффундируют внутрь ионита, понижая заряд и тем самым давая

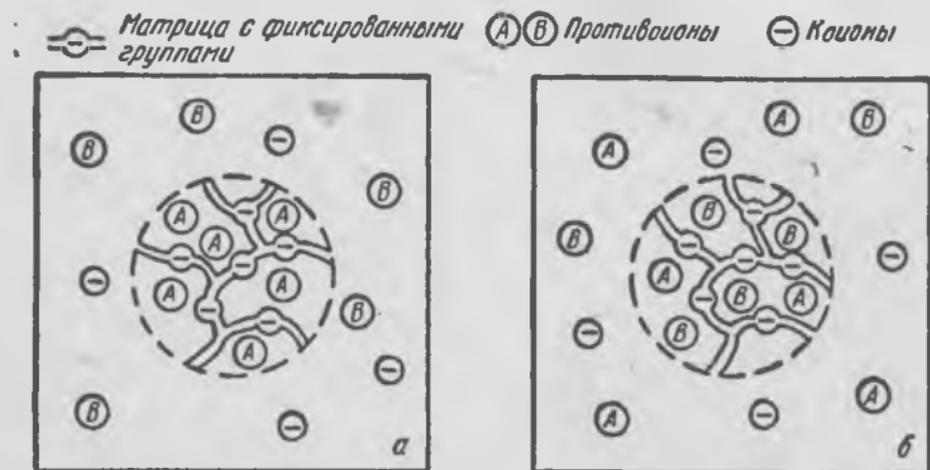


Рис. 76. Схематическое изображение процесса обмена ионов:

a — ионит до обмена; b — после установления равновесия

возможность дополнительному количеству противоионов A из ионита перейти в раствор. Ионы противоположного противоионам знака заряда, так называемые коионы, находящиеся в растворе, отталкиваются заряженным ионитом и могут проникать в смолу лишь в сопровождении компенсирующих их заряд противоионов.

Таким образом, на ионы в системе ионит — раствор действуют, с одной стороны, градиент концентраций, вызывающий диффузию, а с другой стороны — электростатические силы, противодействующие диффузии ионов. В результате на границе фаз (поверхность зерна ионита — раствор) устанавливается равновесие, при котором для каждого подвижного иона воздействие электрического поля уравнивается диффузионным потоком, причем потоки ионов A и B взаимосвязаны.

Это равновесие можно представить как равновесие систем с двумя ионными растворами, разделенными мембраной (поверхностью зерна), непроницаемой для

одного вида ионов — фиксированных ионов. Разность потенциалов, возникающую на границе фаз, называют доннановским потенциалом по имени Доннана, впервые изучившего равновесие растворов разделенных полупроницаемой мембраной.

Соответственно равновесие между сильным электролитом и ионитом, обусловленное соотношением градиента концентраций и разностью электрических потенциалов обеих фаз, называют доннановским равновесием.

Доннановский потенциал, уравнивающий стремление противоионов к диффузии, имеет тем большую величину, чем больше разность концентраций противоионов в ионите и растворе, т. е. абсолютная величина потенциала растет с уменьшением концентрации раствора и увеличением молярной концентрации фиксированных ионов.

Величина доннановского потенциала определяется уравнением

$$E_D = \bar{\varphi} - \varphi = \frac{1}{z_i F} \left(RT \ln \frac{a_i}{\bar{a}_i} - \pi V_i \right), \quad (\text{VI.9})$$

где $(\bar{\varphi} - \varphi)$ — разность электрических потенциалов соответственно в фазе ионита и в фазе раствора;

z_i — валентность иона;

F — число Фарадея;

R — газовая постоянная;

T — абсолютная температура;

a_i и \bar{a}_i — активности ионов в фазе раствора и ионита соответственно;

π — давление набухания;

V_i — парциальный молярный объем иона.

Так как произведение πV_i — относительно малая величина, ею можно пренебречь, в этом случае выражение доннановского потенциала упрощается:

$$E_D = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{\bar{a}_i}. \quad (\text{VI.10})$$

Из сказанного выше следует, что возникновение потенциала Доннана на границе ионит — электролит обуславливает исключение коионов из фазы ионита. На

этом основано применение ионитовых мембран в электро-диализе: катионитовые мембраны не пропускают анионы, анионитовые не пропускают катионы.

§ 6. Селективность ионного обмена

Ряды сродства

На основании экспериментальных данных о коэффициентах избирательности $T_{B/A}$ составлены для разбавленных растворов ряды сродства ионов или шкалы селективности смол различного типа [7].

Сродство сульфокатионитов (сильнокислотных смол) к ионам возрастает с увеличением их заряда:



Для сульфокатионитов одного заряда сродство возрастает в рядах



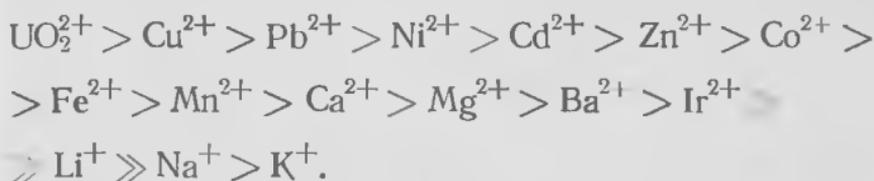
Расположение ионов одинакового заряда по обменному сродству к сульфокатиониту в разбавленных растворах примерно соответствует изменению теплот гидратации ионов. Так, для однозарядных катионов сродство повышается с уменьшением теплоты гидратации (теплоты гидратации Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ равны соответственно 127, 101, 81, 75, 67, ккал/г-ион).

В случае карбоксильных (слабокислотных) катионитов, а также смол с амидоацетатными и фосфатными активными группами наблюдаются существенные отличия рядов сродства катионов в сравнении с рядами для сульфосмол. Например, для карбоксильной смолы ряд обратный:



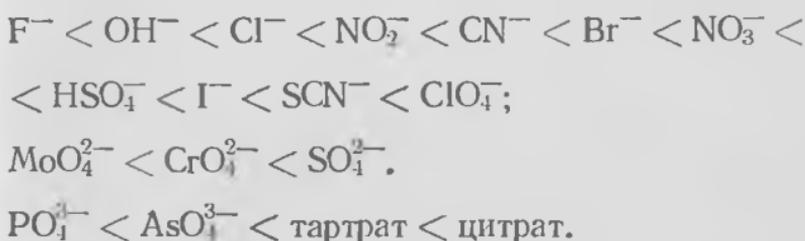
Причины обратимости ряда для карбоксильной смолы будут рассмотрены ниже.

Для амидоацетатной смолы существует следующая шкала селективности:



Особенности данного ряда отчасти объясняются реакциями образования комплексов между некоторыми катионами и фиксированными ионами смол.

Для сильноосновных анионитов с четвертичными аммониевыми группами установлены следующие ряды сортировки:



В случае слабоосновных смол с вторичными и третичными аминогруппами ряды сортировки совпадают с приведенными выше, отличие лишь в положении иона OH^- , к которому эти смолы имеют высокое сортировочное число, так как амины — слабые основания.

Факторы, обуславливающие селективность [6, 9, 10]

В настоящее время нет теории, которая бы удовлетворительно количественно описывала все явления селективности ионитов в отношении различных ионов. Для объяснения селективности предложено несколько теорий, каждая из которых опирается на одно из свойств ионита. Исходя из представления о фазе ионита, как концентрированном электролите, Р. М. Даймонд и Д. К. Уитней формулируют следующие отличительные особенности концентрированного электролита в фазе смолы в сравнении с внешним разбавленным электролитом [10]:

1. В фазе ионита ионы одного из сортов фиксированы на углеводородной матрице и относительно неподвижны.

Матрица в контакте с водными растворами способна к набуханию, величина которого зависит от количества поперечных связей.

2. В фазе ионита на каждый ион приходится меньше несвязанных («свободных») молекул воды, чем во внешнем растворе, следовательно, ионы в смоле слабей гидратированы. Поэтому электростатическое взаимодействие ионов в фазе смолы сильнее, чем во внешнем растворе.

3. В фазе ионита нарушена структура воды вследствие высокой концентрации фиксированных групп и противоионов, а также наличия углеводородной матрицы. Это сильно влияет на взаимодействие ионов с молекулами воды и молекул воды между собой.

Первое отличие лежит в основе теории Грегора, согласно которой селективность обусловлена изменениями объема смолы, связанными с изменениями давления набухания.

Второе из отличий фазы ионита — более сильное электростатическое взаимодействие между ионами (в сравнении с внешним разбавленным раствором), является основой теории Гарриса и Райса, объясняющих селективность смол образованием ионных пар между противоионами и фиксированными ионами смолы.

Другие ученые исходят из предпосылки, что селективность определяется преимущественно электростатическим силовым полем фиксированных ионов катионообменника.

Р. М. Даймонд и Д. К. Уитней, учитывая все особенности фазы смолы, объясняют селективность как результат конкурентной борьбы за гидратацию двух обменивающихся противоионов. Состояние равновесия определяется ионом, наименее склонным к гидратации.

Наиболее простое качественное обсуждение явлений селективности обмена можно провести, используя модель ионита с эластичной матрицей (модель Грегора). Согласно теории Грегора, обмен ионов на набухающих ионитах сопровождается изменением энергии Гиббса в результате переноса ионов B в ионит (вместе со связанным с ионом B количеством молекул воды, поскольку ион гидратирован) и одновременного переноса иона A в раствор (также вместе с молекулами воды, связанными с ионом). Так как обмениваемые ионы гидратированы в разной степени, в результате ионного обмена объем смо-

лы изменяется, вследствие чего меняется и энергия набухания.

Рассмотрим реакцию обмена однозарядных ионов A и B :



чертой обозначена фаза смолы.

Для этой реакции изменение энергии Гиббса равно

$$\Delta G = -RT \ln K'_{B/A} = -RT \ln \frac{a_A \bar{a}_B}{\bar{a}_A a_B}. \quad (\text{VI.11})$$

По Грегору, изменение энергии Гиббса реакции ионного обмена равно работе сил растяжения матрицы смолы (сшитого полимера). Растягивание полимерных цепей, обусловленное поглощением растворителя, вызывает напряжения в поперечных связях ионита, что приводит к возникновению осмотического давления, препятствующего набуханию. При равновесии ионита с раствором давление в фазе ионита превышает давление во внешней среде на величину π , называемую давлением набухания.

Изменение энергии набухания ΔG_H в первом приближении может быть выражено произведением давления набухания на изменение парциального молярного объема ионов в фазе ионита:

$$\Delta G_H = -\pi (\bar{V}_A - \bar{V}_B). \quad (\text{VI.12})$$

Поскольку по Грегору $\Delta G \approx \Delta G_H$, решая совместно уравнения (VI.11) и (VI.12), получим

$$RT \ln \frac{a_A \bar{a}_B}{\bar{a}_A a_B} = \pi (\bar{V}_A - \bar{V}_B). \quad (\text{VI.13})$$

Выразим активности ионов в растворе и ионите через концентрации и коэффициенты активности, тогда:

$$\ln \frac{\left(\frac{\bar{a}_B}{a_B}\right)}{\left(\frac{\bar{a}_A}{a_A}\right)} = \ln \frac{\left(\frac{\bar{m}_B}{m_B}\right) \left(\frac{\bar{\gamma}_B}{\gamma_B}\right)}{\left(\frac{\bar{m}_A}{m_A}\right) \left(\frac{\bar{\gamma}_A}{\gamma_A}\right)}, \quad (\text{VI.14})$$

где $\bar{\gamma}_A$ и $\bar{\gamma}_B$ — коэффициенты активности ионов в ионите.

Определяемое экспериментально отношение концентраций в ионите и растворе: $(\bar{m}_B/\bar{m}_A) : (m_B/m_A) = T_{B/A}$.
Из уравнения (VI.13) и (VI.14) следует:

$$RT \ln T_{B/A} \cdot \frac{\left(\frac{\bar{\gamma}_B}{\bar{\gamma}_A}\right)}{\left(\frac{\gamma_B}{\gamma_A}\right)} = \pi (\bar{V}_A - \bar{V}_B). \quad (\text{VI.15})$$

Таким образом:

$$\lg T_{B/A} = 0,43 \frac{\pi}{RT} (\bar{V}_A - \bar{V}_B) - \lg \left(\frac{\bar{\gamma}_B}{\bar{\gamma}_A}\right) + \lg \left(\frac{\gamma_B}{\gamma_A}\right). \quad (\text{VI.16})$$

Анализ уравнения (VI.16) позволяет качественно оценить влияние ряда факторов на избирательность ионитовой смолы [9]. Если $\bar{V}_A > \bar{V}_B$, то $T_{B/A} > 1$, и наоборот. Следовательно, чем меньше размер гидратированного иона, тем прочней он удерживается ионитом. Это положение находится в соответствии с рядом сродства $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Cs}$ для сульфакатионита. В этом ряду размер гидратированных ионов уменьшается от Li к Cs.

Если $\bar{V}_A > \bar{V}_B$, то с ростом концентрации ионов B в фазе ионита (\bar{n}_B) ионит сжимается, поэтому уменьшается величина π . Если это не компенсируется изменением разности объемов $\bar{V}_A - \bar{V}_B$, то коэффициент селективности $T_{B/A}$ должен уменьшаться. Из этого вытекает известный факт уменьшения сродства ионита к иону по мере увеличения его концентрации в фазе ионита.

Увеличение давления набухания ионита, т. е. повышение степени сшивки (например, содержания дивинилбензола в смоле), должно повышать избирательность поглощения иона. Это согласуется с экспериментом.

Для ионов, мало отличающихся по объему в гидратированном состоянии, на избирательность наиболее существенно должен влиять второй член уравнения (VI.16) — $\ln \frac{\bar{\gamma}_B}{\bar{\gamma}_A}$, так как третьим членом в разбавленных

растворах можно пренебречь ($\gamma_B = \gamma_A = 1$). Значения коэффициентов активности для фазы смолы обычно неизвестны, методы их определения не разработаны. Можно, однако, для некоторых случаев качественно оценить роль отношения $\left(\frac{\bar{\gamma}_B}{\bar{\gamma}_A}\right)$. Например, для слабокислотного

катионита, насыщенного катионом металла (Me^{n+}), присутствие во внешнем растворе ионов водорода приводит к вытеснению ими катионов металла, так как активность ионов H^+ в фазе смолы очень низкая (слабая диссоциация смолы в H^+ -форме). Следовательно,

$$\left(\frac{\bar{\gamma}_B}{\bar{\gamma}_A}\right) \ll 1 \text{ (порядка } 10^{-2} - 10^{-3} \text{ и ниже)} \text{ и } -\lg \frac{\bar{\gamma}_B}{\bar{\gamma}_A} \ll 1,$$

что ведет к увеличению $\lg T_{B/A}$ — к десорбции металла со смолы. Этим объясняется влияние рН при обмене на слабокислых ионитах.

Из уравнения (VI.16) следует, что повышение температуры приводит к снижению избирательности (для систем с равными зарядами ионов). Это обусловлено также и тем, что с увеличением температуры уменьшается разница в объемах гидратированных ионов ($\bar{V}_A - \bar{V}_B$).

Известно, что селективность обмена ионов растет с увеличением заряда иона. Это явление преимущественного поглощения ионитом многозарядных ионов называют электроселективностью.

Рассмотрим случай обмена ν -валентного иона B на однозарядный по реакции



По закону действующих масс

$$K'_{B/A} = \frac{m_A^\nu \bar{m}_B \bar{\gamma}_A^\nu \bar{\gamma}_B}{\bar{m}_A^\nu m_B \bar{\gamma}_A^\nu \gamma_B}, \quad (\text{VI.18})$$

где m_A и m_B , \bar{m}_A и \bar{m}_B — концентрации в растворе и фазе ионита, г-экв.

Поскольку концентрационная константа определяется выражением

$$K_{B/A} = \frac{m_A^\nu \bar{m}_B}{\bar{m}_A^\nu m_B}, \quad (\text{VI.19})$$

то, преобразуя уравнение (VI.18), получим

$$K'_{B/A} = K_{B/A} \left(\frac{\bar{\gamma}_B}{\bar{\gamma}_A^{\nu}} \right) / \left(\frac{\gamma_B}{\gamma_A^{\nu}} \right). \quad (\text{VI.20})$$

По уравнению Грегора в случае обмена разнозарядных ионов

$$RT \ln K'_{B/A} = \pi \left(\bar{V}_A - \frac{\bar{V}_B}{\nu} \right). \quad (\text{VI.21})$$

Коэффициент ν в уравнение (VI.21) вводится в связи с тем, что для компенсации одного и того же заряда фиксированных ионов потребуется ионов B в ν раз меньше, чем однозарядных ионов. Логарифмируя уравнение (VI.20) и решая его совместно с уравнением (VI.21), получим

$$\ln K'_{B/A} = \frac{\pi}{RT} \left(\bar{V}_A - \frac{\bar{V}_B}{\nu} \right) - \ln \left(\frac{\bar{\gamma}_B}{\bar{\gamma}_A^{\nu}} \right) + \ln \left(\frac{\gamma_B}{\gamma_A^{\nu}} \right). \quad (\text{VI.22})$$

С целью выявления закономерности электроселективности ионного обмена рассмотрим гипотетический случай системы, в которой можно пренебречь влиянием набухания $\left(\pi \left(\bar{V}_A - \frac{\bar{V}_B}{\nu} \right) \ll RT \right)$, и вследствие отсутствия сил специфического взаимодействия можно принять $\bar{\gamma}_B/\bar{\gamma}_A = 1$ и $\gamma_B/\gamma_A = 1$. При этом правая часть уравнения (VI.22) исчезает и концентрационная константа $K_{B/A}$ становится равной единице.

Для анализа рассматриваемого случая выразим константу $K_{B/A}$ [уравнение (VI.19)] через эквивалентные доли и суммарное число эквивалентов в каждой из фаз (которое не меняется в процессе обмена).

Сумма эквивалентов равна в фазе ионита $\bar{m} = \nu \bar{m}_A + \bar{m}_B = \text{const}$, в растворе $m = \nu m_A + m_B = \text{const}$.

Эквивалентные доли соответственно равны

$$\bar{n}_A = \frac{\nu \bar{m}_A}{\bar{m}} = \frac{\bar{m} - \bar{m}_B}{\bar{m}} = 1 - \bar{n}_B; \quad \bar{n}_B = \frac{\bar{m}_B}{\bar{m}} = 1 - \bar{n}_A;$$

$$n_A = \frac{\nu m_A}{m} = 1 - n_B; \quad n_B = \frac{m_B}{m} = 1 - n_A.$$

Выразим концентрации ионов через их эквивалентные доли и сумму эквивалентов: $\bar{m}_A = \bar{n}_A \bar{m} \frac{1}{\nu}$; $\bar{m}_B = (1 - \bar{n}_A) \bar{m}$ и т. д.

Произведя подстановку в уравнение (VI.19), получим

$$K_{B/A} = \frac{\{\bar{m}(1 - \bar{n}_A)\} \left\{ \frac{1}{\nu} m n_A \right\}^{\nu}}{\{m(1 - n_A)\} \left\{ \frac{1}{\nu} \bar{m} \bar{n}_A \right\}^{\nu}} = \left(\frac{m}{\bar{m}} \right)^{\nu-1} \frac{(1 - \bar{n}_A) n_A^{\nu}}{(1 - n_A) \bar{n}_A^{\nu}}, \quad (\text{VI.23})$$

откуда

$$\frac{(\bar{n}_A/n_A)^{\nu}}{(1 - \bar{n}_A)/(1 - n_A)} = (K_{B/A})^{-1} \left(\frac{m}{\bar{m}} \right)^{\nu-1}. \quad (\text{VI.24})$$

Для ионита с высокой емкостью, находящегося в равновесии с разбавленным раствором, $m \ll \bar{m}$. Поэтому правая часть уравнения принимает очень малое значение, если заряд иона $\nu \geq 2$. Из этого следует, что

$$\frac{1 - \bar{n}_A}{1 - n_A} = \frac{\bar{n}_B}{n_B} > \frac{\bar{n}_A}{n_A}, \quad (\text{VI.25})$$

т. е. происходит преимущественное (даже при $K_{B/A} = 1$) поглощение противоиона с большим числом заряда.

Приведем численный пример, заимствованный у Ф. Гельфериха [6]. Рассчитаем эквивалентные доли Ca^{2+} и Na^+ в катионите с суммарной эквивалентной концентрацией противоионов $\bar{m} = 8$ мг-экв/г смолы, находящейся в равновесии с раствором $2,5 \cdot 10^{-3}$ М CaCl_2 и $5 \cdot 10^{-3}$ М NaCl . Пусть $K_{B/A} = 1$, $\nu_{\text{Ca}} = 2$; $n_{\text{Ca}} = 0,5$; $m = 10^{-2}$ мг-экв/г H_2O ; $\nu_{\text{Na}} = 1$; $n_{\text{Na}} = 0,5$.

Подставив полученные значения в уравнение (VI.24), получим

$$\left(\frac{\bar{n}_{\text{Na}}}{0,5} \right)^2; \frac{1 - \bar{n}_{\text{Na}}}{0,5} = 1 \cdot \left(\frac{10^{-2}}{8} \right)^{2-1} \approx 0,0012,$$

откуда

$$\frac{\bar{n}_{\text{Na}}^2}{1 - \bar{n}_A} = 6 \cdot 10^{-4}.$$

Так как $\bar{n}_{\text{Na}} \ll 1$, то $n_{\text{Na}}^{-2} \approx 6 \cdot 10^{-4}$.

Отсюда $\bar{n}_{\text{Na}} \approx 0,025$; $\bar{n}_{\text{Ca}} = 1 - \bar{n}_{\text{Na}} = 0,975$.

Таким образом, предпочтительно сорбируется кальций.

Теория Грегора, согласно которой селективность определяется в основном упругими свойствами ионита (поперечными связями, в которых возникают напряжения) и размерами гидратированных ионов, не объясняет всего многообразия явления. Это естественно, так как в модели Грегора не учитываются взаимодействия между фиксированными ионами и противоионами с образованием химических связей или ионных пар, а также чисто электростатические силы взаимодействия. В частности, эта теория не объясняет обращения рядов селективности катионов (см. с. 244) и наблюдаемую селективность для сильноосновных анионитов.

Обращение рядов селективности при поглощении щелочных металлов карбоксильными (слабокислотными) ионитами в сравнении с «нормальным» рядом для сульфокатионитовых смол качественно объясняет теория, базирующаяся на представлении, что селективность определяется в основном электростатическим взаимодействием между фиксированными ионами и противоионами (теория Айзенмана). Согласно этой теории, полное изменение энергии Гиббса обмена однозарядных катионов описывается приближенным уравнением

$$\Delta G^{\circ} \approx \left(\frac{e^2}{r_{\phi} + r_A} - \frac{e^2}{r_{\phi} + r_B} \right) - (\Delta G_A - \Delta G_B), \quad (\text{VI.26})$$

где e — заряд электрона;
 r_{ϕ} — эквивалентный радиус фиксированного иона¹;
 r_A — радиус противоиона A в фазе смолы (без гидратной оболочки);
 r_B — радиус противоиона B (без гидратной оболочки), вытесняющего ионы A из смолы;
 ΔG_A — энергия гидратации иона A ;
 ΔG_B — энергия гидратации иона B .

¹ Фиксированные ионы фактически могут представлять собой сложные мультиполи (сочетание нескольких точечных зарядов). Поэтому под эквивалентным радиусом понимается радиус такого иона, который оказывал бы на противоион электростатическое воздействие, равное воздействию мультиполя. Для ряда случаев рассчитаны величины эквивалентных радиусов.

Для простоты при выводе уравнения принято, что противоионы и фиксированные ионы — неполяризуемые точечные заряды, находящиеся в центре несжимаемой сферы.

Анализ уравнения (VI.26) позволяет сделать заключения о рядах сродства для смол с различными фиксированными ионами в зависимости от величины их силового поля.

Пусть величина r_{ϕ} велика и следовательно фиксированная группа имеет слабое силовое поле. В этом случае член $[e^2/(r_{\phi}+r_A)] - [e^2/(r_{\phi}+r_B)]$ в уравнении (VI.26) мал и изменение ΔG обмена определяется величиной $(\Delta G_A - \Delta G_B)$, пропорциональной энергии гидратации противоионов. Рассмотрим обмен катионов калия и натрия. Известно, что для этих противоионов энергия гидратации $\Delta G_K < \Delta G_{Na}$, следовательно, $\Delta G_{K/Na}$ имеет знак минус и $K_{K/Na} > 1$, т. е. смола избирательна в отношении ионов калия. Так как сульфогруппы принадлежат к числу групп со слабым силовым полем (они имеют большой размер), находит объяснение нормальный ряд сродства для сульфокатионита: $Li < Na < K < Cs$ (см. с. 244).

Рассмотрим противоположный случай. Карбоксильные группы (слабокислотные смолы) вследствие малых размеров относятся к группам с интенсивным силовым полем. В этом случае первый член уравнения (VI.26) преобладает над вторым и ионит удерживает ионы малого радиуса — ионы натрия прочнее, чем калия. Поэтому для карбоксильных ионитов получен полностью обращенный ряд сродства: $Li > Na > K > Cs$. Эта теория позволила предсказать (при постепенном изменении размера r_{ϕ}) промежуточные ряды при переходе от нормального к полностью обращенному ряду сродства катионов щелочных металлов [9].

Рассмотренные выше теории преимущественно объясняют селективность обмена катионов. Ниже рассмотрены основные факторы, определяющие селективность анионитовых смол к поглощению анионов [10].

Селективность ионита к аниону уменьшается с увеличением склонности аниона к гидратации. Известно, что анионы вследствие относительно больших размеров слабо гидратированы (исключение составляют OH^- и F^- ионы, имеющие малый размер). Все же анионы в разбавленном растворе более гидратированы, чем в фазе

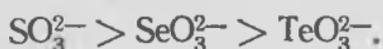
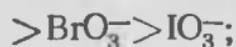
ионита. Анионы менее гидратированные (бóльшего размера или с меньшим числом зарядов) будут преимущественно переходить в фазу ионита.

Энергия гидратации ионов одинакового заряда уменьшается с увеличением радиуса иона. Этим объясняется положение однозарядных ионов в известном ряду селективности поглощения сильноосновным ионитом со средним числом поперечных связей ДВБ (5—10%):



Для многоатомных анионов степень гидратации зависит не только от размера, существенное значение имеют структурные факторы, особенно наличие гидрофильных групп, определяющих взаимодействие с молекулами воды.

В одной группе периодической системы селективность поглощения многоатомных анионов уменьшается с возрастанием основности анионов (последняя, как правило, повышается с увеличением атомного номера). Это объясняется усилением гидратации анионов при росте их основности. Изложенное представление согласуется с известными рядами селективности анионов:



Так как при сопоставимых размерах высокозарядные ионы сильнее гидратированы, чем низкозарядные с увеличением заряда анионов селективность их поглощения понижается.

Электростатическое взаимодействие ионов в фазе анионита с образованием ионных пар существенного влияния на селективность не оказывает. В дополнение к сказанному выше о роли гидратации ионов следует учитывать, что крупные анионы в большей мере нарушают структуру воды, чем анионы малого размера. Вследствие этого энергетически выгодней их переход в фазу смолы, где структура воды менее упорядочена. Поэтому при одинаковом заряде анионы меньшего размера будут вытесняться из фазы смолы анионами большего размера.

Это объясняет высокую селективность сильноосновных анионитов в отношении больших 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 пройдет через ячейку ионита) и ряд селективности изменится на обратный.

§ 7. Кинетика ионного обмена

Стадии ионообменного процесса

Ионообменный процесс включает пять стадий:

- 1) диффузию ионов к поверхности смолы;
- 2) диффузию ионов внутри зерна;
- 3) химический обмен

ионов;

4) диффузию обменяемого противоиона внутри зерна;

5) диффузию обменяемого противоиона от поверхности в объем раствора.

Скорость ионного обмена определяется либо скоростью диффузии в зерне ионита (гелевая диффузия), либо скоростью диффузии через пленку жидкости, примыкающую к поверхности (пленочная диффузия). В некото-

рых случаях обе стадии могут контролировать процесс. Большей частью в концентрированных растворах (выше $\sim 0,1 \text{ M}$) 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 перерыва скорость обмена возрастает по сравнению со скоростью в момент

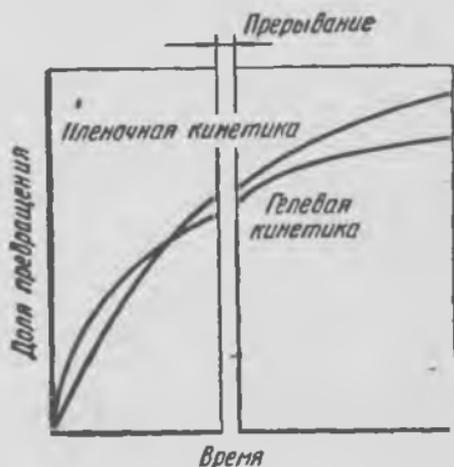


Рис. 77. Кинетические кривые при гелевой и пленочной кинетике в случае прерывания ионного обмена

перерыва, так как градиент концентрации внутри зерна успевает снизиться. Вид кинетических кривых при гелевой и пленочной кинетике в случае прерывания эксперимента показан на рис. 77.

Закономерности внешнедиффузионной (пленочной) кинетики

При пленочной кинетике скорость процесса определяется уравнением первого закона Фика, например для зерна сферической формы

$$\frac{dQ}{d\tau} = sD \frac{C - C_{\text{пов}}}{\Delta r_0} = 4\pi r_0^2 D \frac{C - C_{\text{пов}}}{\Delta r_0}, \quad (\text{VI.27})$$

где Q — количество сорбированного противоиона;
 r_0 — радиус частицы смолы;
 Δr_0 — толщина пленки;
 C — концентрация противоиона в растворе;
 $C_{\text{пов}}$ — концентрация противоиона на поверхности.

Общее количество сорбированного зерном противоиона равно

$$Q = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \bar{C}, \quad (\text{VI.28})$$

где \bar{C} — концентрация противоиона в смоле.

Если предположить, что раствор на поверхности раздела все время находится в равновесии со смолой, то концентрацию в смоле \bar{C} можно представить как функцию $C_{\text{пов}}$ при постоянном коэффициенте распределения α :

$$C_{\text{пов}} = \frac{\bar{C}}{\alpha} = \frac{Q}{\frac{4}{3} \pi r_0^3 \alpha}. \quad (\text{VI.29})$$

Подставляя $C_{\text{пов}}$ в (VI.27), получим

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{d\tau} &= \frac{4\pi r_0^2 D}{\Delta r_0} \left(C - \frac{Q}{\frac{4}{3} \pi r_0^3 \alpha} \right) = \\ &= \frac{3D}{r_0 \Delta r_0 \alpha} \left[\frac{4}{3} \pi r_0^3 C \alpha - Q \right]. \end{aligned} \quad (\text{VI.30})$$

Количество сорбированного противоиона при равновесии определяется уравнением

$$Q_{\infty} = \frac{4}{3} \pi r_0^3 C \alpha,$$

при этом учтено, что $C_{\text{пов}} = \bar{C}/\alpha$ и, так как при насыщении $C_{\text{пов}} = C$, то $\bar{C} = C\alpha$.

Принимая $K = \frac{3D}{r_0 \Delta r_0 \alpha}$, получим

$$\frac{dQ}{d\tau} = K(Q_{\infty} - Q). \quad (\text{VI.31})$$

Интегрируя уравнение (VI.31) при граничных условиях $Q=0$ при $\tau=0$, получим

$$F(\tau) = \frac{Q}{Q_{\infty}} = 1 - e^{-K\tau}, \quad (\text{VI.32})$$

где $F(\tau)$ — относительная доля сорбированного иона от максимально возможного (равновесного) значения.

Уравнение (VI.32) после логарифмирования приводится к удобной для использования форме:

$$\lg(1 - F) = -\frac{K\tau}{2,3}. \quad (\text{VI.33})$$

Закономерности гелевой кинетики

Для описания процесса диффузии в зерне смолы, учитывая изменение во времени градиента концентрации, необходимо исходить из второго закона Фика:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = \bar{D} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}. \quad (\text{VI.34})$$

Для случая сферических частиц (в сферических координатах) уравнение имеет вид

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = \bar{D} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right), \quad (\text{VI.35})$$

где r — радиус сферической частицы;
 \bar{D} — коэффициент диффузии в смоле.

Уравнение (VI.35) решено для следующих граничных условий:

1) при $\tau=0$ C_i имеет одинаковое значение во всем зерне;

2) при $\tau=\infty$ $C_i=C_{i(\text{равн})}$ одинаково во всем зерне.

При всех значениях $\tau \neq 0$ только поверхность зерна находится в равновесии с раствором:

$$(C_i)_{r=r_0} = C_{\text{равн}}^{\text{пов}} = \alpha C_{\text{раств}}, \quad (\text{VI.36})$$

где $C_{\text{равн}}^{\text{пов}}$ — концентрация на поверхности;

$C_{\text{раств}}$ — концентрация в растворе, которая предполагается постоянной.

Для степени превращения $F(\tau) = Q/Q_\infty$ получено выражение

$$F(\tau) = \frac{Q}{Q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{\bar{D}\pi^2 n^2 \tau}{r_0^2}\right), \quad (\text{VI.37})$$

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 (VI.37) удобно использовать в координатах $\left(\frac{Q}{Q_\infty}, B\tau\right)$, где $B = \bar{D}\pi^2/r_0^2$, тогда

$$F = \frac{Q}{Q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-B\tau n^2). \quad (\text{VI.38})$$

Значения F в зависимости от величины $B\tau$ рассчитаны в табл. 8.

При обработке экспериментальных результатов обычно строят по данным табл. 8 график зависимости F от $B\tau$ (рис. 78), пользуясь которым для каждой экспериментальной величины F находят значение $B\tau$ и делением на время контакта определяют B . По значению B рассчитывают коэффициент диффузии в зерне ионита.

ТАБЛИЦА 8

РАСЧЕТНЫЕ ДАННЫЕ ПО ЗАВИСИМОСТИ F ОТ $B\tau$
(ПО БОЙДУ, АДАМСОНУ И МАЙЕРСУ)

$B\tau \cdot 10^4$	F	$B\tau \cdot 10^4$	F	$B\tau \cdot 10^2$	F	$B\tau \cdot 10^2$	F	$B\tau$	F
0,10	0,0035	4,00	0,0228	1,0	0,090	20,0	0,420	0,8	0,720
0,20	0,0050	5,00	0,0240	2,0	0,125	25,0	0,462	1,0	0,775
0,40	0,0070	6,00	0,026	3,0	0,155	30,0	0,497	1,2	0,818
0,60	0,0083	8,00	0,030	4,0	0,180	40,0	0,555	1,5	0,865
0,80	0,0095	10,00	0,034	5,0	0,205	50,0	0,605	2,0	0,915
1,00	0,0105	15,00	0,042	6,0	0,225	60,0	0,650	2,5	0,950
1,50	0,0130	20,00	0,048	8,0	0,265	70,0	0,690	3,0	0,970
2,00	0,0153	30,00	0,059	10,0	0,300	80,0	0,720	3,5	0,98
3,00	0,0190			15,0	0,365				

Примечание. Время выражено в секундах.

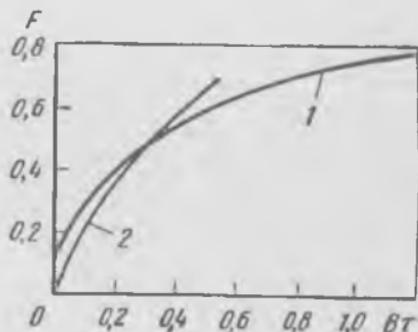


Рис. 78. Расчетные кинетические кривые сорбции на смоле:

1 — скорость определяется диффузией в смоле (гелевая);
2 — скорость определяется внешней диффузией через пленку раствора

В области малых превращений ряд в правой части уравнения (VI.37) сходится медленно и можно пользоваться приближением

$$F = \frac{6}{r_0} \sqrt{\frac{\bar{D}\tau}{\pi}} \text{ или } F = \frac{6}{\pi^{3/2}} \sqrt{B\tau} = 1,08 \sqrt{B\tau}. \quad (\text{VI.39})$$

Это приближение дает высокую точность до $F=0,05$ и достаточную точность до $F=0,2-0,3$. При $F>0,7$ (большие степени превращения) становятся малыми члены высших порядков, что ведет к упрощению:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\bar{D}\tau\pi^2}{r_0^2}\right) \text{ или } F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-B\tau). \quad (\text{VI.40})$$

Для определения \bar{D} в этом случае строят график в полулогарифмических координатах $\ln(1-F) = \ln A - B\tau$, где A — постоянная величина.

По коэффициенту наклона определяют B , затем рассчитывают \bar{D} . Значения \bar{D} для различных ионов в смоле колеблются в пределах 10^{-6} — 10^{-9} см²/с (заметим, что величина D в растворах имеет порядок 10^{-4} — 10^{-5} см²/с).

Коэффициент диффузии \bar{D} уменьшается с увеличением количества сшивок в ионите и размера гидратированных ионов.

§ 8. Ионный обмен в колоннах

Распространенный способ осуществления 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 условия более благоприятные, так как раствор по мере продвижения вдоль колонки 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 колонок для разделения близких по свойствам элементов.

Величина сорбции в динамических условиях зависит от статических факторов (параметров ионообменного



Рис. 79. Зависимость времени защитного действия от длины слоя сорбента:

L_0 — длина зоны формирования сорбционного фронта

равновесия) и кинетических факторов (скорости обмена). Одновременный их учет дает динамику сорбции. При этом могут быть использованы общие 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 ожидать, что $\theta = KL$. В действительности линейная зависимость наблюдается лишь по прошествии некоторого времени τ от начала (рис. 79).

Н. А. Шилов развил представление о двух периодах сорбции в динамических условиях:

- 1) период формирования работающего слоя (τ);
- 2) период параллельного его переноса.

Согласно Н. А. Шилову, время защитного действия θ определяется уравнением

$$\theta = KL - \tau, \quad (\text{VI.41})$$

где τ — потеря времени защитного действия.

В этом уравнении коэффициент K характеризует равновесие сорбции (статический процесс) и может быть рассчитан, если известна равновесная поглотительная способность сорбента при данной исходной концентрации раствора:

$$K = \frac{asd}{C_0 v} \text{ мин/см}, \quad (\text{VI.42})$$

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 и находится по экспериментальным данным.

Уравнение Н. А. Шилова, предусматривающее параллельный перенос сорбционного фронта вдоль колонны, применимо лишь в случае выпуклой изотермы сорбции (сродство к иониту сорбируемого иона больше, чем сродство вытесняемого иона). При вогнутой изотерме (когда более сорбируемый ион вытесняется менее сорби-

руемым) параллельный фронт не наблюдается вследствие интенсивного размытия фронта.

Причины появления потери времени защитного действия приведены ниже:

1) сорбционное равновесие устанавливается не мгновенно, поэтому часть сорбируемого вещества, не успев насытить первый слой, поглощается последующими;

2) каналный проскок раствора, связанный с неравномерностями укладки зерен сорбента, а также «стеновой» эффект — более быстрое продвижение потока у стенок.

Распределение обменивающихся ионов вдоль колонны схематически показано на рис. 80. Первоначально смола насыщена ионами A , которые вытесняются ионами B . В верхнем слое ионита (зона a) все ионы A замещены ионами B (ионит насыщен ионами B). Зона b является переходной, в ней происходит обмен ионов A на ионы B .

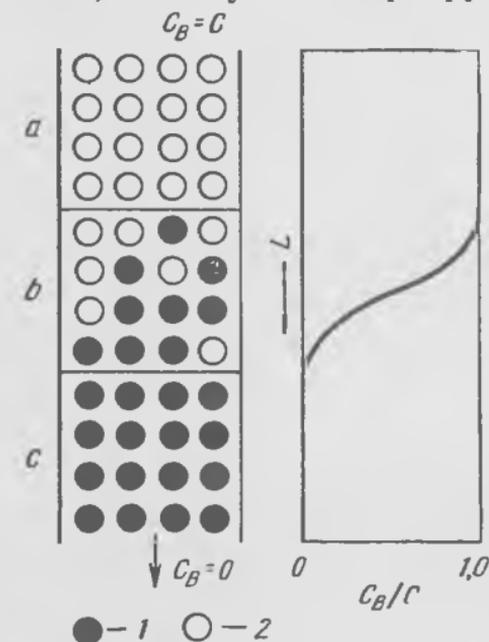


Рис. 80. Схема процесса ионного обмена в колонке:

1 — ионит, насыщенный ионами A ;
2 — ионит, насыщенный ионами B

В нижних слоях (зона c) ионит еще полностью насыщен ионами A . По мере пропускания раствора переходная зона, не изменяя своей ширины, перемещается вдоль колонны. Когда передний 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. с. 276).

О распределении сорбируемых ионов вдоль колонки обычно судят по выходным кривым, т. е. изменению концентрации ионов в фильтрате, выходящем из колонки. Выходная кривая характеризует остроту фронта, ширину переходной зоны (рис. 81).

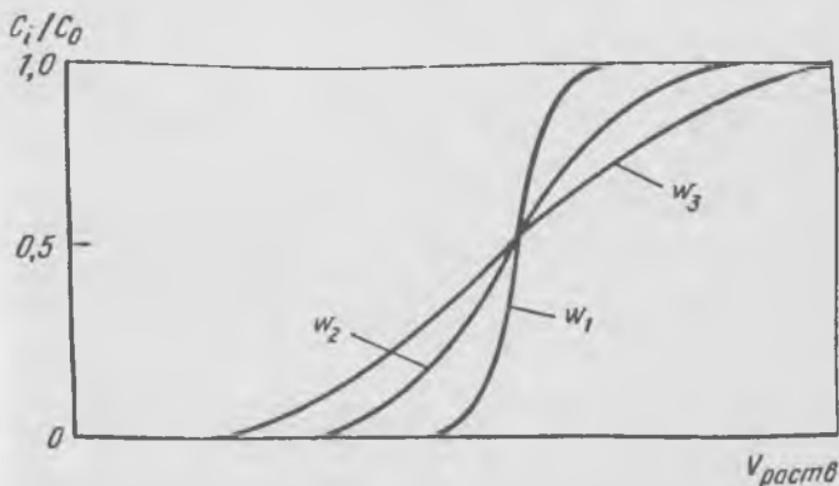


Рис. 81. Выходные кривые сорбции при различной скорости потока раствора ($w_3 > w_2 > w_1$)

Обострению фронта способствуют [11]:

1) Увеличение скорости обмена (например, путем уменьшения величины зерен ионита, количества сшивок, повышения температуры);

2) уменьшение скорости потока;

3) уменьшение концентрации исходного раствора.

Однако два последних пункта связаны с увеличением времени. Кроме того, при слишком медленном перемещении фронта начинает проявляться продольная диффузия в растворе (при весьма низких скоростях потока).

На практике устанавливают оптимальную скорость потока, при которой рабочая емкость (емкость до проскока) достаточно высокая (она должна составлять 0,7—0,8 от ПОЕ). Как видно из рис. 81, 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 час).

В производстве сорбцию извлекаемого иона осуществляют, пропуская раствор через несколько последовательно установленных колонок (рис. 82). Когда в третьей колонке проскок, в первой достигается полное насыщение и она отключается на элюирование.

В случае сорбции смолой одного извлекаемого металла элюирование большей частью совмещается с регенерацией ионита (т. е. зарядкой его в нужную форму). Элюирование с катионитовых смол осуществляют растворами кислот или солей. С анионитовых смол элюирование проводят кислотами или смесями кислот и солей, а также растворами щелочей или соды.

Типичные дифференциальные кривые элюирования показаны на рис. 83. Растянутая кривая может быть обусловлена слишком высокой скоростью элюирующего раствора или неблагоприятным выбором элюента.

§ 9. Ионный обмен из пульп

Большие преимущества представляет осуществление ионообменной сорбции металлов из бедных растворов непосредственно из пульп без фильтрации. Последняя является дорогой операцией, требующей затрат на оборудование, больших площадей и т. д.

Ионный обмен из пульп применяют в гидрометаллургии урана, золота, молибдена. В этом случае используют механически прочные смолы с величиной зерен 0,5—1,5 мм, которая должна превосходить крупность частиц твердого в пульпе (обычно меньше 0,1 мм).

Сорбцию осуществляют из плотных пульп (т:ж \approx 1:1) в аппаратах с пневматическим перемешиванием и аэролифтной подачей смолы в пульпу (рис. 84). Частицы смолы по мере их насыщения сорбируемым металлом утяжеляются и опускаются в нижнюю часть аппарата. Пульпа проходит последовательно 6—7 аппаратов, противоточно пульпе перемещается смола. В таких же аппаратах осуществляется также элюирование металла со смолы. При использовании пористых ионитов повышенной прочности потери смолы (за счет измельчения при истирании и уноса тонких частиц) составляют от 30 до 150 г/т обрабатываемого материала.

Схема каскада аппаратов для сорбции из пульп показана на рис. 85. При осуществлении ионного обмена

из пульп возможно совмещение выщелачивания металла из руды с сорбцией на смоле — проведение сорбционного выщелачивания. В этом случае вследствие смещения равновесия процесс выщелачивания ускоряется.

В случае урана выщелачивание ведут серной кислотой, применяя сильноосновные смолы в Cl^- или NO_3^-

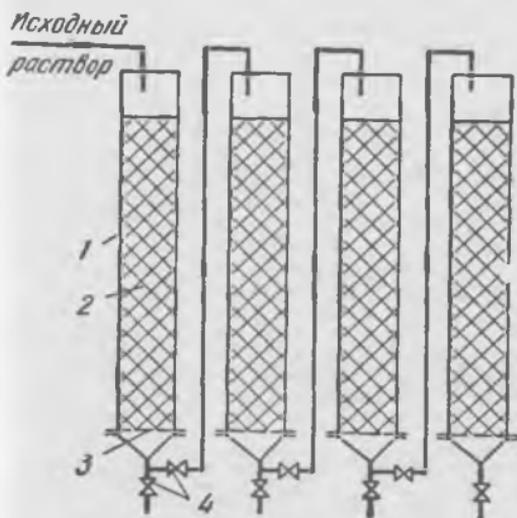


Рис. 82. Батарея колонок для ионообменного извлечения металлов:

1 — колонка; 2 — ионитовая смола; 3 — дренажная решетка; 4 — краны для переключения потоков

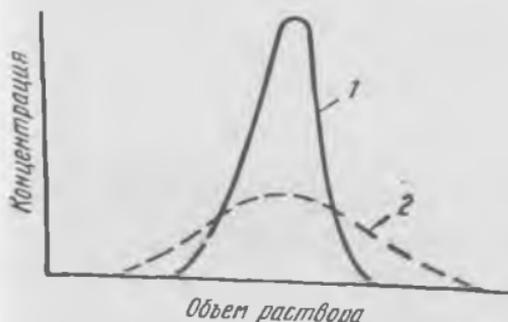


Рис. 83. Различные формы дифференциальных кривых элюирования:

1 — нормальная кривая; 2 — неблагоприятная кривая

форме. В процессе выщелачивания уран переходит в раствор, образуя анионные комплексы $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$, которые сорбируются смолой:

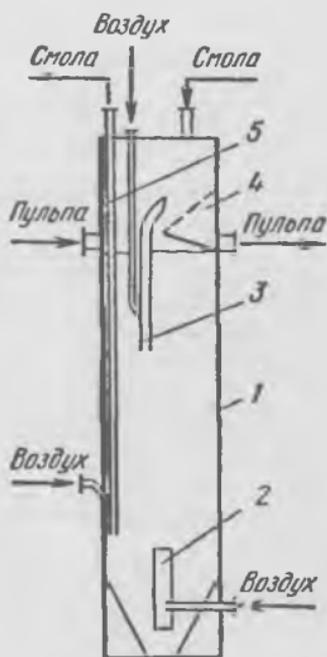
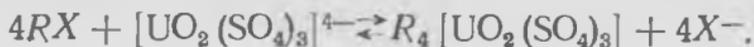


Рис. 84. Схема аппарата для непрерывного процесса сорбции из пульпы:

1 — корпус; 2 — аэролифт для перемешивания; 3 — аэролифт для транспортировки пульпы; 4 — разделительный элемент; 5 — аэролифт для транспортировки смолы

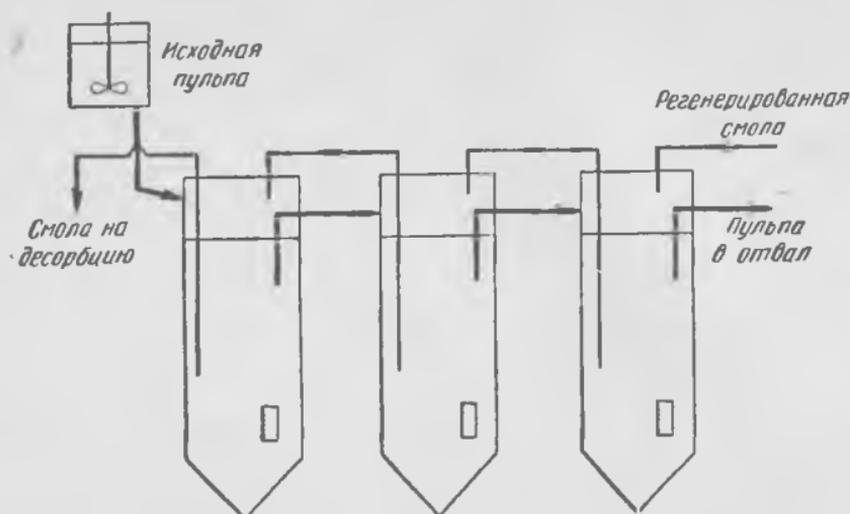


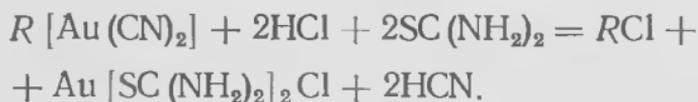
Рис. 85. Схема каскада аппаратов для непрерывной сорбции из пульпы

Десорбцию урана со смолы проводят растворами $\text{HCl} + \text{NaCl}$ или $\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$, получая растворы, содержащие 20—50 г/л урана.

При сорбционном выщелачивании золота цианистыми растворами анионные комплексы золота $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ сорбируются на сильноосновной смоле в Cl^- форме



Десорбцию золота со смолы осуществляют 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.

§ 10. Ионообменная хроматография

Общие понятия

Ионообменная хроматография используется для разделения близких по свойствам элементов, в частности для разделения Zr и Hf , РЗЭ, щелочных металлов и др.

Метод основан на различной скорости передвижения ионов в колонке, заполненной смолой. Различная скорость передвижения ионов объясняется прежде всего разным сродством их к иониту.

Ионообменная хроматография может осуществляться фронтальным методом и методами вытеснительной или элюентной хроматографии.

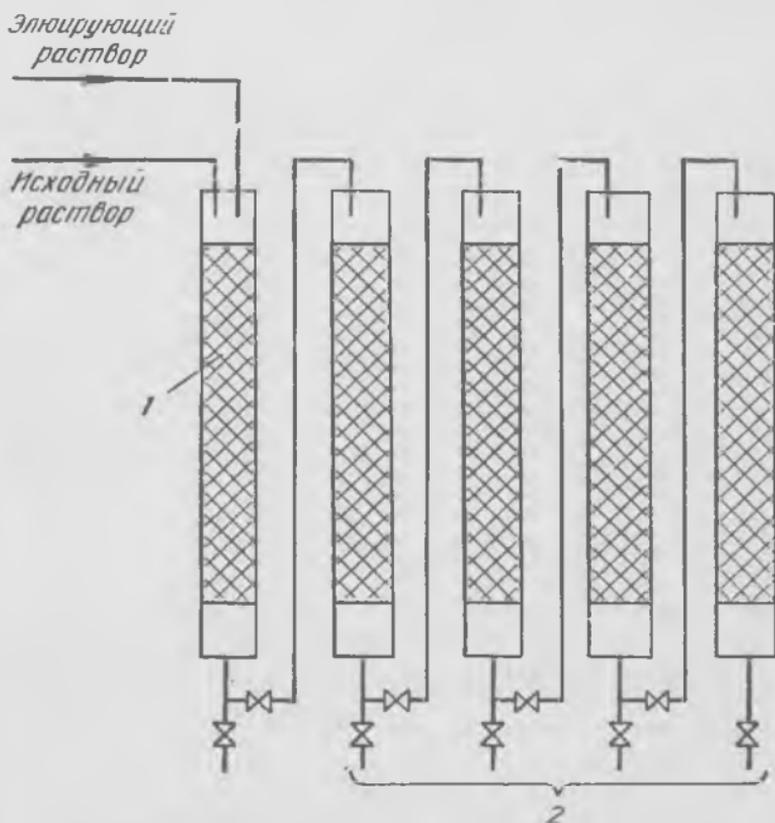


Рис. 86. Схема батареи колонок для хроматографического разделения элементов:

1 — колонка для насыщения; 2 — колонки для разделения

При фронтальном методе раствор, содержащий смесь разделяемых ионов, непрерывно подают в верхнюю часть колонки и следят за появлением фронтов отдельных ионов в вытекающем растворе. При этом эффективное разделение может быть получено лишь для иона, имеющего наименьшее сродство к смоле. При разделении близких по свойствам элементов фронтальный метод иногда применяют как вспомогательный в начале процесса для предварительного грубого разделения на фракции.

При вытеснительной и элюентной хроматографии первоначально смесь ионов, подлежащих разделению, адсорбируют в верхнем слое смолы, а затем элюируют разделяемые ионы раствором, содержащим ион-вытеснитель. В процессе вымывания смесь ионов в соответствии с их сродством к ионообменной смоле разделяется на отдельные зоны, перемещающиеся вдоль колонки с определенной скоростью. Такое разделение на зоны является результатом ряда повторяющихся актов обмена смола — раствор, происходящих при движении вымывающего раствора вдоль колонки. Вследствие различий в сродстве к смоле средний путь иона с меньшим сродством больше, чем иона с большим сродством к смоле. В результате образуются адсорбционные полосы элементов. Схема колонок для хроматографического разделения показана на рис. 86.

Название «хроматография» было дано этому методу разделения смесей русским ботаником М. С. Цветом (1903 г.), который его разработал с целью разделения растительных пигментов: при разделении в колонке на сорбенте получились окрашенные адсорбционные полосы.

Вытеснительная хроматография

При вытеснительной хроматографии элюирующие ионы имеют сродство к смоле большее, чем разделяемые ионы и ион, которым первоначально заряжена смола. Так, если смола заряжена ионом A и в верхней части смолы адсорбированы 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. 87.

Ионы элюирующего раствора D будут вытеснять ионы B и C , что вызовет движение полосы сорбции ионов B и C . 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 колонки смешанная зона будет сужаться. Через некоторое время устанавливается стационарное распределение ионов. Суммарная концентрация ионов на смоле равна C_0 .

(стехиометрический обмен). Вытекающий раствор вначале будет содержать $AУ$, затем $BУ$, далее $CУ$ и $DУ$ ($У$ — противоион соединения в растворе).

Для вытеснительной хроматографии характерны острые фронты зон, полоса продвигается вдоль колонки, сохраняя свою первоначальную длину l_0 . Полоса остается «зажатой» между находящимися впереди ионами A , которыми первоначально заряжена смола, и ионами элюирующего раствора, находящимися позади полосы.

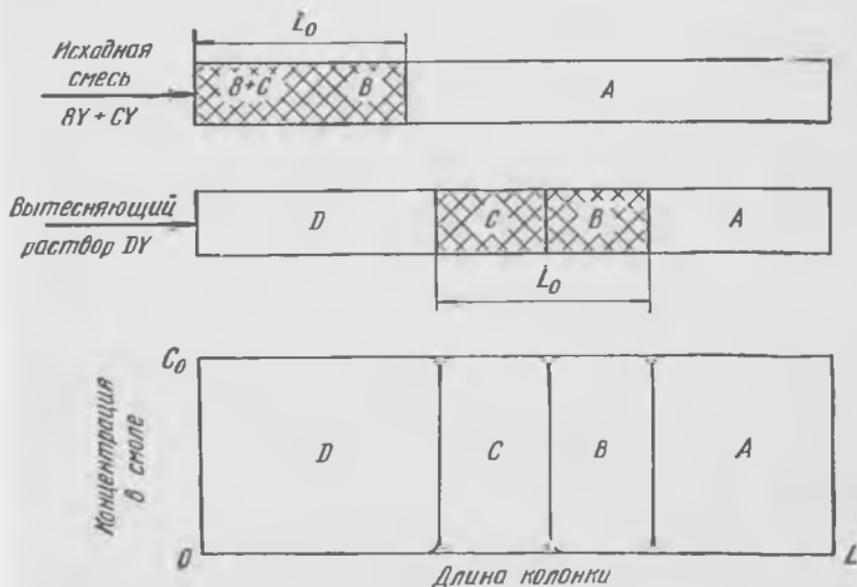


Рис. 87. Принципиальная схема разделения двух ионов методом вытеснительной хроматографии

В вытекающих растворах можно получить до 90—95% чистых фракций разделяемых элементов. Однако будут и промежуточные (смешанные) растворы, содержащие $A+B$, $B+C$, $C+D$, так как слои вплотную прижаты друг к другу.

Элюентная хроматография

В отличие от вытеснительной хроматографии при элюентной вымывание разделяемых ионов осуществляется раствором, содержащим ион, имеющий меньшее сродство к смоле, чем разделяемые ионы — чаще всего это ион, которым первоначально насыщена смола.

Если ион, которым заряжена смола, A , а разделяемые

ионы B , C , D положение их в ряду селективности $A < B < C < D$.

Острого фронта между элюентом и смесью $B+C+D$ в этом случае не образуется, так как сродство A к смоле меньше, чем у B , C и D и, следовательно, ион A опережает ионы смеси. Однако, так как A все время посту-

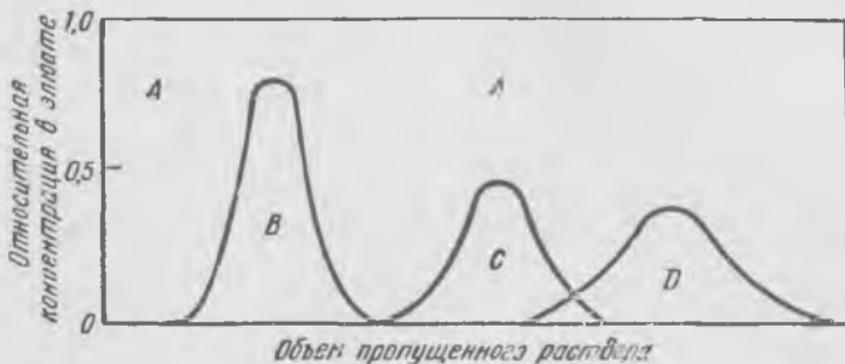


Рис. 88. Выходные кривые вымывания при разделении ионов методом элюентной хроматографии

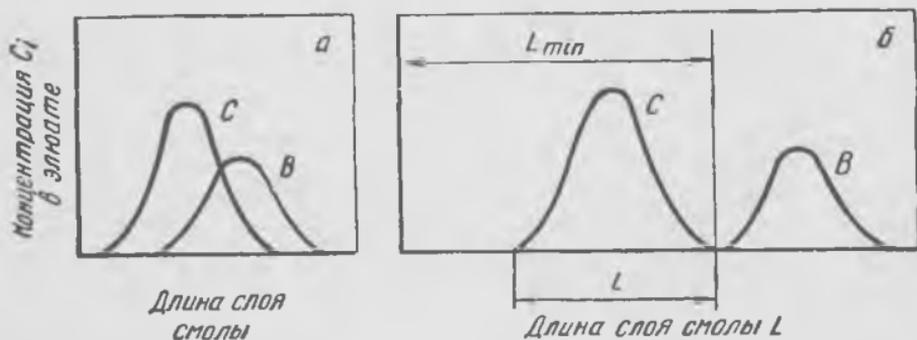


Рис. 89. Схема разделения сорбционных полос при элюентной хроматографии:

a — начальная стадия, полосы перекрываются; b — полосы разделились

пает, смесь ионов $B+C+D$ постепенно замещается в верхних слоях ионита и ионы передвигаются (с разной скоростью) вдоль колонки. Постепенно формируются полосы. Они не имеют острых фронтов и могут перекрываться (см. рис. 88). В вытекающем растворе появляются одна за другой полосы B , C и D на фоне ионов A .

Полное разделение ионов достигается в том случае, если адсорбционные полосы не перекрываются, т. е. центры полос располагаются на достаточно больших

расстояниях, а сами полосы не слишком размыты (рис. 89). Таким образом, основными факторами, влияющими на разделение, являются различия в скорости перемещения вдоль колонны полос разделяемых ионов и форма адсорбционных полос.

Если концентрация иона i в находящемся между собой в равновесии растворе и смоле соответственно C_i и \bar{C}_i , а доля объема колонны, заполненная смолой и раствором — ϵ и $1-\epsilon$, в единице объема колонны (т. е. в единице объема смеси смолы и раствора) количество ионов, находящихся 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:

$$\frac{\bar{\tau}_i}{\tau_i} = \frac{\bar{C}_i \epsilon}{C_i (1-\epsilon)} = K_i \frac{\epsilon}{1-\epsilon}, \quad (\text{VI.43})$$

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).

Доля времени, проводимая ионом в растворе, равна

$$\frac{\tau_i}{\tau_i + \bar{\tau}_i} = \frac{1}{1 + K_i \frac{\epsilon}{1-\epsilon}}$$

Если скорость элюирующего раствора в пространстве между зернами смолы (т. е. скорость перемещения раствора вдоль колонны) v , см/с, то скорость перемещения иона вдоль колонны v_i равна

$$v_i = v \frac{1}{1 + K_i \frac{\epsilon}{1-\epsilon}}. \quad (\text{VI.44})$$

Чем больше сродство иона к смоле, т. е. чем больше коэффициент распределения K_i , тем медленнее перемещается полоса этого иона вдоль колонны:

$$K_B < K_C < K_D; \quad v_B > v_C > v_D.$$

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 $\tau_{\text{разд}}$, достаточное, чтобы полосы разошлись на расстояние l :

$$\tau_{\text{разд}} = \frac{l}{v_B - v_C} = \frac{l}{v_B \left(1 - \frac{v_C}{v_B}\right)}$$

Подставив из уравнения (VI.44) значения v_B и v_C , получим

$$\begin{aligned} \tau_{\text{разд}} &= \frac{l}{v} \frac{1}{\frac{1}{1 + K_B \frac{\epsilon}{1 - \epsilon}} - \frac{1}{1 + K_C \frac{\epsilon}{1 - \epsilon}}} = \\ &= \frac{l}{v} \frac{\left(1 + K_B \frac{\epsilon}{1 - \epsilon}\right) \left(1 + K_C \frac{\epsilon}{1 - \epsilon}\right)}{(K_C - K_B) \frac{\epsilon}{1 - \epsilon}}. \end{aligned}$$

Раскрыв скобки и разделив числитель и знаменатель на $K_C \frac{\epsilon}{1 - \epsilon}$, придем к выражению

$$\tau_{\text{разд}} = \frac{l}{v} \frac{1 + \frac{K_B}{K_C} + \frac{1}{K_C} \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} + K_B \frac{\epsilon}{1 - \epsilon}}{1 - \frac{K_B}{K_C}}. \quad (\text{VI.45})$$

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:

$$L = v_B \tau_{\text{разд}} = l \frac{v_B}{v_B - v_C} = l \frac{1}{1 - \frac{v_C}{v_B}}.$$

После подстановки значений v_C и v_B из уравнения (VI.44) и несложных преобразований получим

$$L = l \frac{1 + K_C \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}}{(K_C - K_B) \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}}$$

Разделим числитель и знаменатель этого выражения на $K_C \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}$:

$$L = l \frac{1 + \frac{1}{K_C} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}}{1 - \frac{K_B}{K_C}} \quad (\text{VI.46})$$

Анализ уравнения (VI.45) и (VI.46) 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 (VI.45) и (VI.46) и, следовательно, меньше продолжительность разделения ионов 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 различием констант обмена:

$$L_{\min} = l \frac{1}{1 - \frac{K_B}{K_C}}$$

При очень малых константах обмена $\frac{1}{K_C} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \gg 1$

длина колонны обратно пропорциональна величине константы обмена:

$$L \approx l \frac{\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}}{K_C \left(1 - \frac{K_B}{K_C}\right)},$$

При постоянной скорости элюирующего раствора v продолжительность разделения велика как при очень малых, так и при очень больших значениях констант обмена: числитель выражения (VI.45) возрастает вследствие увеличения в первом случае члена $\frac{1}{K_C} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}$, во

втором — слагаемого $K_B \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}$. Абсолютные значения констант обмена K_C и K_B , при которых обеспечивается наименьшая продолжительность разделения определяются отношениями $\frac{K_B}{K_C}$ и $\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}$. В самом деле, при $\frac{K_B}{K_C} = \text{const}$ минимальная продолжительность разделения достигается при минимальном значении суммы

$$\frac{1}{K_C} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} + K_B \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}.$$

Условие минимума:

$$\frac{d}{d(K_C)} \left[\frac{1}{K_C} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} + K_C \left(\frac{K_B}{K_C} \right) \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right] = 0,$$

$$-\frac{1}{(K_C)^2} \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} + \frac{K_B}{K_C} \cdot \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} = 0,$$

откуда

$$K_C = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \sqrt{\frac{K_C}{K_B}},$$

$$K_B = K_C \frac{K_B}{K_C} = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \sqrt{\frac{K_B}{K_C}},$$

$$\text{т.е. } K_B K_C = \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)^2 \text{ или } \sqrt{K_B K_C} = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}.$$

Если зерна смолы имеют сферическую форму и одинаковую крупность, $\epsilon = 0,64$ и $1 - \epsilon = 0,36$, тогда

$$\sqrt{K_B K_C} = \frac{0,36}{0,64} \approx 0,56.$$

В реальных условиях величина $\frac{1 - \epsilon}{\epsilon}$ 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 (VI.45) и (VI.46) 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 хроматографии осложняется размытием адсорбционных полос. Концентрации иона в растворе в зоне адсорбционной 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, размытию 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 адсорбционной полосы определяется характером изотермы сорбции, т. е. характером зависимости σ средства иона к смоле от концентрации его в растворе [12]. Если изотерма выпуклая 1 (рис. 90), отношение

$\frac{C_i}{C_i} = K_i$ при уменьшении концентрации ионов в растворе растет и, в соответствии с уравнением (VI.44), скорость перемещения ионов вдоль колонны падает. В ре-

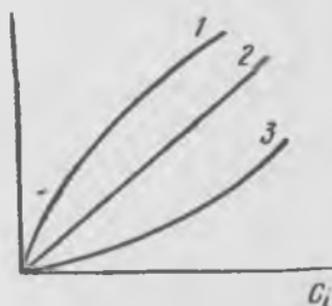


Рис. 90. Типы изотерм сорбции:

1 — выпуклая; 2 — линейная; 3 — вогнутая

зультате 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 адсорбционной полосы (зона с высокой концентрацией догоняет опередившие ее ионы, находящиеся в зоне с низкой концентрацией) и к растягиванию заднего фронта (зона с низкой концентраци-

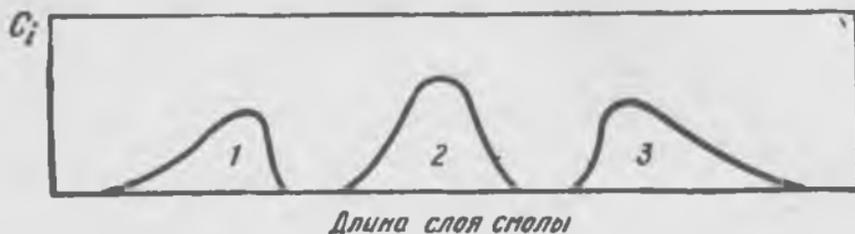


Рис. 91. Форма адсорбционной полосы при различных типах изотерм: 1 — выпуклая изотерма; 2 — линейная изотерма; 3 — вогнутая изотерма

ей все больше отстает от зоны с высокой концентрацией). Адсорбционная полоса приобретает форму 1, показанную на рис. 92.

В случае вогнутой изотермы (кривая 3 на рис. 91) при уменьшении концентрации сродство ионов к смоле падает, а скорость их перемещения вдоль колонны растет. В результате зона с низкой концентрацией, расположенная в передней части полосы, перемещается быстрее, чем центральная часть полосы, и непрерывно растягивается, а зона с низкой концентрацией позади полосы имеет небольшую протяженность (задний фронт острый) и не увеличивается при перемещении полосы вдоль колонны (рис. 91, 3).

Если изотерма линейная, скорость перемещения ионов не зависит от концентрации их в растворе, полоса имеет симметричную форму (рис. 91, 2), а ширина ее постепенно увеличивается (примерно пропорционально корню квадратному из пройденного полосой расстояния). Следует отметить, что, поскольку начальные участки выпуклой и вогнутой изотермы имеют практически линейный характер, при малых концентрациях ионов в растворе независимо от типа изотермы адсорбционная полоса имеет симметричную форму.

Расширение (размывание) полос по мере перемещения их вдоль колонны приводит к значительному увели-

Кислота H_4V образует с трехзарядными катионами лантанидов (Ln^{3+}) хелатные комплексы ($H[LnV]$).

Константы устойчивости комплексов $H[LnV]$ возрастают с увеличением атомного номера, т. е. с уменьшением радиуса ионов (рис. 92). Отношение констант устойчи-

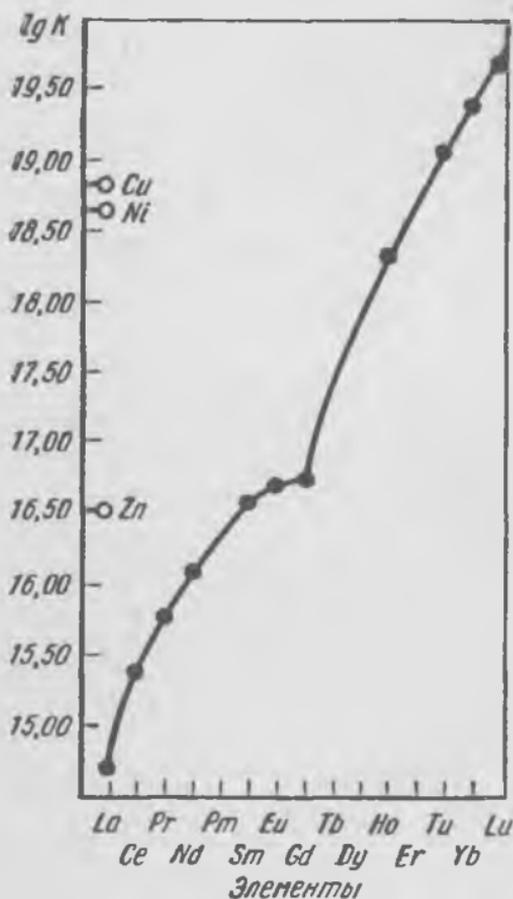


Рис. 92. Зависимость констант устойчивости комплексов лантанидов с ЭДТА от порядкового номера элемента

элюентом, рН которого доводится до 7,5—8 нейтрализацией гидроокисью аммония. Следовательно, фактически вымывание проводится аммонийной солью ЭДТА.

Зарядку катионита производят ионами NH_4^+ или, что более эффективно, ионами Cu^{2+} . Ионы меди образуют более прочный комплекс с H_4V , чем лантаниды (за исключением Tu, Yb и Lu, см. рис. 92), поэтому они служат ионами-замедлителями. Их функция состоит в

стабилизации комплексов $K_{B(компл)}$ для крайних лантанидов (La—Lu) равно $\sim 10^5$, константы соседних элементов отличаются друг от друга в среднем в 2,4 раза (эта величина эквивалентна значениям коэффициентов разделения).

Для разделения лантанидов 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

том, чтобы вызывать повторную сорбцию ионов лантанидов на смоле. При соприкосновении фильтрата, содержащего комплексы лантанидов со смолой в Cu^{2+} -форме, происходит вытеснение ионами меди лантанидов из раствора в порядке, соответствующем прочности их комплексных соединений. Это содействует формированию компактных адсорбционных полос, подобных наблюдаемым при вытеснительной хроматографии. До тех пор, пока в смоле находятся ионы меди, только они содержатся в выходящем из колонок растворе, а адсорбционные полосы ионов лантанидов передвигаются вдоль смолы. Таким образом, медь служит замедлителем передвижения катионов вдоль колонки со смолой, содействуя образованию резко очерченных зон.

Ионы меди образуют с H_4V комплексные соединения $\text{H}_2[\text{CuV}]$, причем при избытке ионов Cu^{2+} получается малодиссоциированная соль $\text{Cu}[\text{CuV}]$. Поэтому ионообменное равновесие в делящей зоне колонны при элюировании аммонийной солью H_4V описывается уравнением



Так как аммонийные соли $\text{NH}_4[\text{LnV}]$ (в особенности соли элементов цериевой подгруппы) сравнительно малорастворимы, для элюирования приходится применять элюирующие растворы H_4V малой концентрации (1—2%), что лимитирует производительность процесса. Показатели процесса разделения лантанидов с использованием элюирования растворами H_4V улучшаются, если первоначально проводится разделение исходной смеси лантанидов на две или больше групп фронтальным методом, который состоит в следующем. В концентрированный раствор, содержащий смесь лантанидов, добавляют аммонийную соль H_4V в таком количестве, чтобы связать в комплексы только часть элементов (например, от лутетия до диспрозия). При пропускании такого раствора через колонку с катионитом до проскока адсорбируются только легкие лантаниды и иттрий, а тяжелые элементы проходят через колонку. Сорбированные катионы лантанидов десорбируются со смолы кислотой, в раствор снова добавляется дозированное количество комплексона, и разделение повторяется. После разделения фронтальным методом проводится разделение элементов каждой подгруппы элюситной хроматографией.

Процесс разделения проводится в батарее колонок. Первая из них служит для насыщения смолы разделяемой смесью, остальные, заполненные катионитом в Cu^{2+} форме, — для разделения.

§ 11. Ионитовые мембраны, их использование в электродиализе

В последнее десятилетие 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 вводятся связующие вещества и армирующая ткань, придающие мембране дополнительную механическую прочность и эластичность.

Ионитовые мембраны, погруженные в водный раствор, характеризуются электрохимическими свойствами, присущими ионообменным смолам. Так, мембраны электропроводны. Электропроводность обусловлена переносом тока подвижными ионами (противоионами) смолы, причем она тем больше, чем выше степень диссоциации активных групп смолы, концентрация и подвижность ионов внутри мембраны.

Второе важное электрохимическое свойство ионитовых мембран — их селективность (или полупроводимость): мембраны проницаемы только для ионов, имеющих заряд того же знака, что у подвижных (обмениваемых) ионов смолы. Ионы с тем же знаком заряда, что у фиксированных ионов, не проходят через мембрану. Селективность мембраны в отношении данного иона количественно характеризуется числом переноса¹. Для идеальной селективной мембраны число переноса обмениваемых (пропускаемых) ионов равно единице, а не-

¹ Число переноса t — доля тока, переносимого данным типом ионов. Она зависит от скорости (подвижности) ионов (u):

$$t_{\text{к}} = \frac{u_{\text{к}}}{u_{\text{к}} + u_{\text{а}}}; \quad t_{\text{а}} = \frac{u_{\text{а}}}{u_{\text{к}} + u_{\text{а}}}; \quad t_{\text{к}} + t_{\text{а}} = 1.$$

обмениваемых равно нулю. Близка к идеальной мембрана, находящаяся в контакте с сильно разбавленным раствором. В концентрированных растворах необмениваемые ионы частично проникают в мембрану и проходят через нее. В этом случае число переноса для обмениваемого иона меньше единицы, а для необмениваемого больше нуля. Кроме того, селективность мембраны может снизиться вследствие наличия в ней микротрещин и пор.

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 выражается уравнением Нернста

$$E = \frac{u_k - u_a}{u_k + u_a} \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}, \quad (\text{VI.48})$$

где u_k и u_a — подвижности катиона и аниона, см²/с;

z — заряд иона;

F — число Фарадея;

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 (VI.48) равен единице. В этом случае потенциал будет иметь максимальное значение. Сравнивая экспериментально измеренный потенциал с максимальной его величиной, рассчитанной по уравнению (VI.48), можно оценить качество мембраны. Разность служит мерой отклонения качества от идеального.

Избирательная проницаемость ионитовых мембран позволяет применять их в электродиализе для 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 дает рис. 93, где изображена схема трехкамерной ячейки для электродиализа раствора сульфата натрия. Ячейка разделена на три отделения двумя мембранами: катионообменной со стороны катода и анионообменной со

стороны анода. Раствор сульфата натрия помещается в центральном отделении. В результате перехода ионов натрия через катионитовую мембрану в прикатодном пространстве образуется раствор щелочи. Ионы OH^- возникают при восстановлении на катоде протонов по реакции



С другой стороны, ионы SO_4^{2-} проходят через анионитовую мембрану, где в прианодном отделении образу-

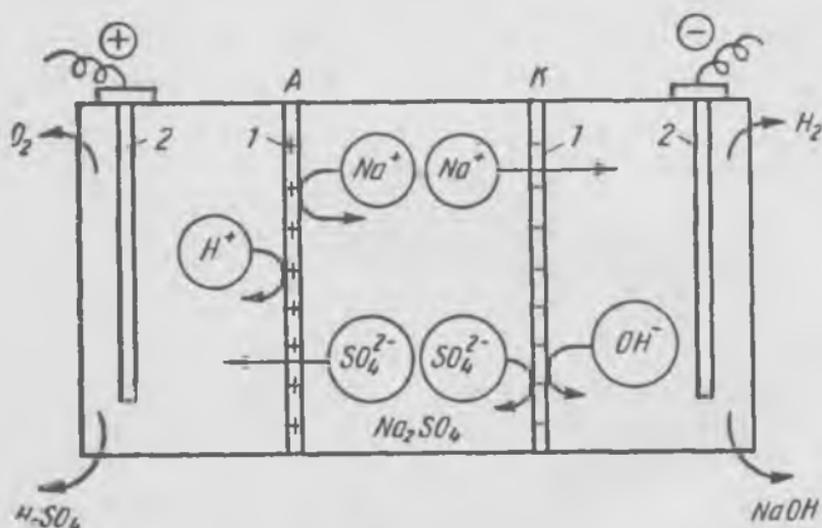
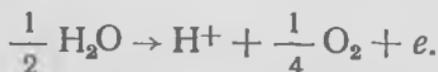


Рис. 93. Схема электролиза раствора Na_2SO_4 в трехкамерной ячейке с ионитовыми мембранами:

1 — анионитовая (А) и катионитовая (К) мембраны; 2 — электроды

ется серная кислота, так как при окислении кислорода воды на аноде выделяются ионы H^+ :



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 аниони-

товыми мембранами (рис. 94). Разделение близких элементов, имеющих одинаковую величину и знак заряда ионов, методом электродиализа 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, пропуская обогащенный раствор последовательно через

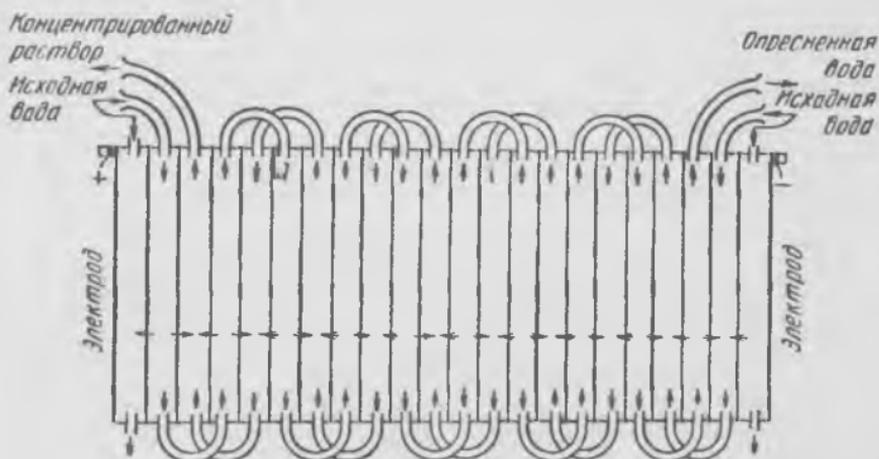


Рис. 94. Схема многокамерного диализатора с чередующимися ионитовыми мембранами (вода последовательно пропускается двумя потоками)

ряд камер диализатора, разделить ионы, например натрия и калия.

Эффективность применения электродиализа с ионитовыми мембранами определяется затратами электроэнергии. Подобно обычному электролизу оценку использования тока в процессе электродиализа производят, рассчитывая кажущийся выход по току, равный отношению теоретически необходимых затрат электроэнергии к реально затраченному количеству¹:

$$\eta_{\text{каж}} = \frac{(C_{\text{н}} - C_{\text{к}}) V 96500}{It},$$

где $C_{\text{н}}$ и $C_{\text{к}}$ — начальная и конечная концентрация

¹ При расчете истинного выхода по току необходимо учитывать диффузионный перенос ионов.

электролита в средней камере (для трехкамерной ячейки), г-экв/л;

V — объем камеры, л;

It — количество электричества, А·с.

Величина $\eta_{\text{каж}}$ обычно составляет 70—80%. Производительность электродиализа для данной мембраны можно повысить увеличением скоростей 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плаксин И. Н., Тетару С. А. Гидрометаллургия с применением ионитов. М., «Металлургия», 1964. 280 с. с ил.
2. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М., Госхимиздат, 1960. 350 с. с ил.
3. Синявский В. Г. Селективные иониты. Киев, изд-во «Техника», 1967. 165 с. с ил.
4. Кожевников А. В. Электроноинообменники. М., «Химия», 1972. 127 с. с ил.
5. Ионообменные материалы, их синтез и свойства. Свердловск, изд. УПН, 1969. 147 с. с ил. Авт.: Е. И. Казанцев, В. С. Пахолков, З. Ю. Кокошко, О. Н. Чупахин.
6. Гельферих Ф. Иониты. М., ИЛ., 1962, 490 с. с ил.
7. Термийон Б. Разделение на ионообменных смолах. М., «Мир», 1967. 430 с. с ил.
8. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена. М., ИЛ, 1963. 495 с. с ил.
9. Райхенберг Д. — В кн.: Ионный обмен. М., «Мир», 1968, с. 104—173.
10. Даймонд Р. М., Уитней Д. К. — В кн.: Ионный обмен. М., «Мир», 1968, с. 174—280.
11. Сенявин М. М. — В кн.: Ионный обмен и его применение. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 84—126.
12. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М., «Наука», 1964. 134 с. с ил.
13. Зеликман А. Н. Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана. М., Metallurgizdat, 1960. 380 с. с ил.

Глава VII ОСНОВЫ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

§ 1. Общие понятия и терминология процессов экстракции

Экстракция (жидкостная экстракция) — процесс извлечения вещества, в частности соединений металлов, из водного раствора в жидкую органи-



Рис. 95. Принципиальная схема экстракционного извлечения металла из раствора

ческую фазу, не смешивающуюся с водой. Последующей резэкстракцией извлекают из органической фазы экстрагированный металл в водный раствор. Органическую фазу возвращают в цикл экстракции (рис. 95).

Экстракцией в гидрометаллургических схемах переработки рудного сырья решаются те же задачи, что и с помощью ионного обмена: извлечение металла из бедных растворов с отделением его от сопутствующих элементов и получением концентрированного раствора; разделение близких по свойствам элементов.

Экстракция проводится в сравнительно простых аппаратах, работающих в непрерывном режиме. Процесс легко автоматизировать. Многократность использования экстрагента обеспечивает экономичность применения экстракции.

Производительность экстракционных процессов значительно выше ионообменных. Так, в случае разделения

циркония и гафния при одинаковых коэффициентах разделения и осуществлении процесса в колонных аппаратах удельная производительность ионообменного процесса равна 0,05 г чистого циркония на 1 см² сечения аппарата в час, а процесса экстракции 10 г циркония на 1 см² в час.

В настоящее время экстракция используется 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 изложения 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 физические характеристики органической фазы, содержащей экстрагент (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 способст-

¹ Уайт-спирит — низкокипящая (интервал перегонки 150—190° С) фракция керосина, состоящая из алифатических углеводородов с некоторым содержанием ароматических углеводородов и циклических парафинов.

вует образованию недиссоциированных молекул или приводит к образованию экстрагируемых комплексов.

Экстракт и рафинат — соответственно органическая и водная фазы после экстракции.

Реэкстракт — водная фаза, полученная после реэкстракции, т. е. после 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).

Важное условие — легкость регенерации экстрагента с возвращением его в цикл экстракции и устойчивость его в водных растворах (экстрагент не должен гидролизываться, окисляться или восстанавливаться компонентами раствора).

Для лучшего разделения фаз после их перемешивания необходимо, чтобы экстрагент имел низкую вязкость и отличался от водной фазы по плотности. В целях безопасности экстрагент должен быть относительно мало летучим, трудно воспламеняемым и нетоксичным.

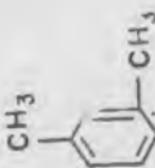
Разбавители применяют для уменьшения плотности, вязкости экстрагента и снижения его потерь. Естественно, что они должны отличаться низкой плотностью и вязкостью. Обязательными дополнительными условиями являются низкая стоимость разбавителя и безопасность работы с ним в отношении воспламеняемости и токсических свойств.

Чаще всего в качестве разбавителя применяют керосин (лучше гидрированный). В случае экстракции аминами разбавителем обычно служит смесь керосина с дециловым или октиловым спиртом. Иногда в качестве разбавителей используют дибутиловый эфир триэтиленгликоля, диизопропиловый эфир, полиалкилбензолы и др.

В табл. 9 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 (или S), степень извлечения E .

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ И РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Экстрагент	Формула	Молекулярная масса	Плотность d_4^{20}	Вязкость, сП	Температура, °С		Растворимость в воде, %
					кипения	воспламенения	
Трибутилфосфат (ТБФ)	$(C_4H_9O)_3PO$	266,32	0,977	3,41	289	145	0,6*
Метилизобутилкетон (МИБК)	$CH_3-C(=O)-C_4H_9$	100,15	0,80	--	115	27,2	1,7—2,2
Метилфенилкетон (ацетофенон)	$CH_3-C(=O)-C_6H_5$	120,15	1,02	2,0	202,3	105,0	Очень малая
Циклогексанон	$CH_2-CH_2-C(=O)-CH_2-CH_2-CH_2$	98,14	0,95	2,45	155,6	33,9	~2,4
Триоктиламин (ТОА)	$(C_8H_{17})_3N$	353	0,805	--	~340	~145	~1,0
Октиловый спирт	$C_8H_{17}OH$	130,22	0,82	10,64	196,3	--	0,06
Ксилол-мета		106,16	0,86	0,61	139,1	27	~0,02
Керосин	--	--	0,78—0,82	--	210—250	~65	--
Уайт-спирит	--	--	--	--	150—190	25,6	--

* Растворимость в кислотах примерно на порядок ниже.

Коэффициент распределения D — отношение общей (аналитической) концентрации элемента в органической и водной фазах при установлении равновесия:

$$D = \frac{\Sigma C_{\text{орг}}}{\Sigma C_{\text{водн}}} = \frac{C_{1(\text{орг})} + C_{2(\text{орг})} + C_{3(\text{орг})} + \dots + C_{l(\text{орг})}}{C_{1(\text{водн})} + C_{2(\text{водн})} + C_{3(\text{водн})} + \dots + C_{l(\text{водн})}}, \quad (\text{VII.1})$$

где C_1, C_2, \dots, C_l — концентрации элемента в различных его химических формах в органической и водной фазах.

В частном случае, когда в органической и водной фазах соединение экстрагируемого элемента имеет одинаковый состав, выражение упрощается:

$$D = K_d = \frac{C_{1(\text{орг})}}{C_{1(\text{водн})}}. \quad (\text{VII.2})$$

Таким образом, K_d — частный случай D , выражает известный закон распределения Нернста.

При постоянных температуре и давлении условием равновесия является равенство химических потенциалов в обеих фазах:

$$\mu_{\text{водн}} = \mu_{\text{орг}}$$

или

$$\mu_{\text{водн}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{водн}} = \mu_{\text{орг}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{орг}},$$

где $\mu_{\text{водн}}^{\circ}$ и $\mu_{\text{орг}}^{\circ}$ — стандартные химические потенциалы в водной и органической фазах;
 $a_{\text{водн}}$ и $a_{\text{орг}}$ — активности соединений в водной и органической фазах.

Отсюда:

$$K_p = \frac{a_{\text{орг}}}{a_{\text{водн}}} = \frac{C_{\text{орг}} \gamma_{\text{орг}}}{C_{\text{водн}} \gamma_{\text{водн}}} = \exp \left(\frac{\mu_{\text{водн}}^{\circ} - \mu_{\text{орг}}^{\circ}}{RT} \right),$$

$$K_d = \frac{C_{\text{орг}}}{C_{\text{водн}}} = \frac{\gamma_{\text{водн}}}{\gamma_{\text{орг}}} \exp \left(\frac{\mu_{\text{водн}}^{\circ} - \mu_{\text{орг}}^{\circ}}{RT} \right), \quad (\text{VII.3})$$

Константы распределения и равновесия связаны между собой выражением

$$K_d = K_p \frac{\gamma_{\text{водн}}}{\gamma_{\text{орг}}} \quad (\text{VII.4})$$

Для разбавленных растворов $\gamma_{\text{водн}} = \gamma_{\text{орг}} = 1$. В этом случае $K_d = K_p$ не зависит от концентрации:

$$K_d = K_p = \frac{C_0}{C_B} \quad (\text{VII.5})$$

Для случая, когда $\gamma_B \neq \gamma_0 \neq 1$, зная коэффициент активности в водной фазе, можно экспериментально определить из уравнения (VII.4) коэффициент активности в органической фазе.

Поскольку большей частью $\gamma_{\text{водн}} \neq \gamma_{\text{орг}} \neq 1$, константы распределения K_d и D не являются постоянными величинами и зависят от концентрации элемента, а также нонного состава раствора, кислотности. Поэтому приводимые в литературе значения коэффициентов распределения имеют ценность лишь в том случае, если даны все условия экстракции (концентрации элемента в водной фазе и состав ее по другим компонентам, состав органической фазы и др.).

Коэффициент разделения β равен отношению коэффициентов распределения двух разделяемых металлов:

$$\beta = \frac{D_1}{D_2} \quad (\text{VII.6})$$

Практически применяют экстракционные системы с $\beta \geq 2$.

Степень экстракции E — процент извлечения в органическую фазу от общего количества вещества в обеих фазах. При одинаковых объемах водной и органической фаз

$$E = \frac{C_{\text{орг}} 100}{C_{\text{орг}} + C_{\text{водн}}} = \frac{\frac{C_{\text{орг}}}{C_{\text{водн}}} 100}{\frac{C_{\text{орг}}}{C_{\text{водн}}} + 1} = \frac{D 100}{D + 1} \quad (\text{VII.7})$$

При разных объемах водной $V_{\text{водн}}$ и органической $V_{\text{орг}}$ фаз

$$E = \frac{C_{\text{орг}} V_{\text{орг}} 100}{C_{\text{орг}} V_{\text{орг}} + C_{\text{водн}} V_{\text{водн}}} = \frac{C_{\text{орг}} 100}{C_{\text{орг}} + C_{\text{водн}} \frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}}} =$$

$$= \frac{100D}{D + \frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}}} \quad (\text{VII.8})$$

§ 2. Основные типы экстракционных процессов [1—4]

Классификация экстракционных процессов

В водных растворах ионы гидратированы и прочно удерживаются в водной фазе. Переход гидратированного иона из водной фазы в органическую жидкость (обычно малополярное вещество с низкой диэлектрической постоянной) энергетически не выгоден.

Изменение энергии Гиббса ΔG при переносе иона с радиусом r и зарядом $n \cdot e$ из водной фазы в органическую в первом приближении определяется формулой Борна

$$\Delta G = \frac{n^2 e^2}{2r} \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{орг}}} - \frac{1}{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}} \right), \quad (\text{VII.9})$$

где $\epsilon_{\text{орг}}$ и $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ — диэлектрические проницаемости органической жидкости и воды.

Например, при $\epsilon_{\text{орг}} = 10$, $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 80$ и радиусе иона $r = 2 \text{ \AA}$ $\Delta G = +7,25$ ккал/г-ион, что для экстракции диссоциированных молекул 1—1 электролита дает $\Delta G = +14,5$ ккал/моль. Чтобы произошла экстракция, эта энергия должна быть компенсирована.

Наиболее благоприятные условия для экстракции создаются при образовании нейтральных молекул с частичной или полной дегидратацией. Такие молекулы, в особенности если они крупные, нарушают структуру воды и выталкиваются в менее упорядоченную органическую фазу.

Предложено много различных классификаций экстракционных процессов, в основу их положены либо характер экстрагирующегося соединения, либо природа экстрагента. Для рассмотрения процессов экстракции,

используемых в гидрометаллургии, удобно их классифицировать на четыре группы:

1. Простое физическое распределение.

2. Катионообменная экстракция — экстракция органическими кислотами или их солями, а также хелатообразующими реагентами.

3. Анионообменная экстракция — экстракция солями органических оснований.

4. Экстракция нейтральными экстрагентами (спиртами, эфирами, кетонами) по сольватному или гидратно-сольватному механизму.

Простое физическое распределение

К этой группе относятся сравнительно редкие случаи, когда экстракция не сопровождается химическим взаимодействием.

В данном случае экстрагируются симметричные ковалентные молекулы (например I_2 или $GeCl_4$), растворимость которых в органическом растворителе обычно на порядок выше, чем в воде. К этому типу примыкает 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.

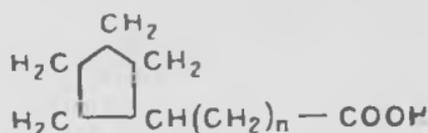
Катионообменная экстракция

К этой группе относится экстракция катионов металлов органическими кислотами, 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:

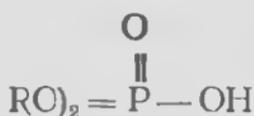


Затраты энергии при переходе катиона в органическую фазу в этом случае компенсируются переходом иона того же знака из органической в водную фазу.

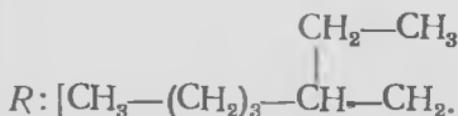
Распространенными катионообменными экстрагентами (жидкими катионообменниками) являются кислоты жирного ряда (и их соли) с числом углеродных атомов в цепочке радикала от 7 до 9; нафтеновые кислоты



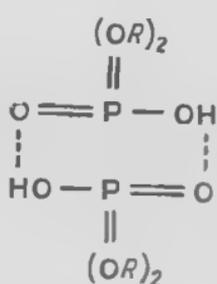
и их соли, а также алкилфосфорные кислоты, среди которых широко используется ди-2-этилгексилфосфорная кислота (сокращению Д2ЭГФК)



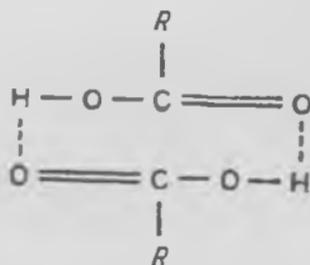
где



Органические кислоты обычно применяют растворенными в инертном разбавителе (керосине и др.). Они находятся в органической фазе в димеризованной форме, что обусловлено водородными связями между протоном кислоты и кислородом групп $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$:



*Димерная молекула
Д2ЭГФК*

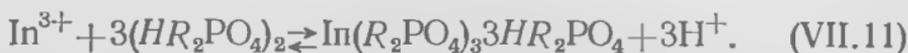


*Димерная молекула
кислоты жирного ряда*

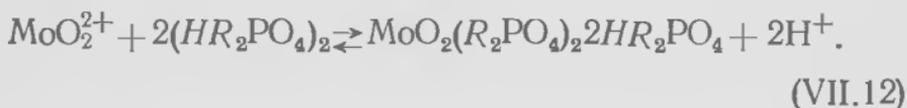
В слабокислой среде Д2ЭГФК экстрагирует катионы по катионообменному механизму. Однако вследствие то-

го, 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).

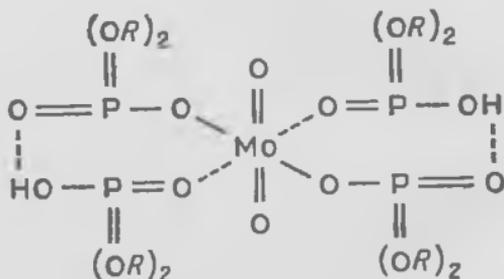
Так, например, катион In^{3+} экстрагируется ДЭГФК по реакции



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 внутрикислотного соединения (хелата).

Как выше сказано, к катионообменным экстрагентам могут быть отнесены хелатообразующие реагенты (вещества, в молекуле которых одновременно имеются группы, способные образовать с катионом металла валентную и координационные связи).

К группам, взаимодействие с которыми приводит к валентной связи, относятся: —COOH; —SO₃H; —NOH (оксимная группа); —OH (энольный гидроксил, резуль-

тат перегруппировки —CH₂—C(=O)— ⇌ —CH=C(OH)—); —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 —C(=O)—; аминогруппы —NH₂, ≡N, оксимная группа =NOH; кислород гидроксильной молекулы спирта и др.

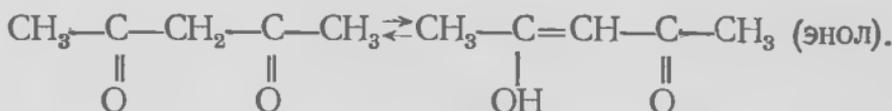
Таким образом, молекулы всех хелатообразующих реагентов представляют собой полидентатные лиганды (бидентатные и выше), образующие внутрикомплексные (хелатные) соединения. Если координационное число иона металла не превышает его удвоенной валентности, то хелат координационно насыщен (нет свободных координационных связей). Если же координационное число больше удвоенной валентности, то часть координационных мест свободна и в водных растворах будет занята молекулами воды, которые при экстракции вытесняются или блокируются (за счет образования водородных связей между молекулами воды и органическими молекулами разбавителя).

Установлено, что внутрикомплексные соединения первоначально образуются в водной фазе, а затем распределяются между водной и органической фазами. Большой частью для экстракции применяют хелатообразующие реагенты, являющиеся слабыми кислотами (константы диссоциации меньше 10⁻³—10⁻⁴).

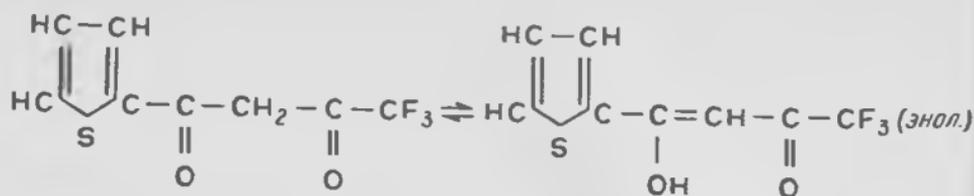
Ниже рассмотрены некоторые распространенные хелатообразующие реагенты [2].

1. Реагенты класса β-дикетон:

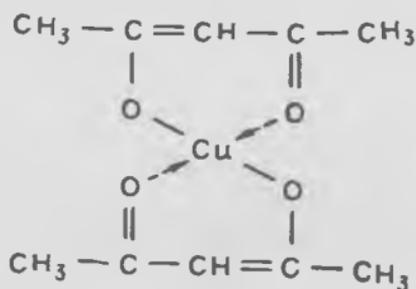
а) ацетилацетон (НАА)



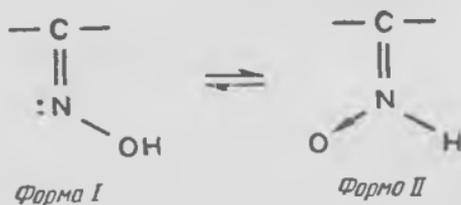
б) теноилтрифторацетон (НТТА)



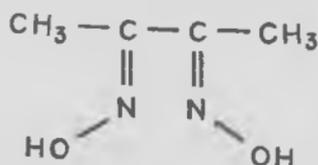
Особенностью реагентов НАА и НТТА является то, что внутрикомплексное соединение с металлом образует активная — энольная форма, содержащая гидроксильную группу. Так, например, с энольной формой ацетилацетона Cu (II) образует хелат:



2. Оксимы. Оксимная группа, характерная для реагентов этого класса, существует в двух таутомерных формах:

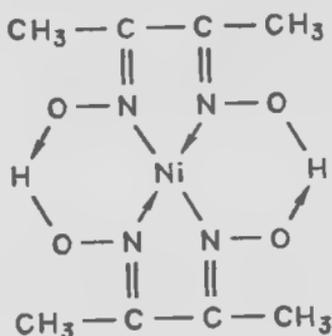


Водород формы (II) может замещаться металлом. К классу оксимов относится диметилглиоксим (реактив Чу-гаева):

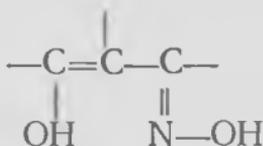


Этот реагент специфичен для Ni , Pb(II) , Fe(II) .

Структурная формула хелата с никелем:

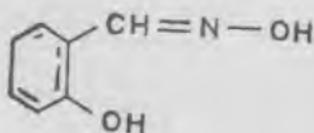


3. *Оксиоксимы*. В молекуле оксиоксимов содержатся две активные группы — оксимная и гидроксильная:

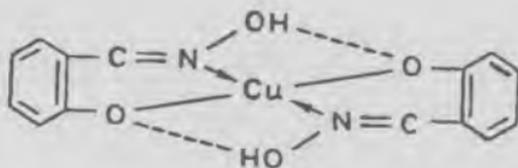


К классу оксиоксимов относятся реагенты для экстракции меди — салицилальдоксим и нашедшие практическое использование экстрагенты типа Lix.

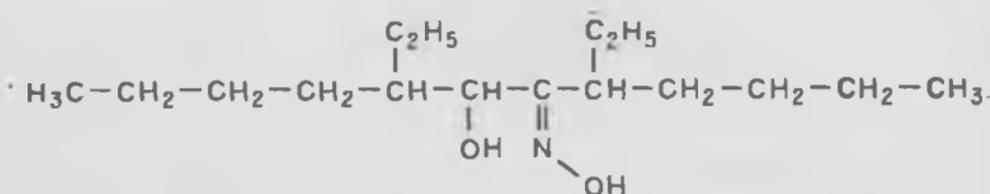
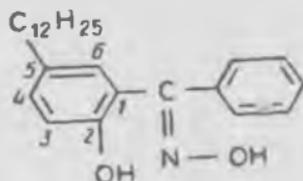
Салицилальдоксим



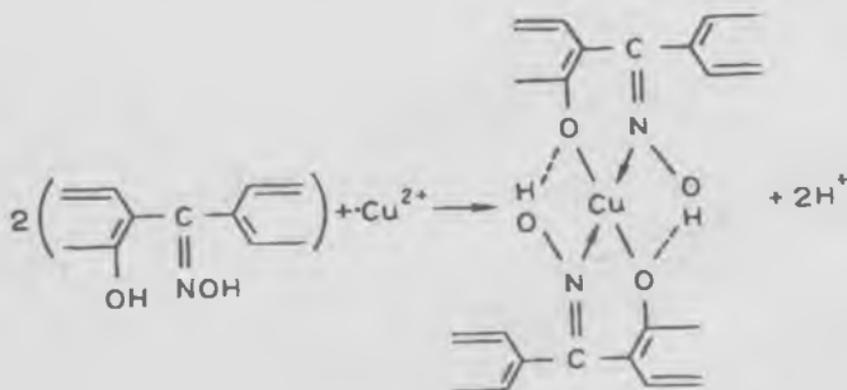
Образует с Cu (II) хелат, используемый в химическом анализе:



В 60-х годах для селективной экстракции меди из промышленных растворов нашли применение оксиоксимы типа Lix-63 (2-гидрокси-5-додецил-бензофеноксим) и Lix-64 (5, 8-диэтил-7-гидрокси-6-додеканоксим), имеющие следующие формулы:



При взаимодействии Lix-63 с катионом меди образуется хелат:



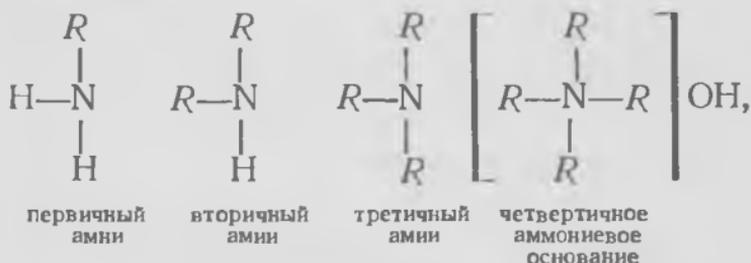
Медь экстрагируется с высокими показателями при экстракции растворами Lix в керосине ($\sim 6\%$) как из слабых кислотных сульфатных растворов ($\text{pH}=2-2,5$), так и из аммиачных растворов [5].

Хелатообразующие реагенты сложнее 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.

Экстракция хелатообразующими реагентами до недавнего времени использовалась в химическом анализе. Однако в настоящее время показана экономическая целесообразность экстракции меди из промышленных растворов реагентами типа оксиоксимов [5].

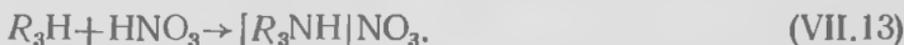
Все используемые в гидрометаллургии анионообменные экстрагенты (жидкие анионообменники) относятся к классу аминов (органических оснований).

Амины — алкильные производные аммиака. В зависимости от числа атомов, замещенных в аммиаке алкильными радикалами, различают первичные, вторичные и третичные амины. К аминам относятся также четвертичные аммониевые основания (производные иона аммония) и их соли:



где R — углеводородный радикал.

В аминах, как и в аммиаке, азот имеет неподеленную пару электронов, что обуславливает способность к образованию координационных соединений:



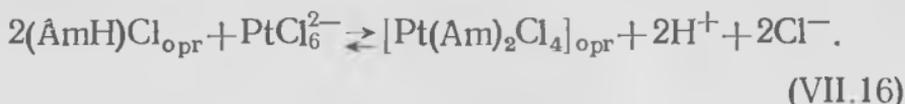
Образующиеся соли амина способны обменивать анион кислоты на анионы, содержащие металл:



Используемые в гидрометаллургии амины содержат обычно углеводородные радикалы с числом углеродных атомов от 7 до 9. Распространенный экстрагент — триоктиламин (ТОА): $(C_8H_{17})_3N$.

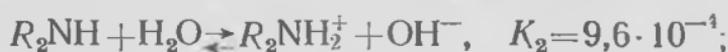
Помимо экстракции по механизму межфазного анионного обмена по приведенным выше реакциям, экстракция аминами иногда протекает по механизму внедрения амина во внутреннюю координационную сферу экстрагируемого комплексного аниона. Это характерно для металлов, способных к образованию прочных координаци-

онных связей металл — азот, например для платиновых металлов:



Способность аминов к участию в реакциях внедрения изменяется в последовательности: первичный амин > вторичный амин > третичный амин. Это объясняется увеличением стерических (пространственных) препятствий для взаимодействия атома азота с атомом металла при росте числа алкильных цепочек.

Первичные, вторичные и третичные амины имеют сравнительно небольшую основность, близкую к основности аммиака, что видно из приведенных ниже констант реакций взаимодействия аммиака и аминов с водой ($R = \text{C}_2\text{H}_5$):



В щелочной среде реакция сдвигается влево, т. е. амин присутствует не в виде катиона соли, способной обменивать анион, а в виде нейтральной молекулы. Поэтому амины экстрагируют анионы металлов только в кислых средах.

Четвертичные аммониевые основания (ЧАО) — сравнительно сильные основания, образующие хорошо диссоциирующие соли. В отличие от аминов они способны экстрагировать металлсодержащие анионы не только из кислых, но и из щелочных сред.

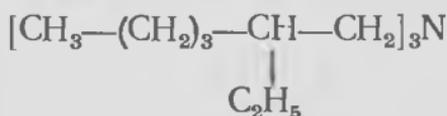
Экстракционная способность аминов повышается в ряду



что связано с возрастающей основностью.

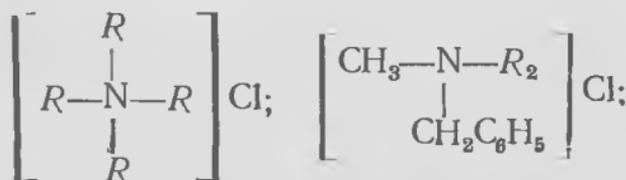
Сильное влияние на экстракцию оказывает разветвление в углеводородной цепи, которое вызывает стерическое

ческие затруднения, экранируя атом азота. Так, например, три-*n*-октиламин $(C_8H_{17})_3N$ экстрагирует молибден из слабокислого раствора с коэффициентом распределения $D=200$, а три (2-этилгексил)-амин



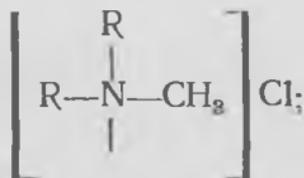
из-за экранирования азота этильными группами только с $D < 1$.

Экстракционные свойства солей ЧАО также существенно зависят от типа углеводородных радикалов. Используют ЧАО с алкильными ($R=C_8H_{17}$ и др.), метильными и бензильными ($R=C_2H_5CH_2$) радикалами, например:



тетраалкиламмоний-хлорид

диалкилметилбензил-
аммоний-хлорид
(ДАМБАХ)



диалкилдиметилламмоний-хлорид

Соли четвертичных аммониевых оснований экстрагируют анионы металлов только по механизму межфазного ионного обмена:



где n — заряд металлсодержащего аниона;

m — заряд аниона соли ЧАО;

Y — анион кислоты.

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 разбавителях (керосине и других углеводородах). Для улучшения растворимости (исключения выделения третьей фазы) в органическую фазу добавляют спирты с длинной прямой цепью в количестве 5—15% или больше. Однако большие концентрации спирта уменьшают степень экстракции, что объясняется взаимодействием его с амином.

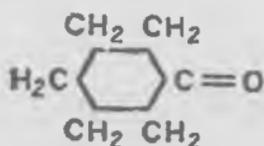
Растворимость солей аминов уменьшается в следующем ряду (по аниону):



Экстракция нейтральными экстрагентами

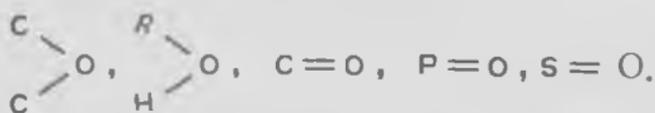
К нейтральным экстрагентам относятся: спирты RON (обычно $R = \text{C}_7 - \text{C}_9$); широко используются кетоны — ме-

тилизобутилкетон $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{C}_4\text{H}_9$ (МИБК), циклогексанон



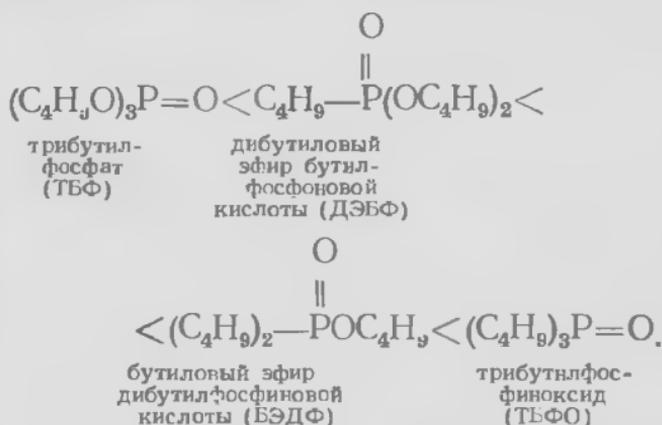
и другие кетоны; простые и сложные эфиры. Среди последних наиболее распространен три-*n*-бутиловый эфир фосфорной кислоты — трибутилфосфат (ТБФ) $(\text{RO})_3\text{P}=\text{O}$ (где $R = \text{C}_4\text{H}_9$), триалкилфосфиноксиды $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$, диалкилсульфоксиды $\text{R}_2\text{S}=\text{O}$.

Все перечисленные классы экстрагентов имеют полярные группы, содержащие кислород:



Электронное облако в молекуле экстрагента смещено к оксидному кислороду.

Экстракционная способность зависит от полярности группы, а также стерической доступности кислорода. Так, простые эфиры имеют меньшую возможность сольватации катиона в связи с трудной доступностью кислорода в линейной молекуле эфира $R-O-R$. У кетонов и сложных эфиров фосфорной кислоты атомы кислорода намного доступнее, так как они связаны с углеродом или фосфором двойной связью (кетонная группа $C=O$ и фосфорильная группа $P=O$). 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.

Нейтральные экстрагенты могут экстрагировать из водных растворов как катионы металлов, так и металл-содержащие анионы. Механизмы экстракции в этих случаях разные.

Сольватный механизм. Молекула экстрагента своей полярной группой непосредственно присоединяется к катиону металла.

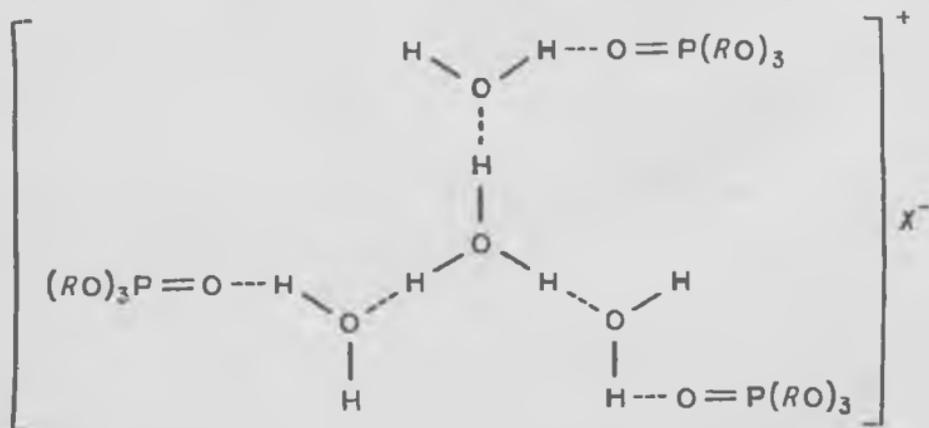
Число присоединяемых молекул экстрагента определяется координационным числом катиона металла (большой частью оно равно шести). Сольватный механизм типичен для трибутилфосфата, фосфиноксидов, содержащих высокополярные группы. По сольватному механизму трибутилфосфатом экстрагируются уралнитрат, нитраты редкоземельных металлов, тория, циркония и др.:



Для нитратов редкоземельных элементов сольватное число равно 3: $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}$. Сольват тория имеет состав $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$. В случае чисто сольватного механизма экстрагируемые комплексы не содержат в своем составе воды. Затраты энергии при переходе молекул из водной фазы в органическую компенсируются энергией сольватации молекул экстрагента.

Лучшие условия для экстракции создаются, если присутствуют в растворе нейтральные молекулы, чему способствует высокая концентрация одноименного аниона в растворе, например в случае нитратов, ионов NO_3^- . Это достигается введением избытка азотной кислоты или нитратов, служащих высаливателями.

Гидратно-сольватный механизм. При экстракции по механизму этого типа образуется сложный катион на основе иона гидроксония, который содержит сольватирующие молекулы экстрагента (например, кетона или ТБФ). К этому катиону присоединяется металлсодержащий анион, что приводит к образованию нейтральной крупной молекулы, извлекаемой в органическую фазу:



В принципе к катиону гидратированного гидроксония могли бы присоединиться шесть молекул ТБФ, однако вследствие стерических затруднений обычно присоединяются 3 молекулы, как выше показано, редко 4 молекулы. Таким образом, состав комплекса будет следующим:



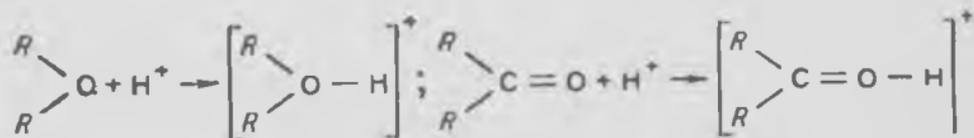
По этому механизму трибутилфосфатом экстрагируются рений, тантал и ниобий из кислых растворов ($\text{X}^- = \text{ReO}_4^-$, TaF_6^- , HTaF_7^-).

Установлен гидратно-сольватный механизм при экстракции некоторых металлов кетонами. Так, из солянокислых растворов анионы $\text{MoO}_2\text{Cl}_3^-$ экстрагируются МИБК и ацетофеноном (метилфенилкетон) в составе соединения [7]:



Во всех этих случаях органическая фаза, насыщенная экстрагируемым металлом, содержит в своем составе воду.

Оксониевый механизм. В сильноокислых средах возможно непосредственное присоединение протона к кислороду молекулы нейтрального экстрагента с образованием оксониевых катионов:



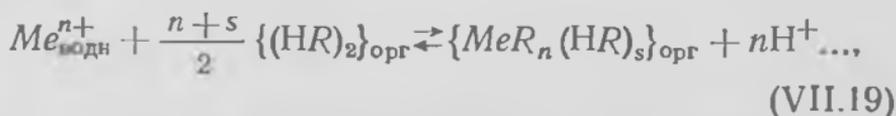
К оксониевым катионам присоединяются анионы, например FeCl_4^- , GaCl_4^- и др., устойчивые в сильноокислых средах.

Кроме чисто гидратно-сольватного и оксониевого механизмов, возможны промежуточные случаи с различным соотношением чисел молекул воды и экстрагента в экстрагируемом соединении.

§ 3. Равновесие катионообменной экстракции

Случай отсутствия полимеризации

Если в водной или органической фазе нет полимерных форм, то экстракция катионов органической кислотой описывается уравнением:



где s — количество дополнительно сольватирующих молекул кислоты;
 $(\text{HR})_2$ — димеризованная молекула кислоты.

Концентрационная константа равновесия реакции (VII. 19)

$$K_c = \frac{[MeR_n(HR)_s]_{орг} [H^+]_{води}^n}{[Me^{n+}]_{води} [(HR)_2]_{орг}^{\frac{n+s}{2}}}, \quad (VII.20)$$

причем в этом выражении

$$\frac{[MeR_n(HR)_s]_{орг}}{[Me^{n+}]_{води}} = D. \quad (VII.21)$$

Поэтому

$$K_c = D \frac{[H^+]_{води}^n}{[(HR)_2]_{орг}^{\frac{n+s}{2}}} \quad (VII.22)$$

и

$$\lg D = \lg K_c + \frac{n+s}{2} \lg [(HR)_2] + n \text{pH}. \quad (VII.23)$$

Если $[(HR)_2]_{орг} \gg [Me^{n+}]_{води}$, то $[(HR)_2]_{орг} \approx \text{const.}$ Из уравнения (VII.22), обозначив через K^1 произведение $K_c \cdot [(HR)_2]^{\frac{n+s}{2}}$, получим $K^1 = D [H^+]_{води}^n$; отсюда

$$\lg D = \lg K^1 + n \cdot \text{pH} \quad (VII.24)$$

Таким образом, $\lg D$ является линейной функцией pH и не зависит от концентрации катионов $[Me^{n+}]$. Наклон прямой равен заряду катиона.

При равном объеме фаз степень экстракции $E = 50\%$, если $D = 1$. Подставив $\lg D = 0$ в уравнение (VII.24), можно определить значение pH, при котором $E = 50\%$ (так называемый pH полуэкстракции — $\text{pH}_{\frac{1}{2}}$):

$$\text{pH}_{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{n} \lg K^1. \quad (VII.25)$$

Так как $D = \frac{E}{100 - E}$,

то, согласно уравнению (VII.24):

$$\lg E - \lg(100 - E) = \lg K^1 + n \cdot \text{pH}.$$

Типичные кривые зависимости степени экстракции катионов двухвалентных металлов монокарбоновыми кислотами от рН показаны на рис. 96. Для неразбавленных алифатических монокарбоновых кислот фракций C_7 — C_9 изучена зависимость $E=f(pH)$ для 28 элементов

ТАБЛИЦА 10

КАТИОНООБМЕННЫЕ РЯДЫ
(ПО ГИНДИНУ Л. М.) [8]
ПРИ ЭКСТРАКЦИИ
АЛИФАТИЧЕСКИМИ
МОНОКАРБОНОВЫМИ
КИСЛОТАМИ

Me^+	$pH_{1/2}$	Me^{2+}	$pH_{1/2}$	Me^{3+}	$pH_{1/2}$
Ag	3,5	Sn	1,96	Bi	0,46
Cs	4,60	Pb	2,5	Fe	0,99
Rb	4,60	Cu	3,14	Ti	1,3
K	4,60	Cd	3,78	Sb	2,3
Na	5,1	Zr	4,32	Ga	2,58
Li	5,74	Ca	4,38	Cr	2,64
		Ba	4,39	In	3,13
		Ni	4,56	Al	3,19
		Co	4,68	Ce	3,42
		Mn	4,74	Y	3,42
		Mg	4,93	La	3,59

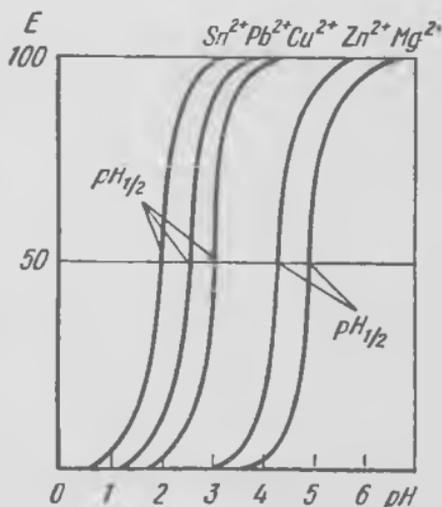


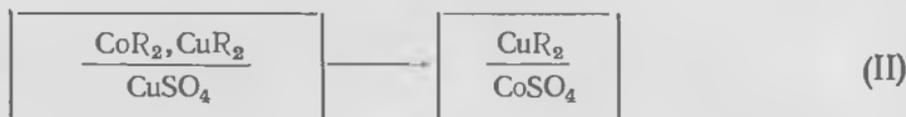
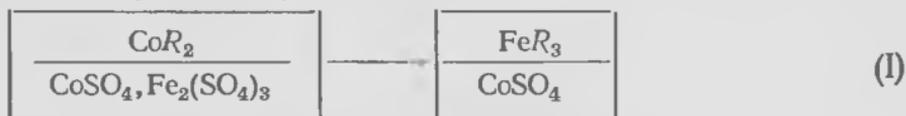
Рис. 96. Кривые зависимости степени экстракции от рН раствора при экстракции катионов двухвалентных металлов алифатическими монокарбоновыми кислотами

и построены катионообменные ряды (табл. 10) [8]. Экстрагируемость ионов металлов уменьшается с возрастанием рН полуэкстракции, т. е. катион, стоящий в ряду выше, вытесняет из органической фазы все ниже стоящие катионы.

Экстрагируемость, как правило, снижается при переходе от Me^{3+} к Me^{2+} и Me^+ , т. е. с ростом основности элементов. В ряду катионов с одинаковым зарядом существенное значение имеют различия в энергиях гидратации ионов.

Разделение катионов по типу обменных межфазных реакций металл — металл используется в гидрометаллургии. Этим способом с помощью органических кислот жирного ряда можно разделить Fe и Co, Cu и Co, далеко стоящие в катионообменном ряду, а также близко стоящие Co и Ni. В последнем случае требуется проведение многоступенчатой экстракции.

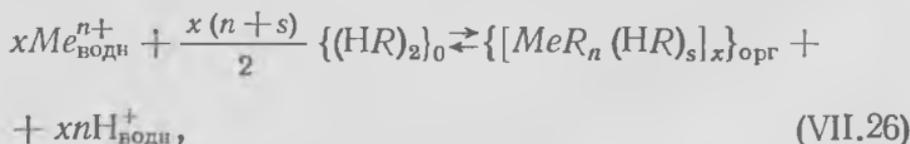
Примеры разделения элементов на основе реакций межфазного катионного обмена (вверху органическая фаза, внизу водная):



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 соединения в органической фазе

Уравнение экстракции в этом случае имеет вид:



где x — степень полимеризации.

Обозначим аналитическую молярную концентрацию металла в органической фазе $[\text{Me}]_{\text{орг}}$. Тогда молярная концентрация полимера $[\text{MeR}_n(\text{HR})_s]_x$ будет $\frac{[\text{Me}]_{\text{орг}}}{x}$.

Константа равновесия реакции экстракции равна

$$K = \frac{\frac{[\text{Me}]_{\text{орг}}}{x} [\text{H}^+]_{\text{водн}}^{xn}}{[\text{Me}^{n+}]_{\text{водн}}^x [(\text{HR})_2]_{\text{орг}}^{\frac{x(n+s)}{2}}} \quad (\text{VII.27})$$

или

$$Kx = \frac{[\text{Me}]_{\text{орг}} [\text{H}^+]_{\text{водн}}^{xn}}{[\text{Me}^{n+}]_{\text{водн}}^x [(\text{HR})_2]_{\text{орг}}^{\frac{x(n+s)}{2}}} \quad (\text{VII.28})$$

$$\text{Поскольку } \frac{[Me]_{\text{орг}}}{[Me^{n+}]_{\text{водн}}} = D,$$

$$Kx = D \frac{[H^+]_{\text{водн}}^{xn}}{[Me^{n+}]_{\text{водн}}^{x-1} [(HR)_2]_{\text{орг}}^{\frac{x(n+s)}{2}}}, \quad (\text{VII.29})$$

$$\lg D = \lg K + \lg x + (x-1) \lg [Me^{n+}]_{\text{водн}} + \\ + \frac{x(n+s)}{2} \lg [(HR)_2]_{\text{орг}} + x \cdot n \cdot \text{pH}. \quad (\text{VII.30})$$

Выразим $[Me^{n+}]_{\text{водн}}$ через исходную концентрацию $[Me]_{\text{исх}}$. При одинаковых объемах органической и водной фаз

$$D = \frac{[Me]_{\text{исх}} - [Me^{n+}]_{\text{водн}}}{[Me^{n+}]_{\text{водн}}}. \quad (\text{VII.31})$$

Из уравнения (VII.31) получим

$$[Me]_{\text{исх}} = [Me^{n+}]_{\text{водн}} (D + 1),$$

$$[Me^{n+}]_{\text{водн}} = \frac{[Me]_{\text{исх}}}{1 + D}. \quad (\text{VII.32})$$

Подставив значение $[Me^{n+}]$ из уравнения (VII.32) в (VII.30), получим

$$\lg D = \lg K + \lg x + (x-1) \lg [Me]_{\text{исх}} - (x-1) \lg (D + 1) + \\ + \frac{x(n+s)}{2} \lg [(HR)_2]_{\text{орг}} + xn \cdot \text{pH}; \quad (\text{VII.33})$$

$$\lg [D(D+1)^{x-1}] = K_1 + (x-1) \lg [Me]_{\text{исх}} + \\ + \frac{x(n+s)}{2} \lg [(HR)_2]_0 + xn \cdot \text{pH}, \quad (\text{VII.34})$$

где $K_1 = \lg K + \lg x$.

Таким образом, в случае полимеризации коэффициент распределения D зависит от pH, концентрации экстрагента и от исходной концентрации металла.

Уравнение (VII.34) является более общим, чем (VII.23); последнее может быть получено из (VII.34) при $x=1$ (т. е. при отсутствии полимеризации).

Если $D \gg 1$, $D(D+1)^{x-1} \approx D^x$, то

$$\lg D = K_2 + \frac{x-1}{x} \lg [Me]_{исх} + \frac{n+s}{2} \lg [(HR)_2]_{орг} + n \cdot pH, \quad (VII.35)$$

где $K_2 = \frac{K_1}{x}$,

т. е. тангенс угла наклона прямой $\lg D = f(pH)$ 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

$$\lg D = K_1 + (x-1) \lg [Me]_{исх} + \frac{x(n+s)}{2} \lg [(HR)_2]_{орг} + xn \cdot pH \quad (VII.36)$$

и тангенс угла наклона прямой $\lg D = f(pH)$ в x раз больше заряда катиона.

§ 4. Равновесие анионообменной экстракции

Металлсодержащие анионы, извлекаемые в органическую фазу, при анионообменной экстракции имеют различную природу.

Такие металлы, как рений, молибден, вольфрам, находятся в водных растворах в форме простых или полимерных анионов ReO_4^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , $Mo_7O_{24}^{6-}$, $HW_6O_{21}^{5-}$, $W_{12}O_{41}^{10-}$, $W_{12}O_{39}^{6-}$ и других, которые переходят в органическую фазу.

Большое число металлов переходит в органическую фазу в форме комплексных анионов: $CoCl_4^{2-}$, $FeCl_4^-$, $PtCl_6^{2-}$, TaF_7^{2-} и др. Причем в водном растворе преобладающей формой могут быть не комплексные анионы, а катионы металлов.

Экстракция анионов, присутствующих в водной фазе, описывается уравнением



Константа равновесия реакции равна

$$K = \frac{[AmA]_{орг} [X^-]_{водн}^n}{[A^{n-}]_{водн} [AmX]_{орг}^n},$$

$$\frac{[AmA]_{орг}}{[A^{n-}]_{водн}} = D;$$

$$\lg D = \lg K + n \lg [AmX]_{орг} - n \lg [X^-]_{водн}. \quad (VII.38)$$

Таким образом, коэффициент распределения уменьшается по мере увеличения концентрации ионов X^- в водном растворе, тангенс угла наклона прямой $\lg D = f\{\lg [X^-]_{водн}\}$ при $[AmX]_{орг} = \text{const}$ равен заряду аниона.

Величина константы равновесия реакции экстракции, равная коэффициенту распределения при $[AmX]_{орг} = 1$ и $[X^-]_{водн} = 1$ 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



энергия гидратации соответственно повышается:

Ион	ClO_4^-	NO_3^-	Cl^-	F^-	OH^-
$-\Delta G$ гидратации, ккал/г — ион	50	69	79	107	111

Примером практического использования экстракции металлсодержащих анионов может служить извлечение рения из сернокислых растворов триоктиламином (ТОА).

Триоктиламин 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. Реэкстракцию рения из ТОА 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:



$$\beta_n = \frac{[MeX_n^{(n-z)-}]}{[Me^{z+}] [X^-]^n}, \quad (VII.39)$$

где β_n — константа образования комплекса

2. Экстракция комплексного аниона:



Константа равновесия реакции равна

$$K_c = \frac{[Am_{(n-z)} MeX_n]_{\text{орг}} [X^-]_{\text{водн}}^{n-z}}{[MeX_n^{(n-z)-}]_{\text{водн}} [AmX]_{\text{орг}}^{n-z}}. \quad (VII.40)$$

Выразим концентрацию анионного комплекса $MeX_n^{(n-z)-}$ 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 $MeX_n^{(n-z)-}$:

$$\begin{aligned} [Me_{\Sigma}]_{\text{водн}} &= [MeX_n^{(n-z)-}]_{\text{водн}} + [Me^{z+}]_{\text{водн}} = \\ &= [MeX_n^{(n-z)-}]_{\text{водн}} \left(1 + \frac{1}{\beta_n [X^-]_{\text{водн}}^n} \right), \end{aligned}$$

$$[MeX_n^{(n-z)-}]_{\text{водн}} = [Me_{\Sigma}]_{\text{водн}} \frac{\beta_n [X^-]_{\text{водн}}^n}{1 + \beta_n [X^-]_{\text{водн}}^n}. \quad (VII.41)$$

Подставляя (VII.41) в выражение (VII.40), получим

$$K_c = \frac{[Am_{(n-z)} MeX_n]_{\text{орг}} [X^-]_{\text{водн}}^{n-z}}{[Me_{\Sigma}]_{\text{водн}} \frac{\beta_n [X^-]_{\text{водн}}^n}{1 + \beta_n [X^-]_{\text{водн}}^n} [AmX]_{\text{орг}}^{n-z}}. \quad (VII.42)$$

Поскольку

$$\frac{[Am_{(n-z)}MeX_n]_{орг}}{[Me_{\Sigma}]_{водн}} = D,$$

из уравнения (VII.42) получим

$$D = K_c [AmX]_{орг}^{n-z} \frac{\beta_n [X^-]_{водн}^n}{1 + \beta_n [X^-]_{водн}^n} \frac{1}{[X^-]_{водн}^{n-z}}. \quad (VII.43)$$

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:

$$[MeX_n^{(n-z)-}]_{водн} \ll [Me^{z+}]_{водн} \approx [Me_{\Sigma}]_{водн}.$$

В этом случае

$$D = K_c [AmX]_{орг}^{n-z} \beta_n [X^-]_{водн}^n \frac{1}{[X^-]_{водн}^{n-z}},$$

или

$$D = K_{\Sigma} [AmX]_{орг}^{n-z} [X^-]_{водн}^z, \quad (VII.44)$$

где

$$K_{\Sigma} = K_c \beta_n.$$

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 (VII.40).

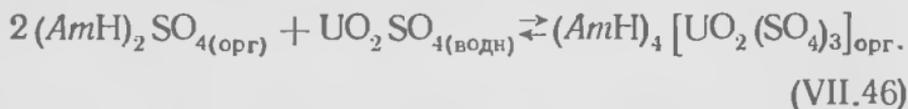
В этом случае

$$D = K_c [AmX]_{орг}^{n-z} \frac{1}{[X^-]_{водн}^{n-z}}, \quad (VII.45)$$

т. е. коэффициент распределения так же, как при экстракции простых анионов, уменьшается по мере увеличения концентрации анионов X^- .

В общем случае, описываемом выражением (VII.43), 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 концентрацией экстрагента.

Экстракция комплексных анионов в наибольшем масштабе используется в промышленности при извлечении урана из сульфатных растворов аминами (амекс-процесс) [6]. Реакцию экстрагирования можно представить как присоединение недиссоциированной молекулы сульфата уранила к сульфату амина:



Экстракцию проводят из растворов, содержащих до 1г/л урана при $pH \approx 3$. В качестве экстрагента используют 5%-ный раствор третичного или разветвленного вторичного амина в керосине с добавкой 2—4% *n*-додецилового 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 $\sim 99,5\%$). Резэкстракцию проводят контактом органической фазы с раствором хлоридов, нитратов или соды при $V_{орг} : V_{водн} = 5—10 : 1$, получая растворы с содержанием урана до 40 г/л. В цветной металлургии экстракцию аминами применяют для извлечения и концентрирования рения, выделения и очистки кобальта, платиновых и ряда других металлов [6].

§ 5. 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 раст-

воре и ТБФ в разбавителе ($\gamma_{Me^{n+}} = \gamma_{ТБФ} = 1$) константа реакции равна

$$K_C = \frac{[Me(NO_3)_n \cdot q \text{ ТБФ}]_{\text{орг}}}{[Me^{n+}]_{\text{водн}} [ТБФ]_{\text{орг}}^q [NO_3^-]_{\text{водн}}^n} \quad (\text{VII.48})$$

Так как

$$\frac{[Me(NO_3)_n \cdot q \text{ ТБФ}]_{\text{орг}}}{[Me^{n+}]_{\text{водн}}} = D, \quad (\text{VII.49})$$

то

$$K_C = \frac{D}{[ТБФ]_{\text{орг}}^q [NO_3^-]_{\text{водн}}^n} \quad (\text{VII.50})$$

При $[NO_3^-] = \text{const. } D = K' [ТБФ]_{\text{орг}}^q$ и

$$\lg D = \lg K' + q \lg [ТБФ]_{\text{орг}}, \quad (\text{VII.51})$$

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 $NaNO_3$, или $Al(NO_3)_3$ и др.). Действие высаливателя обусловлено двумя факторами:

1) увеличением D вследствие повышения концентрации недиссоциированного комплекса (влияние одноименного иона);

2) 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 и кислота. При концентрациях HNO_3 до 4 моль/л образуется моносольват $HNO_3 \cdot \text{ТБФ}$, при более высокой концентрации — дисольват $HNO_3 \cdot 2\text{ТБФ}$. В связи с этим с увеличением концентрации HNO_3 D может уменьшаться (например, при экстракции U, Th).

В других случаях с увеличением концентрации HNO_3 D непрерывно растет (Zr , РЗЭ), 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 ионов H^+ , что ясно из уравнения экстракции



$$K_C = \frac{[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}]_{\text{орг}}}{[\text{ZrO}^{2+}]_{\text{водн}} [\text{NO}_3^-]_{\text{водн}}^4 [\text{H}^+]_{\text{водн}}^2 [\text{ТБФ}]_{\text{орг}}^2},$$

В этом случае

$$D = K_C [\text{NO}_3^-]_{\text{водн}}^4 [\text{H}^+]_{\text{водн}}^2 [\text{ТБФ}]_{\text{орг}}^2. \quad (\text{VII.52})$$

При $[\text{NO}_3^-] = \text{const}$ и $[\text{H}^+] = \text{const}$ $D = K' [\text{ТБФ}]^2$ и $\lg D = \lg K' + 2 \lg [\text{ТБФ}]$, где

$$K' = K_C [\text{NO}_3^-]_{\text{водн}} [\text{H}^+]_{\text{водн}}.$$

В соответствии с уравнением (VII.52) коэффициенты распределения циркония и гафния растут с концентрацией HNO_3 . Напротив, коэффициент разделения $\beta = \frac{D_{\text{Zr}}}{D_{\text{Hf}}}$ уменьшается с увеличением концентрации кислоты, так как D_{Hf} увеличивается в большей степени, чем D_{Zr} (см. рис. 97). Поэтому разделение циркония и гафния экстракцией ТБФ выгодно осуществлять при концентрации $\text{HNO}_3 \sim 5\text{-н.}$, когда значение β велико (~ 12), и в то же время величина коэффициента распределения циркония достаточна для извлечения его в органическую фазу.

Другой важный случай применения экстракции нейтральными экстрагентами (метилизобутилкетонем или трибутилфосфатом) — 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 комплексных кислот H_2TaF_7 , H_2NbF_7 , HTaF_6 и HNbF_6 . Из таких растворов ниобий и тантал экстрагируются по гидратно-сольватному механизму с образованием комплексов состава $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \dots 3\text{ТБФ}]^+ \text{A}^-$, где $\text{A}^- = \text{TaF}_6^-$, NbF_6^- , HTaF_7^-

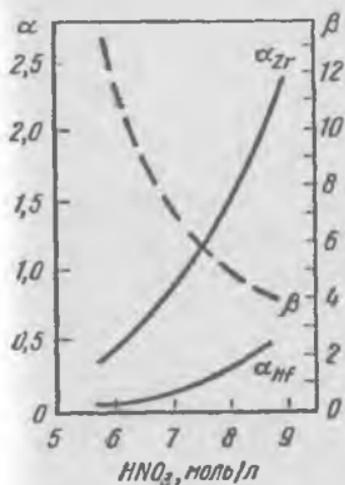


Рис. 97. Зависимость коэффициентов распределения и коэффициентов разделения циркония и гафния между органической фазой (20%-ный раствор ТБФ в керосине) и водной фазой от концентрации HNO_3 (в исходной водной фазе 10 г/л Zr, 0,2 г/л Nb)

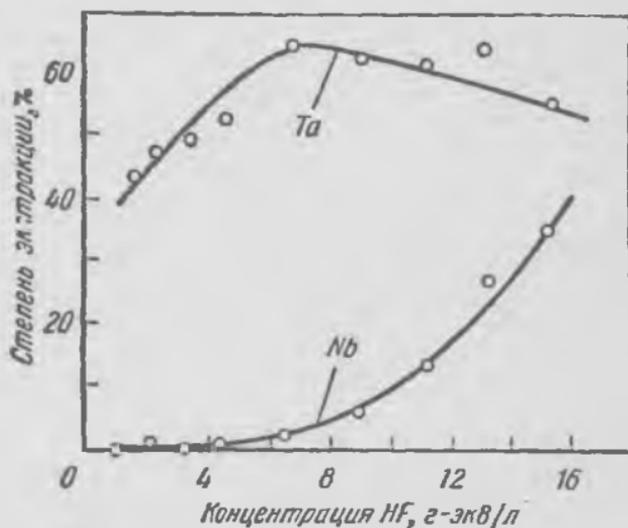
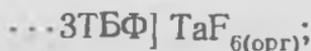


Рис. 98. Степень экстракции тантала и ниобия метилэтилкетонем в зависимости от концентрации плавиковой кислоты (в исходной водной фазе 16 г/л Ta, 19,2 г/л Nb)

или HNbF_7^- . Реакцию экстракции можно описать уравнением



$$K_C = \frac{[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3 \dots 3\text{ТБФ}]_0}{[\text{TaF}_6^-]_{\text{водн}} [\text{H}^+]_{\text{водн}} [\text{ТБФ}]_{\text{орг}}^3};$$

$$D = K_C [\text{H}^+]_{\text{водн}} [\text{ТБФ}]_{\text{орг}}^3.$$

Таким образом, коэффициент распределения (и соответственно степень экстракции) должен возрастать с увеличением концентрации кислоты. При низкой концентрации плавиковой кислоты (1—3 м/л) ниобий практически не экстрагируется, тогда как для тантала сохра-

няется высокая степень экстракции (рис. 98). Такое поведение тантала объясняется тем, что при низкой концентрации HF тантал находится в растворе в составе $Ta(OH)F_4$ и TaF_5 , которые экстрагируются с образованием сольватов $Ta(OH)F_4 \cdot n TB\Phi$ и $TaF_5 \cdot n TB\Phi$ [19]. С повышением концентрации HF образуются фторотанталовые кислоты и доминирующим становится гидратно-сольватный механизм.

Ниобий в слабокислых растворах находится в составе оксифторниобиевой кислоты H_2NbOF_5 , не экстрагируемой TBΦ в этих условиях.

Максимум на кривой экстракции тантала объясняется извлечением в органическую фазу HF, возрастающим с увеличением концентрации кислоты; с TBΦ HF образует сольваты $TB\Phi \cdot HF$, $TB\Phi(HF)_2$ и $TB\Phi(HF)_4$.

Технология извлечения и разделения тантала и ниобия экстракцией TBΦ из плавиково-кислых растворов включает три стадии: 1) из раствора с концентрацией $HF \approx 12$ моль/л экстрагируют совместно Ta+Nb, отделяя их от примесей (Fe, Mn, Ti, Si, Sn и др.), имеющих низкие коэффициенты распределения ($D=0,001-0,01$);

2) реэкстрагируют Nb небольшим количеством воды, взятым из расчета на получение реэкстракта с концентрацией $HF \sim 2$ моль/л (плавиковая кислота реэкстрагируется вместе с Nb и, кроме того, образуется при гидролизе H_2NbF_7 до H_2NbOF_5);

3) реэкстрагируют Ta раствором NH_4F .

§ 6. Синергетный эффект при использовании двух экстрагентов

При использовании смеси двух экстрагентов в ряде случаев наблюдаются отклонения от аддитивности экстракции. 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) определяется уравнением [5]

$$ЭС = \frac{D_{\text{эсп}}}{D_{\text{рвсч}}}, \quad (\text{VII.53})$$

где $D_{\text{эксп}}$ и $D_{\text{расч}}$ — найденный экспериментально и вычисленный (из предположения аддитивности) коэффициент распределения.

Если $\text{ЭС} = 1$, синергетный (или антисинергетный) эффект отсутствует; если $\text{ЭС} > 1$, имеет место синергетный эффект, если $\text{ЭС} < 1$ — антисинергетный эффект.

Для системы из смеси экстрагентов Э_1 и Э_2 $D_{\text{расч}}(D_{\text{Э}_1+\text{Э}_2})$ можно определить по формуле [9]:

$$\lg D_{\text{Э}_1+\text{Э}_2} = \lg D_{\text{Э}_1} - x_2 (\lg D_{\text{Э}_1} - \lg D_{\text{Э}_2}), \quad (\text{VII.54})$$

где x_2 — мольная доля второго экстрагента.

Синергетные эффекты наблюдаются в ряде систем с солеобразующим (органические кислоты, амины) и нейтральным экстрагентом (ТБФ, кетоны), двумя нейтральными экстрагентами, смесью катионного и анионного экстрагента, в системах хелатный агент — нейтральный лиганд [10].

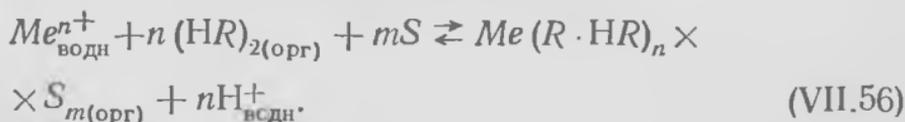
Рассмотрим в качестве примера лишь некоторые случаи синергизма.

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—10 000 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.

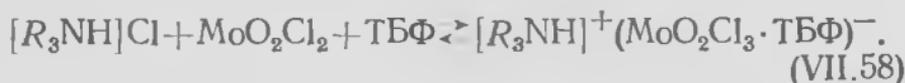
В других случаях синергизм в рассматриваемой системе объясняется вытеснением сольватно связанной воды молекулами нейтрального экстрагента:



Это приводит к образованию лучше экстрагируемого комплекса.

Менее выражен синергизм при экстракции смесями анионообменного (амины) и нейтрального экстрагента (например, ТБФ). Некоторые исследователи считают, что синергизм в такой системе вызван частичным замещением сольватной воды в соли амина молекулами нейтрального экстрагента, аналогично уравнению (VII.57).

В. С. Шмидт с сотрудниками показали, что синергетный эффект при экстракции молибдена (VI) из солянокислых растворов смесью ТОА и ТБФ объясняется присоединением молекулы ТБФ к анионному комплексу молибдена. Экстракция протекает по реакции [11]:



Синергетизм при экстракции смесью анионного и катионного 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 катион (амин).

§ 7. Методы исследования механизма экстракции

О механизмах экстракции и 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 органической фазы (раствора экстрагента в разбавителе) экстрагируемой солью. Следует учитывать, что методом насыщения при существовании нескольких сольватов определяют только один из них с минимальным числом сольватирующих молекул.

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 [уравнения (VII.24), (VII.38), (VII.51)]. В этом методе сольватное число определяется как тангенс угла наклона зависимости логарифма коэффициента распределения от логарифма концентрации экстрагента. Метод можно использовать при низких концентрациях экстрагента в органической фазе (когда коэффициент активности $\gamma_0 \approx 1$) и при отсутствии полимеризации экстрагента в органической фазе [1].

Метод изомолярных серий Остромысленского — Джебба, применяемый для определения состава сольватов, заключается в изучении зависимости некоторого свойства системы (спектра поглощения, температуры замерзания и др.) от ее состава при постоянной сумме числа молей исходных веществ, но переменном количестве каждого из них. Составу сольвата отвечает максимальное значение определяемого свойства [1, 12]. Как и в случае метода сдвига равновесия, исследования проводят при низких концентрациях взаимодействующих компонентов, когда можно принять, что их коэффициенты активности равны единице.

В исследованиях химизма экстракции важное место среди физических методов занимает инфракрасная спектроскопия (ИКС). 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 позволяет выяснить, имеет ли место сольватный или гидратно-сольватный механизм

экстракции нейтральным экстрагентом. Используют также методы комбинационного рассеяния света и протонного магнитного резонанса. Описание этих методов можно найти в литературе [13, 14].

§ 8. Диаграммы распределения и разделения

А. В. Николаевым для изображения экстракционных фазовых равновесий предложены диаграммы распределения и диаграммы разделения [15]. На диаграмму фазового равновесия (в прямоугольных координатах для

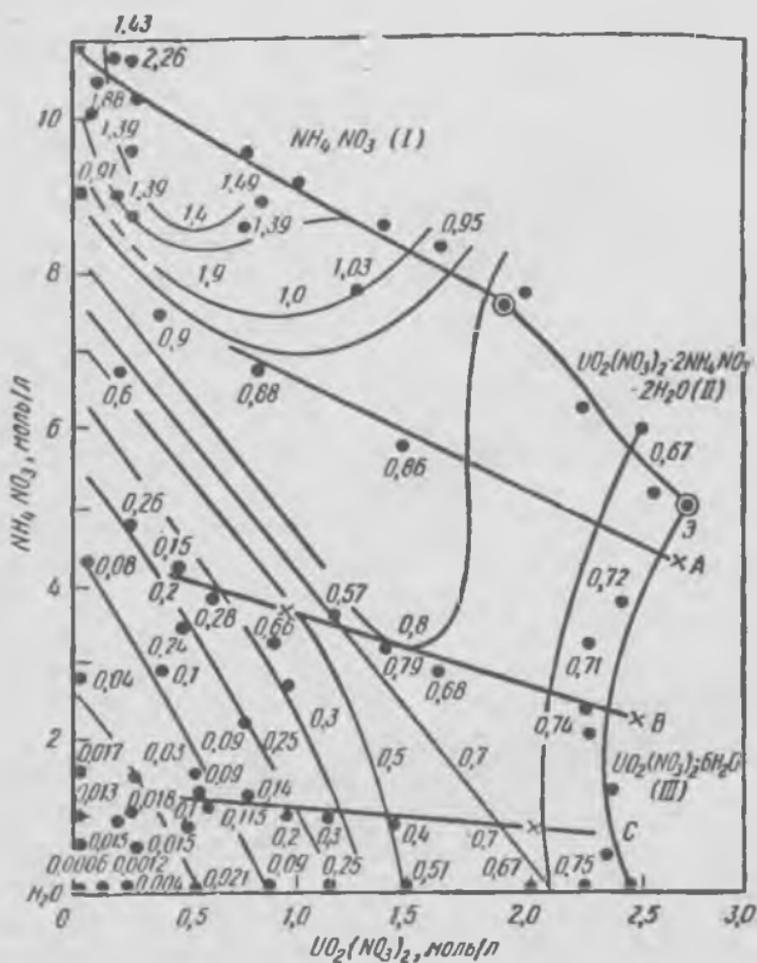


Рис. 99. Диаграмма распределения системы $(\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - (\text{C}_2\text{H}_2\text{O})$ (прямые линии — лучи экстракции)

тройной системы с участием воды) наносятся величины коэффициентов распределения или коэффициентов разделения.

В качестве примера рассмотрим диаграмму распределения системы $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O—}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. На диаграмме рис. 99 в прямоугольных координатах изображена изотерма тройной системы $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$. Ветви насыщения относятся к следующим твердым фазам: NH_4NO_3 (I), $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \times 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (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 изолиниями, 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 с максимальной концентрацией уранилнитрата (в частности вблизи эвтоники — точка Э) отвечают составы органических фаз с высокой концентрацией урана.

В области малых концентраций уранилнитрата и высоких концентраций NH_4NO_3 (высаливатель) лежат 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 называет геометрическое место равновесных составов водной фазы при проведении многократной экстракции из какого-либо исходного водного раствора. Лучи экстракции прямолинейны и сходятся в точке состава вещества, извлекаемого из водной фазы.

На рис. 99 показаны три луча экстракции A , B и C . Высокое извлечение при относительно небольшом числе стадий экстракции будет в области составов, прилегаю-

да экстракционного процесса для любого исходного раствора.

Детально этот новый способ изображения экстракционных равновесий описан в работе [15].

§ 9. Кинетика процессов экстракции [16, 17]

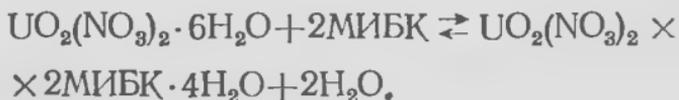
Скорость установления равновесного распределения вещества между двумя контактирующими жидкими фазами — водной и органической определяется:

1) скоростью массопередачи веществ внутри водной и органической фаз и через границу их раздела;

2) скоростью химических реакций в каждой из фаз или на межфазной границе.

В условиях интенсивного перемешивания фаз, осуществляемого в экстракторах, массопередача происходит с высокой скоростью. В экстракционных системах, используемых в гидрометаллургии, скорости химической реакции 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 экстракции предшествует образование в водной фазе внутрикомплексного соединения или сольвата. Примером может служить образование сольвата при экстракции уранилнитрата, молекулы которого в воде гидратированы, метилизобутилкетон (МИБК): *



Общее уравнение скорости экстракции, учитывающее диффузионные и химические сопротивления, можно вывести, исходя из модели (рис. 101). 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

* Обзор работ по кинетике экстракции в различных экстракционных системах и методы исследования кинетики рассмотрены в публикации [17].

и конвективный перенос). Принимается, что диффундируют только молекулы одного вещества (на схеме от водной фазы — рафината 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_{R_i} , C_{E_i} ;

C_R^* и C_E^* — концентрации в объеме фаз, равновесные соответственно с концентрациями C_{E_i} и C_{R_i} .

Если коэффициент распределения α принять постоянным, то

$$C_E^* = \alpha \cdot C_R; \quad C_{E_i}^* = \alpha C_{R_i}; \quad C_{R_i}^* = \frac{C_{E_i}}{\alpha}; \quad C_R^* = \frac{C_E}{\alpha}.$$

Смысл этих соотношений более наглядно демонстрирует диаграмма равновесия в системе координат C_R — C_E (рис. 102). 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). Концентрации на поверхности C_{E_i} и C_{R_i} находятся в равновесии с концентрациями $C_{R_i}^*$ и $C_{E_i}^*$ соответственно.

Примем, что протекающая на поверхности реакция первого порядка, причем константы скорости прямой и обратной реакций равны K_1 и K_2 . Тогда при стационарном состоянии скорость химической стадии определяется уравнением

$$\begin{aligned} j &= K_1 \cdot C_{R_i} - K_2 \cdot C_{E_i} = K_1 \left(C_{R_i} - \frac{K_2}{K_1} C_{E_i} \right) = \\ &= K_1 (C_{R_i} - C_{R_i}^*), \end{aligned}$$

где

$$\frac{K_2}{K_1} C_{E_i} = C_{R_i}^*$$

Действительно при равновесии отношение констант скоростей прямой и обратной реакций равно коэффициенту распределения α . Поэтому $\frac{K_2}{K_1} = \frac{1}{\alpha}$; $\frac{1}{\alpha} C_{E_i} = C_{R_i}^*$.

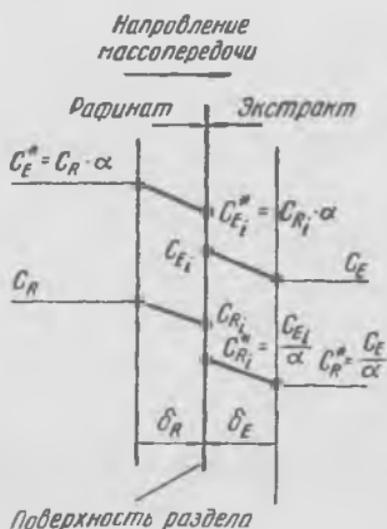


Рис. 101. Схема распределения концентраций при диффузии и гетерогенной химической реакции на поверхности раздела водной и органической фаз

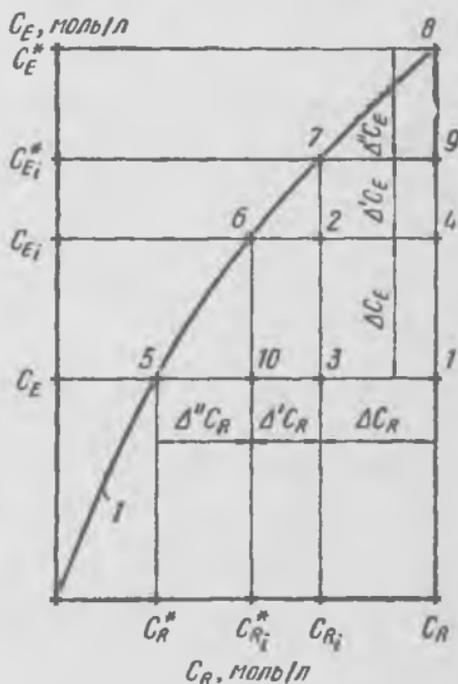


Рис. 102. Распределение концентраций в случае диффузии и гетерогенной химической реакции на поверхности раздела органической и водной фаз:

1 — кривая равновесия

Поток диффузии в слое рафината

$$j_2 = \beta_R (C_R - C_{R_i}),$$

где $\beta_R = \frac{D}{\delta_R}$ — коэффициент массопередачи.

Поток диффузии в слое экстракта определяется выражением

$$j_3 = \beta_E (C_{E_i} - C_E) = \beta_E (\alpha C_{R_i}^* - \alpha C_R) = \alpha \beta_E (C_{R_i}^* - C_R).$$

При установившемся режиме $j_1 = j_2 = j_3$.
После преобразований получим

$$j = \frac{C_R - C_R^*}{\frac{1}{\beta_R} + \frac{1}{\alpha \cdot \beta_E} + \frac{1}{K_1}} \quad (\text{VII.60})$$

В зависимости от величины диффузионных сопротивлений $\frac{1}{\beta_R}$, $\frac{1}{\alpha \beta_E}$ и химического сопротивления $\frac{1}{K_1}$ процесс лимитируется массопередачей или химической реакцией. Скорость химической реакции в значительно большей степени зависит от температуры, чем скорость массопереноса. Поэтому сильная зависимость коэффициента распределения от температуры служит косвенным указанием на то, что процесс экстракции лимитируется химической реакцией.

Как видно на диаграмме равновесия (см. рис. 102), движущая сила массопереноса в фазе рафината представлена отрезком 1—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 массопереноса в пограничной пленке фазы экстракта — отрезком 10—5 ($\Delta'' C_R = C_{R_i}^* - C_R^*$). Суммарная движущая сила, отнесенная к фазе рафината, представляется отрезком 1—5 ($\Delta^* C_R = C_R - C_R^*$).

§ 10. Осуществление процессов экстракции

Если коэффициенты распределения D велики, то в принципе можно осуществить полное извлечение металла за 1 или 2—3 периодических 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

$$D = \frac{C_{\text{орг}}}{C_{\text{водн}}} = \text{const.}$$

По балансу после I операции

$$C_{\text{орг}}^I \cdot V_{\text{орг}} + C_{\text{водн}}^I V_{\text{водн}} = C_{\text{водн}}^{\text{исх}} V_{\text{водн}},$$

где $V_{\text{орг}}$ и $V_{\text{водн}}$ — объемы органической и водной фаз при каждой экстракции;
 $C_{\text{водн}}^I$ и $C_{\text{орг}}^I$ — концентрации после I операции;
 $C_{\text{водн}}^{\text{исх}}$ — исходная концентрация в водном растворе.

Так как $C_{\text{орг}}^I = DC_{\text{водн}}^I$, то

$$DC_{\text{водн}}^I V_{\text{орг}} + C_{\text{водн}}^I V_{\text{водн}} = C_{\text{водн}}^{\text{исх}} V_{\text{водн}},$$

или

$$C_{\text{водн}}^I (V_{\text{водн}} + DV_{\text{орг}}) = C_{\text{водн}}^{\text{исх}} V_{\text{водн}},$$

$$C_{\text{водн}}^I = C_{\text{водн}}^{\text{исх}} \left(\frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{водн}} + DV_{\text{орг}}} \right).$$

Аналогично после двух экстракций

$$C_{\text{водн}}^{II} = C_{\text{водн}}^I \left(\frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{водн}} + DV_{\text{орг}}} \right) = C_{\text{водн}}^{\text{исх}} \left(\frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{водн}} + DV_{\text{орг}}} \right)^2.$$

После n операций

$$C_{\text{водн}}^n = C_{\text{водн}}^{\text{исх}} \left(\frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{водн}} + DV_{\text{орг}}} \right)^n. \quad (\text{VII.61})$$

Анализ уравнения (VII.61) показывает, что при данном суммарном количестве экстрагента ($n \cdot V_{\text{орг}}$) 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 осуществляются в колоннах с насадкой или тарельчатых колоннах с пульсацией (рис. 103 и 104), экстракторах типа смеситель — отстойник (рис. 105).

В колонных экстракторах водный раствор и органическая фаза движутся навстречу друг другу. Для увеличения поверхности контакта фаз колонну заполняют на-

садкой (например, в форме колец) или устанавливают в ней ряд дырчатых перегородок (тарельчатые колонны).

На рис. 103 показана схема экстракционной колонны с насадкой. Органическая фаза, как более легкая, обычно поступает в нижнюю часть колонны, а исходный

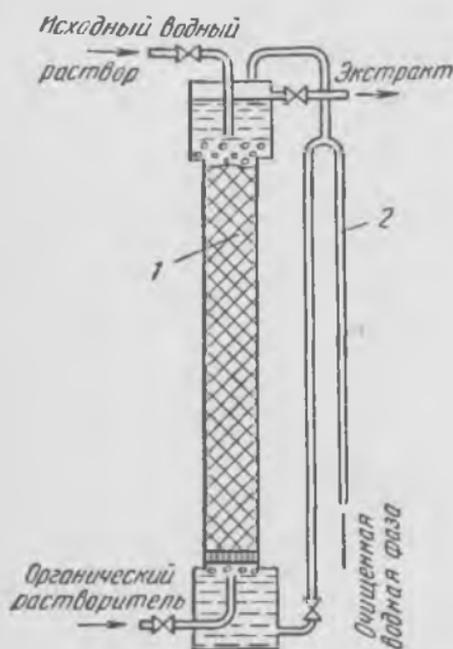


Рис. 103. Схема экстракционной колонны с насадкой:

1 — колонна с насадкой; 2 — сифонная трубка для вывода рафината

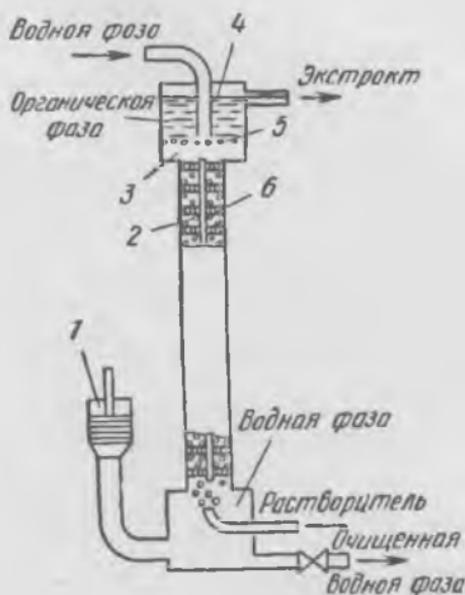


Рис. 104. Схема экстракционной тарельчатой колонны с пульсационным устройством:

1 — пульсатор; 2 — колонна; 3 — секция разделения фаз; 4 — уровень органической фазы; 5 — поверхность раздела фаз; 6 — дырчатые тарелки

водный раствор подается сверху. В верхней части колонны, где нет насадки, происходит разделение фаз и вывод органического 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 дырчатыми тарелками сильно повышается, если потокам жидкостей в колонне сообщить возвратно-поступательные пульса-

ции, создаваемые поршневыми насосами или другими устройствами. В пульсирующих колоннах с дырчатými тарелками (см. рис. 104) (диаметр отверстий 2—3 мм) при импульсе, направленном вверх, органическая фаза проталкивается через отверстия и поднимается к расположенной выше тарелке. При импульсе обратного направления водная фаза перемещается через отверстия

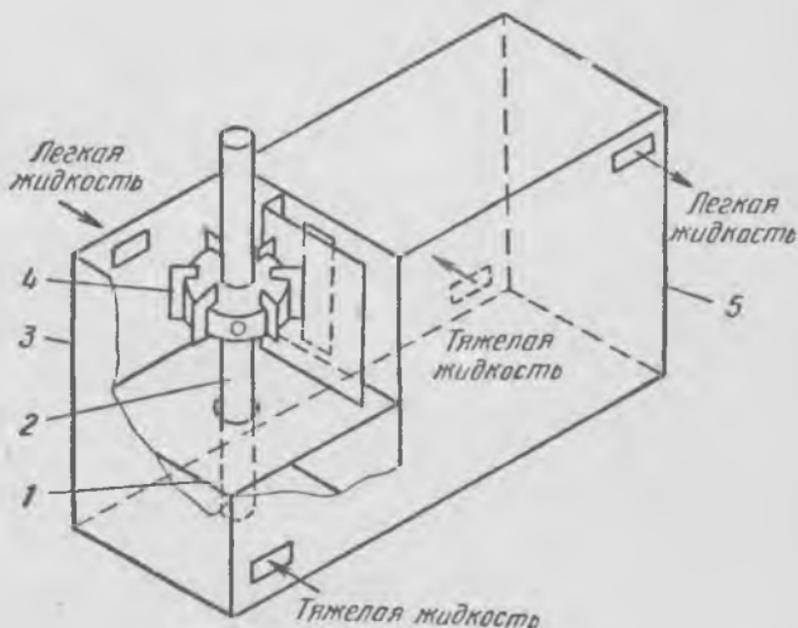


Рис. 105. Экстрактор типа смеситель — отстойник:

1 — перегородка; 2 — полый вал; 3 — камера смешивания; 4 — турбинка; 5 — камера отстаивания

сверху вниз. Таким образом, пульсации обеспечивают противоток фаз вдоль колонны и их диспергирование. Пульсации в насадочных и тарельчатых колоннах увеличивают 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. 105 показана ячейка распространенного экстрактора типа смеситель-отстойник с насосом-смесителем. Ячейка состоит из смесительной камеры и отстойной камеры, разделенных перегородкой. Ряд ячеек соединяется друг

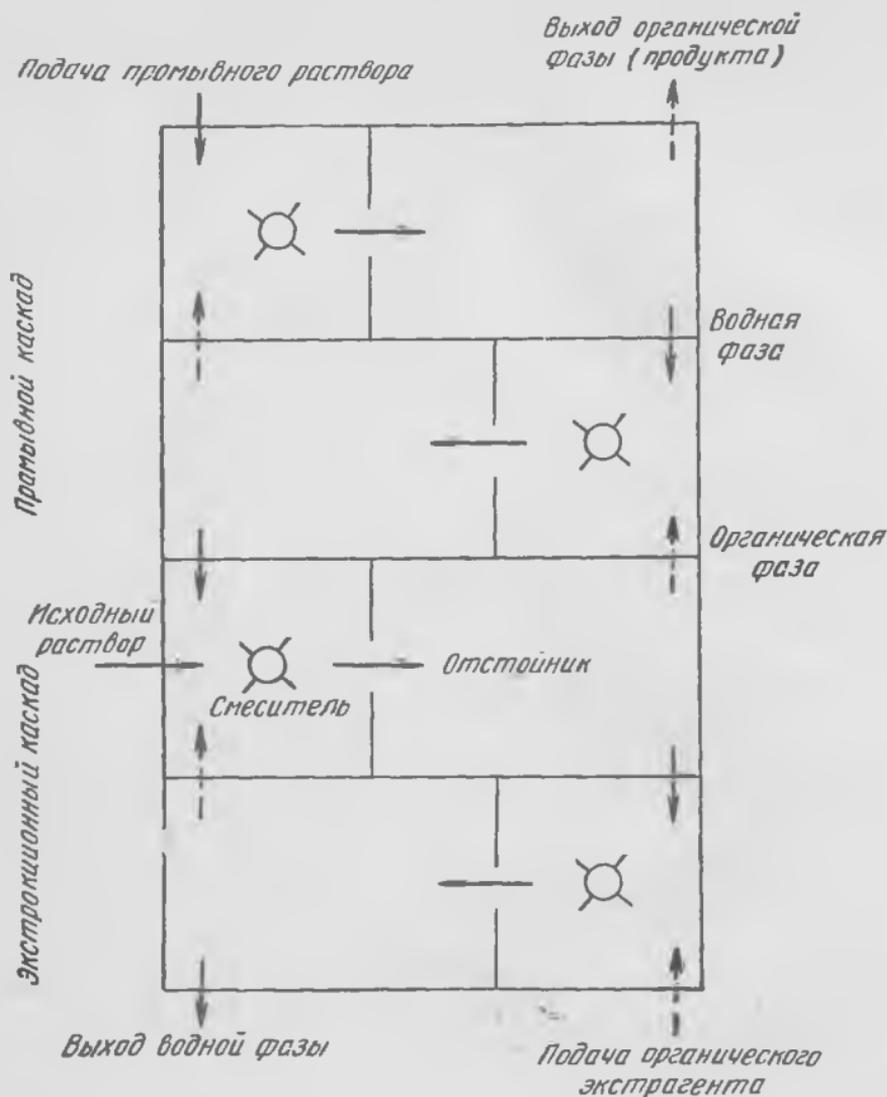


Рис. 106. Схема непрерывной противоточной экстракции в каскаде ячеек смеситель — отстойник (вид сверху)

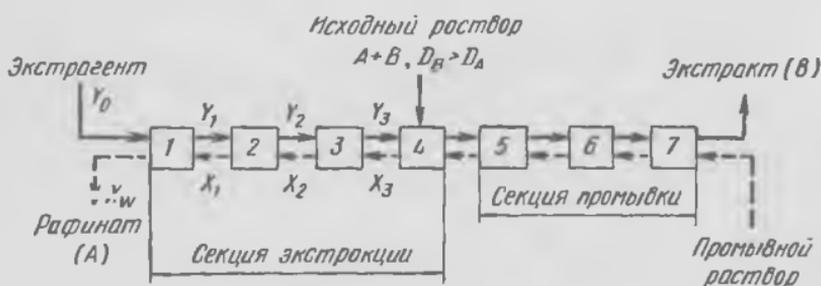


Рис. 107. Схема непрерывной противоточной экстракции:

Y_i — органическая фаза; X_i — водная фаза

с другом, образуя каскад смесителей-отстойников (рис. 106).

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 уровней жидких фаз. Смеситель разделен горизонтальной перегородкой на два отделения. Полый вал турбинки проходит через отверстие в горизонтальной перегородке. Турбинка через полый вал засасывает водный раствор (тяжелую фазу) из нижнего отделения в верхнее, выбрасывая жидкость через отверстия между лопатками, где она смешивается с органическим растворителем (легкой фазой), поступающим в верхнюю часть смесительной камеры.

При разделении близких по свойствам элементов *A* и *B* используют схемы, содержащие экстракционную и промывочную секции (рис. 107). Органическая фаза, поступающая в промывочную секцию, содержит, кроме элемента *B*, небольшую концентрацию компонента *A*. При контакте органической фазы с промывочным раствором (кислота, вода) компонент *A*, имеющий меньший коэффициент распределения, переходит в водную фазу, вместе с ним извлекается некоторое количество компонента *B*, который поступает в экстракционную секцию.

Экстракция — массообменный процесс. Вещество переходит из одной фазы в другую до установления равновесия. Движущей силой процесса является разность рабочих и равновесных концентраций. При проектировании непрерывной противоточной экстракции необходимо определить число теоретических ступеней, требуемое для достижения заданных показателей. В случае каскада смесителей-отстойников практическая ступень может соответствовать теоретической, 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 колонны (ВЭТС). ВЭТС — это отрезок колонны такой длины, на котором выходящая органическая фаза равновесна водной фазе, выходящей с противоположного конца участка (рис. 108). На рис. 108 приняты следующие

щие условные обозначения: $Y_1—Y_4$ — концентрация в органической фазе на выходе из каждой ступени; $X_1—X_4$ — концентрация в водной фазе на выходе из предшествующей

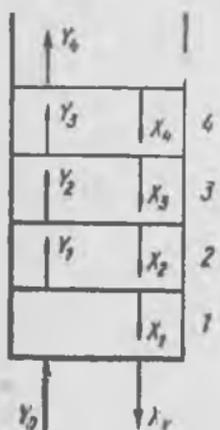


Рис. 108. Теоретические ступени в экстракционной колонне

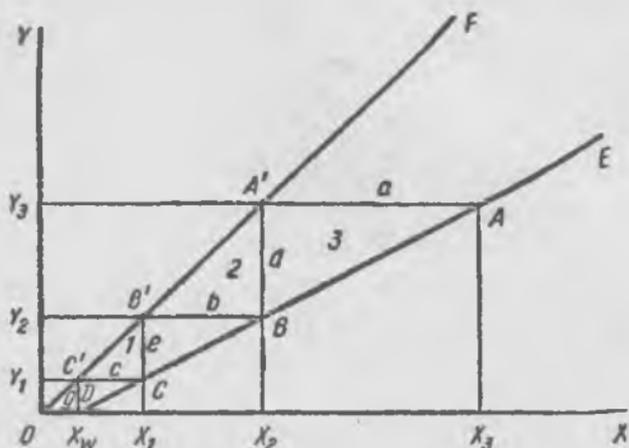


Рис. 109. Определение числа ступеней экстракции при линейной изотерме

щей ступени; Y_0 — исходная органическая фаза; X_w — водная фаза на выходе из колонны.

Ниже приведены равновесные и неравновесные составы, принятые на рис. 108.

Равновесные составы

$$Y_4 \rightleftharpoons X_3$$

$$Y_3 \rightleftharpoons X_2$$

$$Y_2 \rightleftharpoons X_1$$

$$Y_1 \rightleftharpoons X_w$$

Неравновесные составы

$$Y_3 - X_4$$

$$Y_2 - X_3$$

$$Y_1 - X_2$$

$$Y_0 - X_1$$

Число ступеней может быть определено графическим методом по изотерме экстракции (или кривой равновесия) и так называемой рабочей линии.

Вначале рассмотрим случай линейной изотермы (рис. 109).

OF — кривая равновесия, ее наклон равен D — коэффициенту распределения (линейная изотерма).

DE — рабочая линия — выражает зависимость между неравновесными концентрациями в водной и органической фазах в экстракционной колонне или системе смесителей-отстойников.

Наклон прямой DE равен отношению потоков $V_{\text{водн}}/V_{\text{орг}}$.

Если Y_n — концентрация в органической фазе на выходе из n -ной ступени (рис. 108); X_n — концентрация в водной фазе на входе в n -ную ступень; Y_0 — концентрация вещества в органической фазе, поступающей в колонну (обычно $Y_0=0$); X_w — концентрация в водной фазе, выходящей из колонны, то

$$Y_n - Y_0 = \frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}} (X_n - X_w). \quad (\text{VII.62})$$

Уравнение рабочей линии DE (см. рис. 109) выводится из материального баланса

$$V_{\text{орг}} Y_0 + \underset{\text{вносится}}{V_{\text{водн}} X_n} = V_{\text{водн}} X_w + \underset{\text{уходит}}{V_{\text{орг}} Y_n},$$

$$V_{\text{водн}} X_n - V_{\text{водн}} X_w = V_{\text{орг}} Y_n - V_{\text{орг}} Y_0,$$

$$V_{\text{водн}} (X_n - X_w) = V_{\text{орг}} (Y_n - Y_0).$$

Нанесем на рабочую линию точку A , соответствующую входящей на 3-ю ступень водной фазе состава X_3 и уходящей органической фазе Y_3 . На третью ступень поступает органическая фаза состава Y_2 , неравновесная X_3 . При их контакте концентрация X_3 будет уменьшаться до X_2 (до точки A' на линии равновесия), а в органической фазе состава Y_2 концентрация будет возрастать до Y_3 (также до точки A').

Таким образом, действие одной ступени изображается ступенькой $AA'B$. Вписывая между рабочей линией и линией равновесия ломаную линию $AA'BB'CC'D$ (точка D характеризует состав органической и водной фаз на входной ступени Y_0X_w), можно найти и необходимое число теоретических тарелок.

Если концентрация исходного водного раствора

$$X_F, \text{ то } X_F = X_w + c + b + a + \dots +,$$

но

$$c = g \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{водн}}}; \quad b = e \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{водн}}}; \quad a = d \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{водн}}},$$

(поскольку наклон линии DE равен $\frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}}$).

С другой стороны, учитывая, что наклон линии OF равен коэффициенту распределения D :

$$g = X_W D; \quad e = cD; \quad d = bD$$

или

$$c = X_W D \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{водн}}}; \quad b = cD \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{водн}}}; \quad a = bD \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{водн}}},$$

и, следовательно,

$$b = X_W \left(D \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{водн}}} \right)^2; \quad a = X_W \left(D \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{водн}}} \right)^3 \dots$$

Обозначим $D \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{водн}}} = \mu$ — коэффициент экстракции, получим $c = X_W \mu$; $b = X_W \mu^2$; $a = X_W \mu^3$ и т. д.

Так как исходная концентрация

$$X_F = X_W (1 + \mu + \mu^2 + \mu^3 + \dots + \mu^n),$$

то, если колонна имеет n ступеней, конечное содержание в рафинате

$$X_W = X_F \frac{1}{1 + \mu + \mu^2 + \mu^3 + \dots + \mu^n}.$$

Сумма геометрической прогрессии, стоящей в знаменателе, равна

$$\frac{(\mu^{n+1} - 1)}{\mu - 1},$$

поэтому

$$X_W = X_F \left(\frac{\mu - 1}{\mu^{n+1} - 1} \right). \quad (\text{VII.63})$$

Так как обычно X_W и X_F — заданные величины, то по уравнению (VII.63) (при линейной изотерме) можно рассчитывать число ступеней.

Выше был рассмотрен простой случай, когда изотерма экстракции линейна ($D = \text{const}$) во всей области концентраций. Однако большей частью изотерма нелиней-

на. В этом случае также можно графически определить число ступеней. Рабочую линию строят исходя из состава исходной водной фазы (X_F) либо заданной остаточной концентрации извлекаемого металла (X_W) и соотношения потоков (рис. 110). Отношение $V_{\text{водн}}/V_{\text{орг}}$ не

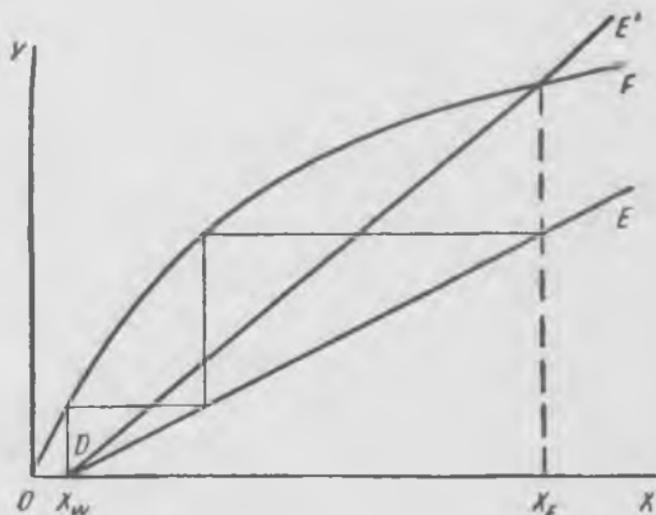


Рис. 110. Определение числа ступеней экстракции при нелинейной изотерме

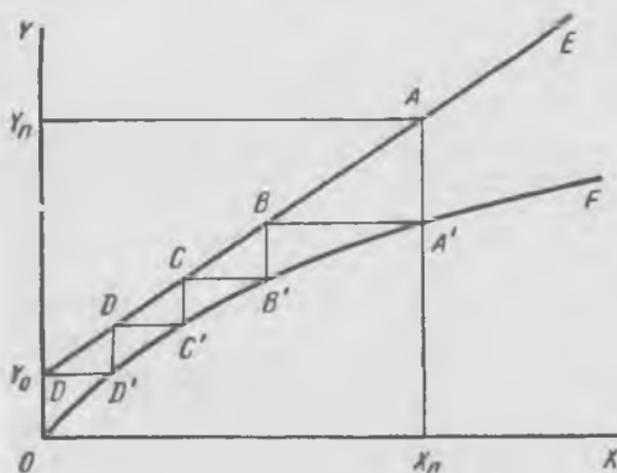


Рис. 111. Определение числа ступеней рекстракции

может быть больше, чем отвечающее рабочей линии DE' , пересекающей изотерму в точке, соответствующей абсциссе X_F .

Число ступеней при рекстракции определяется аналогичным способом — по изотерме и рабочей линии рекстракции (рис. 111).

Поскольку в процессе рекстракции вещество переходит из органической фазы (начальное содержание $Y=Y_n$, конечное Y_0) в водную фазу (начальное содержание $X_0=0$, конечное X_n), уравнение материального баланса

$$V_{\text{орг}}(Y_n - Y_0) = V_{\text{водн}} X_n,$$

и уравнение рабочей линии

$$Y_n = Y_0 + \frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}} X_n.$$

Таким образом, рабочая линия при рекстракции лежит выше линии равновесных концентраций.

Число теоретических ступеней рекстракции, необходимое для уменьшения концентрации вещества в органической фазе от Y_n до Y_0 , определяется числом ступеней на ломаной линии $Y_0D'DC'SB'BA'A$, вписываемой между рабочей и равновесной линиями.

Учитывая, что практически на каждой ступени равновесие не вполне устанавливается, принимают к. п. д. ступени $\sim 80\%$, увеличивая число ступеней экстракции или рекстракции в сравнении с расчетным.

§ 11. Динамические методы экстракционного разделения

При разделении группы близких по свойствам элементов (например, лантанидов) использование метода полного противотока (см. рис. 107) потребует большой затраты времени. Действительно, для осуществления разделения n элементов в этом случае требуется провести $n-1$ последовательных операций или $n-1$ экстракционных каскадов. Поэтому для разделения большого числа элементов применяют динамические методы, к которым относятся полупротивоточный и метод полного орошения. Оба метода периодические, напоминающие по осуществлению хроматографическое разделение.

Способ полупротивотока (рис. 112, а) [18]

При использовании полупротивотока для разделения элементов одна фаза (обычно водная) находится в неподвижном состоянии, а вторая (органическая) проходит

зы в ячейке (меньше $\frac{1}{10}$). Для этих целей разработана конструкция ячейки, в которой камера отстаивания находится в верхней части смесителя, где установлена успокоительная решетка.

Если принять постоянство величин коэффициентов распределения и коэффициентов разделения в ячейках каскада, максимальное число ступеней, заполняемых разделяемой смесью, определяющее производительность каскада, может быть найдено по формуле [18]

$$n = N - \left(1 + \frac{1 + \sqrt{N}}{\sqrt{\beta_{эф}}} \right)^2, \quad (\text{VII.64})$$

где N — общее число ячеек каскада;

$\beta_{эф}$ — эффективный коэффициент разделения.

Эффективный коэффициент разделения находят по формуле

$$\beta_{эф} = \beta \frac{1 + D_1 \alpha}{1 + D_2 \alpha},$$

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 $\beta_{эф}=1,83$ разделяемой смесью редкоземельных элементов, согласно расчету по формуле (49), можно заполнить 17 ячеек, остальные ячейки — раствором кислоты.

Разделение по схеме с «полным орошением» (рис. 112, б)

В системе с полным орошением органическая и водная фазы движутся навстречу друг другу, циркулируя в замкнутом цикле.

Раствор, содержащий разделяемые металлы, первоначально загружается в ряд центральных ячеек. В зависимости от значения коэффициента распределения и соотношения скоростей потоков органической и водной фаз катионы разделяемых металлов будут перемещаться с определенной скоростью вдоль каскада вправо или влево от центральной ячейки. Вследствие противоположного

движения органической и водной фаз перемещение разделяемых элементов замедлено в сравнении с полупротивоточной схемой.

Очевидно, что можно найти такое соотношение скорости потоков $v_{орг}$ и $v_{водн}$, при котором половина разделяемых катионов будет перемещаться (каждый со своей скоростью) вправо и половина влево от центральной ячейки. Скорости перемещения концентрационных максимумов двух соседних элементов равны разности скоростей передвижения каждого из них с одной фазой при другой неподвижной (т. е. разности скоростей передвижения в схеме полупротивотока). Вследствие малых скоростей передвижения концентрационных максимумов число ступеней, необходимое для разделения по схеме с полным орошением, значительно ниже, чем в полупротивоточной схеме.

Длина каскада (число ячеек) подбирается так, чтобы выходящие водная и органическая фазы не содержали разделяемых компонентов. После достижения разделения и анализа состава водной и органической фаз по ячейкам проводят разгрузку из групп ячеек фракций, содержащих отдельные элементы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фомин В. В. Химия экстракционных процессов. М., Атомиздат, 1960. 164 с. с ил.
2. Золотов Ю. А. Экстракция виутрикомплексных соединений. М., «Наука», 1968. 311 с. с ил.
3. Навтанович М. Л., Черняк А. С. Органические растворители в процессах переработки руд. М., «Недра», 1969. 149 с. с ил.
4. Даймонд Р. М., Так Д. Т. Экстракция неорганических соединений. М., Госатомиздат, 1962. 88 с. с ил.
5. Ласкории Б. Н., Скороваров Д. И., Пушкин Л. П. и др. — В кн.: Экстракция и сорбция в металлургии никеля, кобальта и меди. М., Цветметинформация, 1970, с. 89—92.
6. Шмидт В. С. Экстракция аминами. М., Атомиздат, 1970. 309 с. с ил.
7. Зеликман А. Н. — «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1968, № 3, с. 85—92.
8. Гиндин Л. М. — В кн.: Применение и перспективы использования в цветной металлургии процессов сорбции и экстракции. М., Цветметинформация, 1969, с. 5—19.
9. Irving H. M., Rossoti F. J. C. — «Journ. chem. Soc.», 1956, p. 2475.
10. Последние достижения в области жидкостной экстракции. М., «Химия», 1974. 448 с. с ил.

11. Шмидт В. С., Межов Э. А., Цветкова З. Н., Шестериков В. Н. — «Радиохимия», т. XV, вып. 1, 1973, с. 126.
12. Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворе. Киев. Изд-во АН УССР, 1955.
13. Драго Р. Физические методы в неорганической химии. М., «Мир», 1967. 464 с. с ил.
14. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. М., «Мир», 1967. 277 с. с ил.
15. Экстракция неорганических веществ. Под ред. акад. А. В. Николаева. Новосибирск, «Наука», 1970. 334 с. с ил.
16. Трейбол Р. Жидкостная экстракция. М., «Химия», 1966. 724 с. с ил.
17. Тарасов В. В., Ягодин Г. А. — В кн.: Итоги науки и техники. Т. 4. М., ВИНТИ, 1974, с. 118 (серия «Неорганическая химия»).
18. Корпусов Г. В. — В кн.: Химия долгоживущих осколочных элементов. Под ред. акад. А. В. Николаева. М., Атомиздат, 1970, с. 111—179.
19. Коровин С. С., Кольцов Ю. И. — ЖНХ, 1969, т. 14, 1062—1064.

ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЛИ ИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Глава VIII ВЫДЕЛЕНИЕ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В гидрометаллургии используют выделение различных классов труднорастворимых соединений, например:

1) осаждение гидроокисей (например, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Ln}(\text{OH})_3$ или основных солей $x\text{MeSO}_4 \cdot y\text{Me}(\text{OH})_2$ и др.);

2) осаждение сульфидов (CuS , CoS , In_2S_3 , MoS_3 и др.);

3) осаждение солей неорганических кислот (AgCl , PbCl_2 , Ti_2CrO_4 , CaWO_4 , CaMoO_4 , фторидов РЗЭ, Th и U, фосфатов, арсенатов, карбонатов и др.);

4) осаждение солей органических кислот (оксалатов, ксантогенатов, купферонатов и др.).

§ 1. Произведение растворимости

Произведение растворимости (L) — основная количественная термодинамическая характеристика равновесия между малорастворимым соединением и раствором.

В условиях равновесия химический потенциал твердой соли $\text{Me}_m\text{A}_n(\text{тв})$ равен сумме химических потенциалов ионов в растворе:

$$\mu_{\text{Me}_m\text{A}_n}^\circ = m \mu_{\text{Me}}^\circ + RT \ln a_{\text{Me}} + n(\mu_{\text{A}}^\circ + RT \ln a_{\text{A}}), \quad (\text{VIII.1})$$

Ln — лантаниды (Ce, Pr, Nd и т. д.).

где $\mu_{Me_m A_n}^\circ$, 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^{n+} и A^{m-} опущены).

В левой части уравнения логарифмический член отсутствует, так как активность твердой фазы принимается равной единице.

Из уравнения (VIII.1) следует:

$$a_{Me}^m a_A^n = \exp \left[\frac{\mu_{Me_m A_n}^\circ - m \mu_{Me}^\circ - n \mu_A^\circ}{RT} \right].$$

При данной температуре правая часть уравнения величина постоянная, отсюда

$$a_{Me}^m \cdot a_A^n = L \quad (\text{VIII.2})$$

или

$$[Me]^m [A]^n \cdot \gamma_{Me}^m \gamma_A^n = L, \quad (\text{VIII.3})$$

где $[Me]$ и $[A]$ — концентрации ионов;
 γ_{Me} и γ_A — коэффициенты активности.

Так как в разбавленном растворе (соль малорастворима) $\gamma_{Me} = \gamma_A \approx 1$, то

$$[Me]^m [A]^n \approx L. \quad (\text{VIII.4})$$

Если $[Me]^m \cdot [A]^n < L$, то будет происходить растворение твердой соли, а при $[Me]^m \cdot [A]^n > L$ — осаждение ее до установления равновесия.

Для малорастворимых солей произведения растворимости выражаются очень малыми числами, поэтому часто их заменяют показателем $pL = -\lg L$. Следовательно:

$$pL = -\lg L = -m \lg a_{Me} - n \lg a_A.$$

Если растворимость соли $Me_m A_n$ обозначить S , то концентрации ионов $[Me]$ и $[A]$ равны mS и nS . Отсюда

$$L = [Me]^m \cdot [A]^n = (mS)^m \cdot (nS)^n;$$

$$S^{m+n} = \frac{L}{m^m \cdot n^n} \quad \text{или} \quad S = \sqrt[m+n]{\frac{L}{m^m \cdot n^n}}. \quad (\text{VIII.5})$$

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^+ равна C_{Me} , причем $C_{Me} \gg mS$. Тогда

$$L = (C_{Me} + mS)^m (nS)^n \approx C_{Me}^m (nS)^n$$

и

$$S \approx \sqrt[n]{\frac{L}{C_{Me}^m \cdot n^n}}. \quad (\text{VIII.6})$$

§ 2. Факторы, влияющие на растворимость солей [1, 2]

Растворимость соли в воде, помимо произведения растворимости, зависит также и от ряда других факторов, которые нужно учитывать. К важнейшим из них относятся ионная сила раствора, рН раствора и гидролиз аниона (для солей слабых кислот), гидролиз катиона, влияние комплексообразующих лигандов.

Влияние ионной силы раствора

Известно, что в присутствии нейтральной соли, не имеющей общего иона с малорастворимой солью, растворимость последней возрастает или уменьшается в зависимости от концентрации нейтральной соли. Это явление легко объяснить, если учесть, что присутствие нейтральной соли увеличивает ионную силу раствора и, следовательно, изменяет активность ионов (см. с. 39).

Из уравнения (VIII.3) следует, что при уменьшении коэффициентов активности ионов малорастворимой соли растворимость последней должна возрасти.

Наибольшее влияние на растворимость оказывают нейтральные соли, содержащие многозарядные ионы, так как вследствие более высокого значения ионной силы раствора в этом случае в большей степени понижаются значения коэффициентов активности. Следует, однако, учитывать, что при больших ионных силах коэффициен-

ты активности начинают увеличиваться (рис. 10) и растворимость соли будет уменьшаться.

Рассмотрим случай, когда соль $Me_m A_n$ растворяется в двух растворах I и II с разными нейтральными солями (не имеющими общего иона). В этом случае для раствора I справедливо уравнение

$$L = m^m n^n S_I^{(m+n)} \cdot (\gamma_{Me})_I^m \cdot (\gamma_A)_I^n,$$

а для раствора II

$$L = m^m \cdot n^n \cdot S_{II}^{(m+n)} (\gamma_{Me})_{II}^m \cdot (\gamma_A)_{II}^n,$$

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

$$\frac{S_I}{S_{II}} = \left[\frac{(\gamma_{Me})_{II}^m (\gamma_A)_{II}^n}{(\gamma_{Me})_I^m \cdot (\gamma_A)_I^n} \right]^{1/(m+n)} = \frac{(\gamma_{\pm})_{II}}{(\gamma_{\pm})_I}, \quad (\text{VIII.7})$$

где $(\gamma_{\pm})_I$ и $(\gamma_{\pm})_{II}$ — средние коэффициенты активности соли в двух растворах (см. с. 36).

Таким образом, при отсутствии общего иона растворимость соли в любом растворе обратно пропорциональна коэффициентам активности ионов или среднему коэффициенту активности ионов соли в этом растворе. На рис. 113 в качестве примера приведена зависимость растворимости иодата серебра $AgIO_3$ от ионной силы раствора, содержащего нейтральную соль KNO_3 . Для данного случая ионная сила равна сумме концентраций солей:

$$I = \frac{1}{2} \{ [K^+] + [NO_3^-] + [Ag^+] + [IO_3^-] \} = \\ = C_{KNO_3} + C_{AgIO_3}.$$

Экстрополируя кривую $S=f(I)$ (рис. 113) 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 величину произведения растворимости

$$L = S_0^2 = 3,0 \cdot 10^{-8}.$$

По значениям растворимости S при соответствующей ионной силе можно рассчитать средний коэффициент активности соли:

$$\gamma_{\pm} = \frac{L}{S^2} \quad (\text{VIII.8})$$

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. Они используются для определения растворимости соли в присутствии нейтральных солей.

Влияние рН раствора и гидролиза аниона 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 в основном определяется присутствующими в растворе ионами водорода, в этом случае можно не учитывать количество недиссоциированных молекул кислоты, образующихся в результате гидролиза аниона.

Рассмотрим влияние концентрации водородных ионов (рН раствора) на растворимость соли слабой кислоты (например, карбоната, сульфида, оксалата, фторида). Пусть соль имеет состав MeA_n (A^- — анион одноосновной кислоты).



$$L = [Me^{n+}] [A^-]^n.$$

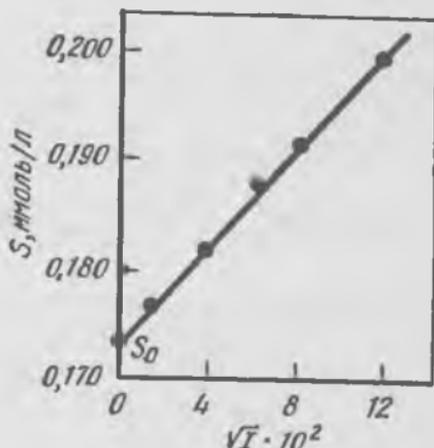
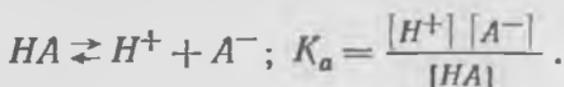


Рис. 113. Зависимость растворимости иодата серебра от ионной силы раствора I (моль/л), содержащего KNO_3

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 иона A^- , находящегося в диссоциированном состоянии, α_1 , тогда

$$[A^-] = \alpha_1 C_{A^-},$$

$$L = [Me^{n+}] [A^-]^n = [Me^{n+}] \cdot \alpha_1^n \cdot C_{A^-}^n. \quad (\text{VIII.9})$$

Выразим α_1 через K_a и концентрацию $[H^+]$:

$$\alpha_1 = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]}; \quad [A^-] = \frac{K_a [HA]}{[H^+]};$$

$$\alpha_1 = \frac{K_a [HA]}{[H^+] \left(\frac{K_a [HA]}{[H^+]} + [HA] \right)} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]}. \quad (\text{VIII.10})$$

Подставляя α_1 в уравнение (VIII.9), получим

$$L = [Me^{n+}] \left(\frac{K_a}{K_a + [H^+]} \right)^n C_{A^-}^n. \quad (\text{VIII.11})$$

Уравнение (VIII.11) может быть использовано 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°С).

Подставив значение K_a и L в уравнения (VIII.10) и (VIII.11):

$$\alpha_1 = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{6 \cdot 10^{-4}}{6 \cdot 10^{-4} + 0,05} \approx 0,012;$$

$$L = [Mg] [F]^{-2} \alpha_1^2 = S (2S)^2 \alpha_1^2 = 7,1 \cdot 10^{-9}.$$

Из последнего выражения легко определить S :

$$S = \sqrt[3]{\frac{7,1 \cdot 10^{-9}}{4(0,012)^2}} \approx 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Для сравнения отметим, что расчетная 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 сложнее выражение для α_2 , определяющей концентрацию анионов: $[A^{2-}] = \alpha_2 \cdot C_{A^{2-}}$.

Выразим для этого случая α_2 через константы ступенчатой диссоциации двухосновной кислоты K_1 и K_2 и концентрацию водородных ионов:

$$H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^-, \quad K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]};$$

$$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}, \quad K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]};$$

$$\alpha_2 = \frac{[A^{2-}]}{[A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A]};$$

$$[HA^-] = \frac{K_1 [H_2A]}{[H^+]};$$

$$[A^{2-}] = \frac{K_2 [HA^-]}{[H^+]} = \frac{K_1 K_2 [H_2A]}{[H^+]^2},$$

отсюда

$$\alpha_2 = \frac{K_1 K_2}{K_1 K_2 + K_1 [H^+] + [H^+]^2}. \quad (\text{VIII } 12)$$

Пример. Вычислить растворимость CaC_2O_4 при $pH=4$. если

$$L_{CaC_2O_4} = 2 \cdot 10^{-9}; \quad K_1 = 6 \cdot 10^{-2}, \quad K_2 = 6 \cdot 10^{-5}.$$

Выражение для L имеет вид

$$L = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = [Ca^{2+}] \alpha_2 C_{окс}$$

В этом выражении

$$C_{окс} = [H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}];$$

$$[Ca^{2+}] = S = C_{окс} \text{ и } L = S^2 \cdot \alpha_2.$$

Определим α_2 по уравнению (VIII.12):

$$\alpha_2 = \frac{6 \cdot 10^{-2} \cdot 6 \cdot 10^{-5}}{6 \cdot 10^{-2} \cdot 6 \cdot 10^{-5} + 6 \cdot 10^{-2} [10^{-4}] + [10^{-4}]^2} = 0,375;$$

$$S^2 = \frac{L}{\alpha_2} = \frac{2 \cdot 10^{-9}}{0,375}; \quad S = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Растворимость CaC_2O_4 в воде $\sim 4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Влияние гидролиза аниона. При растворении соли MeA слабой кислоты в воде гидролиз аниона может существенно влиять на растворимость соли. В этом случае необходимо учитывать следующие равновесия:



Гидролиз аниона протекает по реакции



$$K = \frac{[\text{OH}^-] [\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a}}},$$

где K_{a} — константа диссоциации кислоты HA ;
 K_{w} — ионное произведение воды, равное 10^{-14} .
 Общая концентрация A^- в растворе

$$C_{\text{A}^-} = [\text{A}^-] + [\text{HA}] \quad \text{и} \quad [\text{A}^-] = \alpha C_{\text{A}^-}. \quad (\text{VIII.15})$$

Однако определение α (доли свободных ионов A^-) по формулам (VIII.10) и (VIII.12) невозможно, поскольку неизвестна концентрация ионов H^+ , обусловленная гидролизом аниона.

Для решения задачи привлекают в дополнение к приведенным трем уравнениям (VIII.13) — (VIII.15) четвертое — условие электронейтральности:

$$[\text{H}^+] + [\text{Me}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]. \quad (\text{VIII.16})$$

Таким образом, имеются четыре уравнения с четырьмя неизвестными, из которых можно определить концентрацию $C_{\text{A}} = [\text{Me}] = S$.

При гидролизе многозарядного иона, когда возможен двух- или многоступенчатый гидролиз, задача усложняется. Однако во многих случаях она решается введением упрощающих допущений.

Так, при очень малой величине произведения растворимости количество ионов OH^- , образующихся по реакции (VIII.14), мало по сравнению с концентрацией их в воде (примерно 10^{-7} моль/л). Принимая это значение, можно рассчитать α по уравнениям (VIII.10) или (VIII.12) в зависимости от основности кислоты.

Пример. Рассчитать растворимость в воде Tl_2S с учетом гидролиза аниона S^{2-} ; $L_{\text{Tl}_2\text{S}} = 1,2 \cdot 10^{-24}$; для H_2S $K_1 = 10^{-7}$; $K_2 = 10^{-13}$.

Учитывая малую величину произведения растворимости, можно принять концентрацию ионов OH^- равной 10^{-7} . Подставив K_1 и K_2 в уравнение (VIII.12), получим

$$\alpha_2 = 5 \cdot 10^{-7};$$

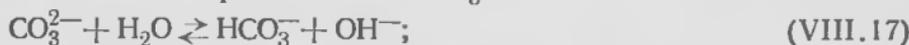
$$L = [\text{Tl}^+]^2 C_{\text{A}} - \alpha_2 = (2S)^2 \cdot S \cdot \alpha_2 = 4S^3 \alpha_2;$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{L}{4\alpha_2}} = \sqrt[3]{\frac{1,2 \cdot 10^{-24}}{4 \cdot 0,5 \cdot 10^{-6}}} = 8,4 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

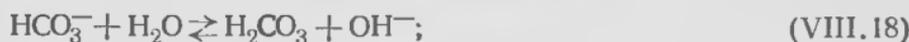
С другой стороны, при сравнительно высоком значении произведения растворимости может оказаться, что количество образующихся в результате гидролиза аниона OH^- ионов намного выше их содержания в воде. Это также позволяет ввести упрощающие допущения.

Пример. Определить растворимость CuCO_3 в воде с учетом гидролиза карбонат-иона. $L_{\text{CuCO}_3} = 2,36 \cdot 10^{-10}$; для H_2CO_3 $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$;

Равновесие гидролиза аниона CO_3^{2-} :

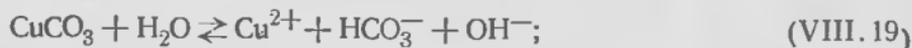


$$K' = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_W}{K_2} = 2 \cdot 10^{-4};$$



$$K'' = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_W}{K_1} = 2,5 \cdot 10^{-8}.$$

Поскольку K' на 4 порядка больше K'' , гидролиз в основном протекает с образованием ионов HCO_3^- . Следовательно, можно принять, что растворение CuCO_3 описывается реакцией



$$K''' = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-][\text{HCO}_3^-] = \frac{L \cdot K_W}{K_2}.$$

Действительно

$$\frac{L \cdot K_W}{K_2} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-][\text{HCO}_3^-].$$

Согласно реакции (VIII.19), можно принять растворимость $S = [\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] = [\text{Cu}^{2+}]$.

Отсюда

$$\frac{LK_W}{K_2} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-][\text{HCO}_3^-] = S^3;$$

$$S^3 = \frac{L \cdot K_W}{K_2} = \frac{2,36 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-14}}{5 \cdot 10^{-11}} = 4,72 \cdot 10^{-14};$$

$$S = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Принимая концентрацию $[\text{OH}^-] = 3,6 \cdot 10^{-5}$ и соответственно $[\text{H}^+] = 2,8 \cdot 10^{-10}$, можно точнее рассчитать растворимость, определив долю α_2 свободных ионов CO_3^{2-} с учетом, что общая концентрация карбонат-ионов в растворе равна

$$C_{\text{CO}_3^{2-}} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3].$$

В этом случае

$$\alpha_2 = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} = 0,15;$$

$$L = [\text{Cu}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = [\text{Cu}^{2+}] C_{\text{CO}_3} \alpha_2 = S^2 \alpha_2;$$

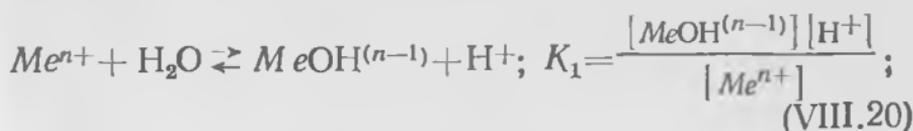
$$S = \sqrt{\frac{L}{\alpha_2}} = \sqrt{\frac{2,36 \cdot 10^{-10}}{0,15}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Полученное значение близко к рассчитанной выше величине, что подтверждает правомерность допущения о преимущественном протекании растворения по реакции (VIII.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



$$K_2 = \frac{[Me(OH)_2^{(n-2)}][H^+]}{[MeOH^{(n-1)}]}; \quad (VIII.21)$$

Общая концентрация элемента Me равна

$$C_{Me} = [Me^{n+}] + [MeOH^{(n-1)}] + [Me(OH)_2^{(n-2)}] + \dots \quad (VIII.22)$$

Произведение растворимости для соединения типа MeA_n равно

$$L = [A^-]^n C_{Me} \alpha,$$

где α — доля Me , находящегося в виде ионов Me^{n+} .

Величина α определяется уравнением

$$\alpha = \frac{[Me^{n+}]}{[Me^{n+}] + [MeOH^{(n-1)}] + [Me(OH)_2^{(n-2)}] + \dots}, \quad (VIII.23)$$

Выражая концентрации через $[H^+]$ и соответствующие константы диссоциации, получим

$$\alpha = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n}, \quad (VIII.24)$$

где $K_1 K_2 \dots K_n$ — константы ступенчатой диссоциации гидратированных катионов.

Для данного случая соли MeA_n : $C_{Me} = S$; $[A^-] = nS$.

$$\text{Отсюда } L = (nS)^n S \cdot \alpha \text{ и } S = \sqrt[n+1]{\frac{L}{n^n \cdot \alpha}}.$$

Следует, однако, учитывать, что гидролиз часто протекает сложнее и не соответствует приведенной простой

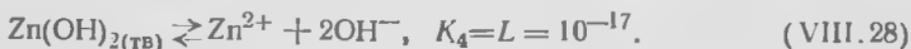
схеме. Так, при гидролизе Fe^{3+} , кроме $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, образуется полиядерный ион $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$. Еще более сложно проходит гидролиз Al^{3+} . В растворах присутствуют $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$. Однако доминируют полимерные ионы $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_6^{3+}$ и более крупные комплексы, например $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$.

Расчет сложного случая зависимости растворимости гидроксида от pH раствора с учетом гидролиза катиона показан ниже на примере $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

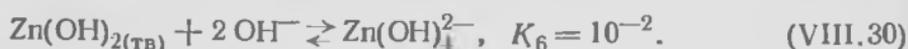
В нейтральной и слабощелочной среде имеют место равновесия:



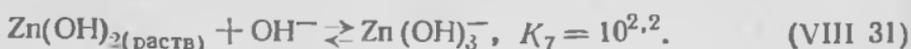
Суммируя уравнения (VIII.26) и (VIII.27), получим



В щелочной среде протекают реакции



Комбинируя уравнения (VIII.29) и (VIII.27), получим



Объединяя уравнения (VIII.30) и (VIII.27), получим



Общая концентрация цинка в растворе C_{Zn} равна

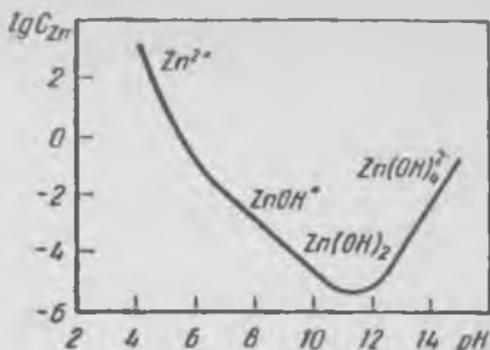
$$C_{\text{Zn}} = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})^+] + [\text{Zn}(\text{OH})_2] + \\ + [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}].$$

Комбинируя написанные уравнения, можно выразить концентрации всех ионов через соответствующие константы образования гидроксо-ионов и концентрации водородных ионов.

Согласно уравнениям (VIII.26) и (VIII.28):

$$\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{раств})} = \text{const} \cdot 10^{-5.4}.$$

Рис. 114. Зависимость растворимости гидроксида цинка от pH раствора



Из уравнения (VIII.26) следует:

$$[Zn^{2+}] = \frac{[Zn(OH)_2]K_2}{[OH^-]^2} = \frac{10^{-5.4} \cdot 10^{-11.6} [H^+]^2}{[10^{-14}]^2} = 10^{11} [H^+]^2.$$

Из уравнения (VIII.25) получим

$$[Zn(OH)^+] = \frac{K_1 [Zn^{2+}]}{[H^+]} = \frac{10^{-5.7} \cdot 10^{11} [H^+]^2}{[H^+]} = 10^{5.3} [H^+],$$

а из уравнения (VIII.29)

$$[Zn(OH)_3^-] = \frac{K_5 \cdot 10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-3.2} \cdot 10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-17.2}}{[H^+]}$$

Согласно уравнению (VIII.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, получим общую концентрацию цинка в растворе:

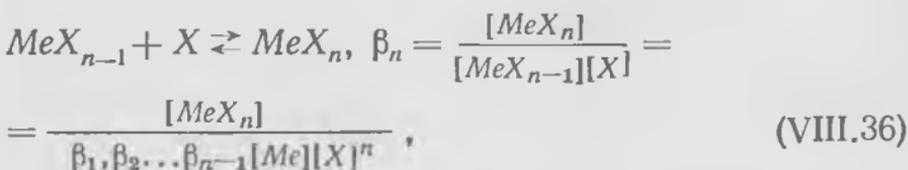
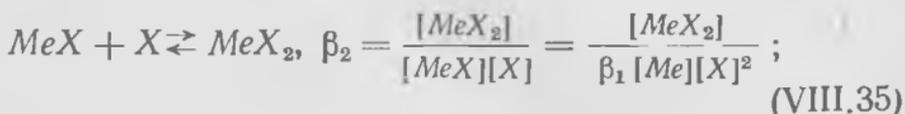
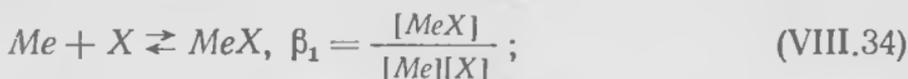
$$C_{Zn} = 10^{11} [H^+]^2 + 10^{-5.3} [H^+] + 10^{-5.4} + \frac{10^{-17.2}}{[H^+]} + \frac{10^{-30}}{[H^+]^2}$$

Последнее уравнение использовано для построения зависимости общей концентрации цинка в растворе от pH, приведенной на рис. 114.

Влияние посторонних комплексообразующих лигандов

Рассмотрим влияние присутствия в растворе комплексообразующего 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 связы-

вания катионов металла в комплексы MeX , $MeX_2 \dots MeX_n$. Следовательно, необходимо учитывать следующие равновесия:



где $\beta_1, \beta_2 \dots \beta_n$ — ступенчатые константы устойчивости комплексов.

Значения констант устойчивости комплексов ряда металлов приведены в табл. 11.

Введем следующие обозначения:

C_X — суммарная (исходная) концентрация лиганда X ;

$[X]$ — концентрация свободного лиганда X ;

C_{Me} — общая концентрация металла в растворе;

$[A]$ — концентрация аниона A в растворе.

Очевидно $[A] = C_{Mc} = S$ (S — растворимость соли);

$[Me]$ — концентрация свободных (не связанных в комплекс) ионов металла; $[Me] = \frac{L}{[A]} = \frac{L}{C_{Mc}}$.

Общая концентрация металла в растворе

$$\begin{aligned} C_{Me} &= [Me] + [MeX] + [MeX_2] + \dots + [MeX_n] = \\ &= [Me] + \beta_1 [Me][X] + \beta_1 \beta_2 [Me][X]^2 + \dots + \\ &+ \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n [Me][X]^n = [Me] \{1 + \beta_1 [X] + \\ &+ \beta_1 \beta_2 [X]^2 + \dots + \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n [X]^n\}. \end{aligned} \quad (\text{VIII.37})$$

Отсюда, заменяя $[Me]$ на $\frac{L}{C_{Me}}$, получим

$$\begin{aligned} S = C_{Me} &= \\ &= \sqrt{L \{1 + \beta_1 [X] + \beta_1 \beta_2 [X]^2 + \dots + \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n [X]^n\}} \end{aligned} \quad (\text{VIII.38})$$

ТАБЛИЦА II

КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ ($\lg \beta$) НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ

Состав комплекса	Au ⁺	Ag ⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Co ³⁺	Cu ⁺
Me(NH ₃)	—	3,2	2,65	2,11	—	6,11
Me(NH ₃) ₂	—	3,83	2,10	1,63	—	4,0
Me(NH ₃) ₃	—	—	1,44	1,05	—	—
Me(NH ₃) ₄	—	—	0,93	0,76	—	—
Me(NH ₃) ₅	—	—	-0,32	0,18	—	—
Me(NH ₃) ₆	—	—	-1,66	-0,62	32,5*	—
Me(CN)	—	—	5,54	—	—	—
Me(CN) ₂	38,3*	21,1*	5,06	—	—	24,0
Me(CN) ₃	—	0,95	4,70	—	—	4,5
Me(CN) ₄	—	-0,5	3,55	—	—	1,7
Me(CN) ₅	—	—	—	—	—	—
Me(ЭДТА)**	—	—	16,48	16,10	—	—
Me(CNS)	—	—	1,04	-0,04	—	—
Me(CNS) ₂	23*	7,57*	0,71	-0,66	—	—
Me(CNS) ₃	—	2,51	-0,97	0,7	—	—
Me(CNS) ₄	—	1,0	1,0	2,30	—	—
Me(CNS) ₅	—	—	—	—	—	—

* Отмечены суммарные константы ($\lg \Sigma$). ** ЭДТА — этилендиаминтетра-
 константы устойчивости ($\lg \beta$) комплексов Me (ЭДТА) равны: 14,72 для La³⁺
 Gd³⁺; 19,06 для Lu³⁺.

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

$$C_X = [X] \left\{ 1 + \frac{L}{C_{Me}} (\beta_1 + 2\beta_1\beta_2[X] + \dots + n\beta_1\beta_2 \dots \dots \beta_n[X]^{n-1}) \right\}. \quad (\text{VIII.39})$$

В уравнениях (VIII.38) и (VIII.39) две неизвестные величины $[X]$ и C_{Me} , исходная концентрация лиганда C_X представляет собой известную величину.

Однако аналитическое решение задачи сложно. Проще применить графический метод, состоящий в следующем:

1) для различных заданных значений $[X]$ рассчитываются по уравнению (VIII.38) значения C_{Me} , а затем по уравнению (VIII.39) — соответствующие значения C_X ;

2) строится кривая, описывающая соотношение между C_X и C_{Me} (рис. 115). Затем по

исходному известному значению C_X определяется 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 принять $C_X \approx [X]$. В этом случае можно рассчитать $C_{Me} = S$ по уравнению (VIII.38).

Пример. Рассчитать растворимость $AgCl$ в 0,01-м. растворе NH_3 , если $L_{AgCl} = 1,56 \cdot 10^{-10}$ ($25^\circ C$), константы устойчивости комплексов $Ag(NH_3)^+$ и $Ag(NH_3)_2^+$ равны $\beta_1 = 10^{3,2}$, $\beta_2 = 10^{3,8}$ соответствен-

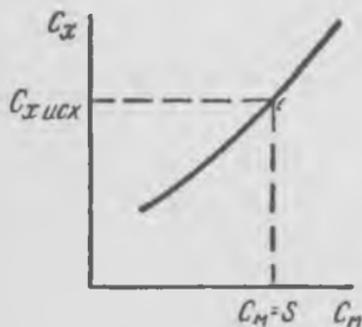


Рис. 115. Кривая, описывающая соотношение между суммарной концентрацией лиганда C_X и суммарной концентрацией металла в растворе C_M

но. Ввиду относительно небольших значений констант устойчивости и малой величины растворимости соли расчет ведем по уравнению (VIII.38), принимая $C_x = [X]$.

$$S = C_{Me} \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10} \{1 + 10^{3,2} \cdot 10^{-2} + 10^{3,2} \cdot 10^{3,8} \cdot (10^{-2})^2\}} = \\ = \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10} \cdot 10^3} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

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 анионы A , образующие с ионом Me ряд комплексов $MeA_1, MeA_2, MeA_3, \dots, MeA_n^*$.

Если равновесная концентрация свободного комплексообразующего иона $[A]$, а свободных ионов металла $[Me]$, то суммарная концентрация металла в растворе

$$C_{Me} = [Me] + [MeA] + [MeA_2] + \dots + [MeA_n] = [Me] + \\ + \beta_1 [Me][A] + \beta_1 \beta_2 [Me][A]^2 + \dots + \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n [Me][A]^n = \\ = \frac{L}{[A]} + \beta_1 L + \beta_1 \beta_2 L [A] + \beta_1 \beta_2 \beta_3 L [A]^2 + \dots + \\ + \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n L [A]^{n-1}. \quad (\text{VIII.40})$$

При растворении соли в раствор вместе с металлом переходит эквивалентное количество комплексообразующего аниона A . Поэтому суммарная равновесная концентрация A равна

$$C_A = C_{A(\text{исх})} + C_{Me}.$$

Очевидно, что

$$C_A = C_{A(\text{исх})} + C_{Me} = [A] + [MeA] + 2[MeA_2] + \dots + n[MeA_n] =$$

* Ионы Me и A могут быть однозарядными, двухзарядными и т. д. В целях упрощения записи заряды не указываются.

$$= [A] + \beta_1 L + 2\beta_1\beta_2 L [A] + 3\beta_1\beta_2\beta_3 L [A]^2 + \dots + n\beta_1\beta_2 \dots \beta_n L [A]^{n-1}. \quad (\text{VIII.41})$$

Подставив значение C_{Me} [уравнение (VIII.40)] и произведя преобразования, получим выражение, связывающее $C_{A(\text{исх})}$ и $[A]$:

$$C_{A(\text{исх})} = [A] - \frac{L}{[A]} + \beta_1 \beta_2 L [A] + 2\beta_1 \beta_2 \beta_3 L [A]^2 + \dots + (n-1)\beta_1\beta_2 \dots \beta_n L [A]^{n-1}. \quad (\text{VIII.42})$$

Построив график зависимости $C_{A(\text{исх})} = f([A])$, можно затем по заданному значению $C_{A(\text{исх})}$ определить равновесную концентрацию $[A]$ и по уравнению (VIII.40) рассчитать $C_{Me} = S$.

Как и в предыдущем случае, при относительно небольших константах устойчивости комплексов и малых значениях произведения растворимости можно принять $[A] = C_{A(\text{исх})}$. В этом случае для расчета растворимости можно использовать только уравнение (VIII.40). Если в уравнении (VIII.40) заменить ступенчатые константы через общие константы устойчивости комплексов, получим несколько более простое выражение для растворимости солей:

$$S = C_{Me} = L \left(\frac{1}{[A]} + K_1 + K_2 [A] + K_3 [A]^2 + \dots + K_n [A]^{n-1} \right). \quad (\text{VIII.43})$$

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 $[A]$ проходит через минимум.

Если ограничиться случаем, когда максимальное значение $n=2$ (т. е. высший комплекс MeA_2):

$$S = \frac{L}{[A]} + LK_1 + LK_2 [A]. \quad (\text{VIII.44})$$

Дифференцируя и приравнявая $\frac{dS}{d[A]}$ нулю, найдем минимальную растворимость

$$\frac{dS}{d[A]} = -\frac{L}{[A]^2} + LK_2 = 0; \quad \frac{L}{[A]^2} = LK_2.$$

Отсюда

$$[A]_{\min} = \frac{1}{\sqrt{K_2}} \text{ и } S_{\min} = LK_1 + 2L\sqrt{K_2}. \quad (\text{VIII.45})$$

В качестве примера на рис. 116 приведена кривая растворимости хлористой меди в растворах хлоридов (кривая 1). По мере увеличения концентрации хлорида растворимость снижается, проходит через минимум (при $C_{\text{Cl}^-} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и затем увеличивается.

Минимальная растворимость может быть в данном случае рассчитана по уравнению (VIII.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 $10^{5,61}$.

$$S_{\min} = LK_1 + 2L\sqrt{K_2} = 10^{-6,73} \cdot 10^{1,73} + 2 \cdot 10^{-6,73} \sqrt{10^{5,61}};$$

$$S_{\min} \approx 2,35 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Эта величина примерно в два раза меньше растворимости в чистой воде.

На рис. 116 для сопоставления приведена кривая растворимости CuCl , рассчитанная из произведения растворимости без учета комплексообразования (кривая 2). Расхождение кривых при высоких концентрациях хлорида весьма значительное.

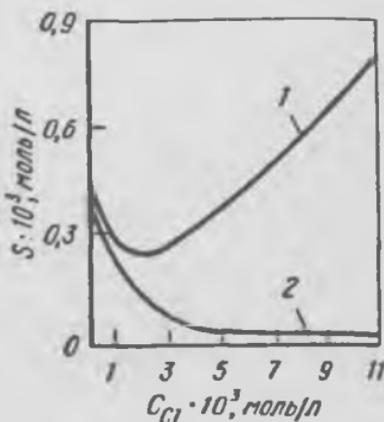
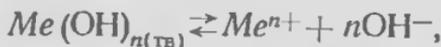


Рис. 116. Зависимость растворимости CuCl от концентрации ионов хлора в растворе:

1 — зависимость $S=f(C)$, вычисленная с учетом комплексообразования; 2 — то же, без учета комплексообразования

§ 3. Условия осаждения гидроокисей и основных солей [3]

Легко показать, что гидроокиси металлов выделяются при определенном рН, значение которого является функцией L , активности и заряда иона металла в растворе:



$$L = a_{\text{Me}^{n+}} a_{\text{OH}^-}^n = \frac{a_{\text{Me}^{n+}} K_{\text{W}}^n}{a_{\text{H}^+}^n}.$$

Отсюда

$$a_{\text{H}^+} = \frac{a_{\text{Me}^{n+}}^{1/n} K_W}{L^{1/n}},$$

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = \frac{1}{n} \lg L - \lg K_W - \frac{1}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}}. \quad (\text{VIII.46})$$

При $a_{\text{Me}^{n+}} < 1$ рН гидратообразования смещается в область более высоких значений, а при $a_{\text{Me}^{n+}} > 1$ — в сторону меньших значений (т. е. в более кислую область) по сравнению с $a_{\text{Me}^{n+}} = 1$.

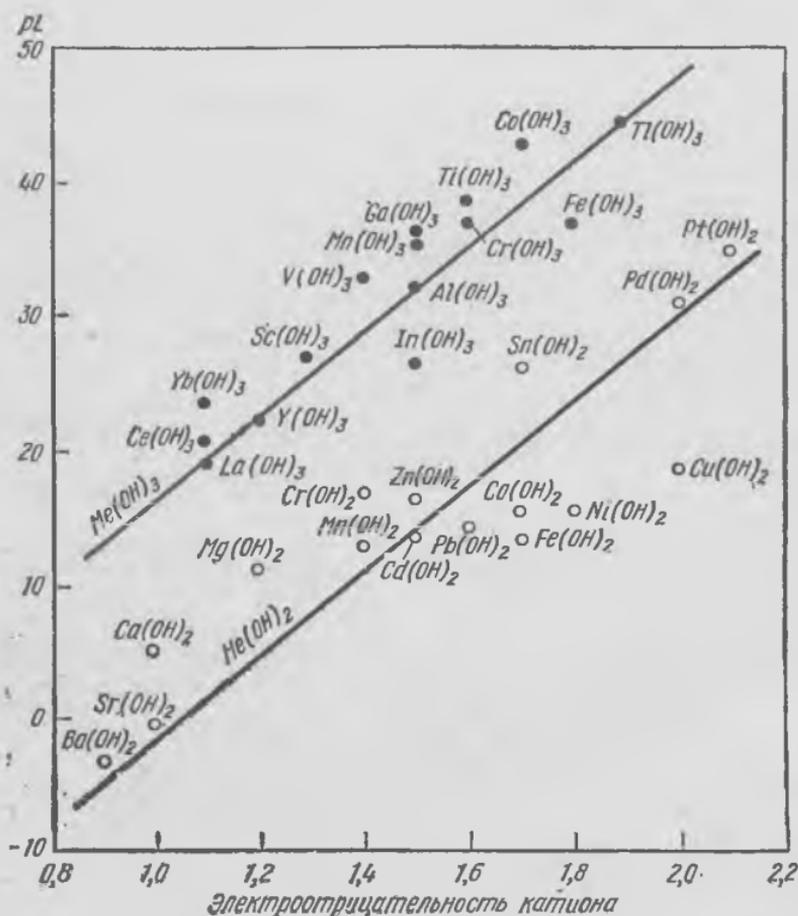


Рис. 117. Зависимость произведений растворимости гидроксидов от электрострицательности катионов при 25° С

ТАБЛИЦА 12

рН ВЫДЕЛЕНИЯ ГИДРООКИСЕЙ МЕТАЛЛОВ ПРИ $a_{Me}=1$

Металл	L	рН вы- деления	Металл	L	рН вы- деления
Ti(IV)	—	0,5	Cu(II)	$5,6 \cdot 10^{-20}$	4,5
Tl(III)	$1,5 \cdot 10^{-44}$	—0,5	Zn(II)	$4,5 \cdot 10^{-17}$	5,9
Sn(IV)	$1,0 \cdot 10^{-56}$	0,1	Co(II)	$2,0 \cdot 10^{-16}$	6,4
Co(III)	$3,0 \cdot 10^{-41}$	1,0	Fe(II)	$1,6 \cdot 10^{-15}$	6,7
Sn(II)	$5,0 \cdot 10^{-26}$	1,4	Cd(II)	$1,2 \cdot 10^{-14}$	7,0
Fe(III)	$4,0 \cdot 10^{-38}$	1,6	PЗЭ*(III)	—	6,8—8,5
Ce(IV)*	10^{-54}	0,8	Ni(II)	$1,0 \cdot 10^{-15}$	7,1
Zr(IV)*	—	2,3	Tl(I)	$7,2 \cdot 10^{-1}$	13,8
Al(III)	$1,9 \cdot 10^{-33}$	3,1	Mg(II)	$5,5 \cdot 10^{-12}$	8,4
Bi(III)	$4,3 \cdot 10^{-33}$	3,9			

* $a=10^{-2}$ моль/л

Для данного металла с увеличением степени окисления металла (заряда катиона) рН выделения гидроокиси смещается в сторону более низких значений (табл. 12).

Как видно из рис. 117, произведения растворимости гидроокисей уменьшаются с возрастанием электроотрицательности атома металла¹.

Пользуясь уравнением (VIII.46), можно вычислить остаточную концентрацию металла в растворе при различных значениях рН среды, а также рассчитать величину рН, при которой начинается и заканчивается осаждение гидроокиси при известной начальной и заданной конечной активностях металла [4].

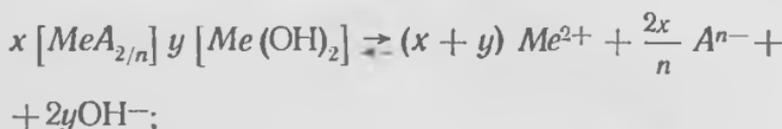
В табл. 12 приведены значения рН начала осаждения гидроокисей при $a_{Me^{n+}}=1$.

При гидролитическом выделении некоторых металлов образуются осадки основных солей. Подобно предыдущему

¹ Электроотрицательность — условная величина, характеризующая относительную способность атома приобретать отрицательный заряд. Мерой электроотрицательности служит сумма потенциала ионизации и электронного сродства.

му случаю, можно вывести зависимость для рН осаждения основной соли общего состава $x [MeA_{2/n}] y [Me(OH)_2]$, где Me — двухвалентный металл, A — анион с зарядом n .

При равновесии осадка с раствором:



$$L_{\text{осн. сол}} = a_{Me^{2+}}^{x+y} a_{A^{n-}}^{2x/n} a_{OH^-}^{2y} = a_{Me^{2+}}^{x+y} a_{A^{n-}}^{2x/n} \frac{K_W^{2y}}{a_{H^+}^{2y}};$$

$$a_{H^+} = \frac{a_{Me^{2+}}^{\frac{x+y}{2y}} a_{A^{n-}}^{\frac{xy}{ny}} K_W}{L_{\text{осн. сол}}^{1/2y}};$$

$$pH_{\text{осн. сол}} = \frac{1}{2y} L_{\text{осн. сол}} - \lg K_W - \frac{x+y}{2y} \lg a_{Me^{2+}} - \frac{x}{ny} \lg a_{A^{n-}}; \quad (\text{VIII.47})$$

Из уравнения (VIII.47) следует, что $pH_{\text{осн. сол}}$ зависит не только от концентрации катиона, но аниона.

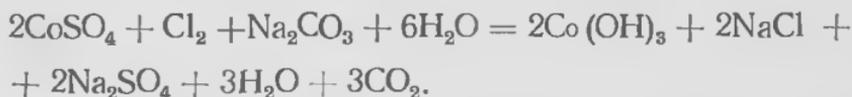
Равновесные значения рН образования основных солей (по В. Л. Хейфецу и А. Л. Ротиняну) [5] приведены ниже:

$Fe(SO_4)_3 \cdot 2Fe(OH)_3$	< 0	$ZnCl_2 \cdot 2Zn(OH)_2$	5,1
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot Fe(OH)_3$	< 0	$3NiSO_4 \cdot 4Ni(OH)_2$	5,2
$CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$	3,1	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4Zn(OH)_2$	5,5
$2CdSO_4 \cdot Cd(OH)_2$	3,4	$FeSO_4 \cdot 2Fe(OH)_2$	5,5
$ZnSO_4 \cdot Zn(OH)_2$	3,8	$CdSO_4 \cdot 2Cd(OH)_2$	5,8

Данные табл. 12 и рис. 118 показывают возможность разделения металлов осаждением гидроксидов или основных солей.

Часто для увеличения различий в условиях выделения окисляют ион металла до высшей валентности, 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 осаждением гидроокси-си кобальта $\text{Co}(\text{OH})_3$. Процесс проводят в слабокислой среде, добавляя соду для нейтрализации образующейся кислоты:



Так как в кислой среде потенциал пары $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ равен +1,84 В, а пары $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ +1,77 В (европейская

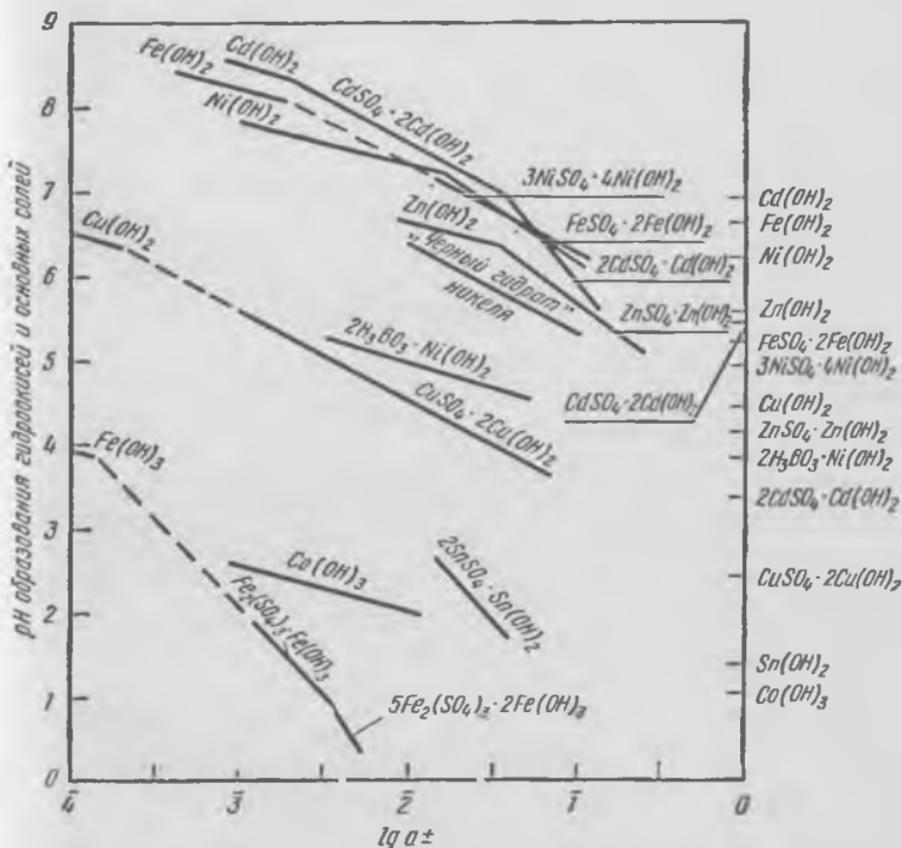


Рис. 118. Зависимость pH выделения гидроокисей и основных солей от активности иона металла в растворе (по Б. М. Грозову и Г. Н. Доброхотову)

система знаков), то в первую очередь окисляется Co^{2+} . Гидроокись $\text{Co}(\text{OH})_3$ осаждается при $\text{pH}=1-2$, тогда как гидроокись $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в этих условиях не осаждается. Никель частично соосаждается с кобальтом вследствие некоторого его окисления до Ni^{3+} . Путем переосаждения

ТАБЛИЦА 13

рН ОСАЖДЕНИЯ ГИДРООКИСЕЙ ИЗ 0,1-н. РАСТВОРОВ НИТРАТОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ $L_n(OH)_3$
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАДИУСА ИОНА $r, \text{Å}$

Элемент	$r, \text{Å}$	рН осаждения	Элемент	$r, \text{Å}$	рН осаждения
La	1,22	7,82	Tb	1,09	—
Ce	1,18	7,60	Dy	1,05	—
Pr	1,16	7,35	Ho	1,05	—
Nd	1,15	7,31	Er	1,04	6,75
Sm	1,13	6,92	Tm	1,04	6,40
Eu	1,13	6,82	Yb	1,00	6,30
Gd	1,11	6,83	Lu	0,99	6,30

получают гидроокись кобальта с содержанием примеси никеля 0,2—0,3%. Достаточно полное отделение осложняется явлениями соосаждения и сорбцией ионов примесей тонкодисперсным осадком выделяющейся твердой фазы (см. § 5).

При соблюдении определенных условий (тонком регулировании рН раствора) дробным осаждением гидроокисей удается осуществить разделение весьма близких по свойствам элементов, таких как лантаниды. Как видно из табл. 13, значения рН осаждения гидроокисей РЗЭ закономерно изменяются (понижаются) от La к Lu симбатно радиусам ионов (т. е. понижению основности элементов). Эти данные получены для разбавленных растворов. С увеличением концентрации металла рН выделения гидроокисей РЗЭ сдвигаются в кислую область.

При разделении РЗЭ на фракции тонкое регулирование рН достигается пропусканием через раствор воздуха в смеси с аммиаком (воздух первоначально проходит через раствор аммиака). Медленному изменению рН способствует присутствие азотнокислого аммония, что приводит к образованию буферной смеси $NH_4NO_3 + NH_4OH$.

Нередко в производственной практике в результате гидролиза при определенном рН осаждаются основные соли. Так, при нейтрализации содой азотнокислых или солянокислых растворов, содержащих редкоземельные элементы, осаждаются основные карбонаты $L_n(OH) \times \times CO_3 \cdot nH_2O$ (где L_n —La, Ce, Pr, Nd) в смеси с нормальными карбонатами.

В последние годы разработан гидролитический способ осаждения железа из сернокислых растворов, содержащих сульфат цинка, в виде основного комплексного сульфата $Me_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$ — ярозита, светло-желтого кристаллического осадка ($Me—K^+$, Na^+ или NH_4^+). Наиболее полное выделение железа наблюдается при температуре $95^\circ C$ и $pH \approx 1,5$. Нейтрализацию ведут едкими щелочами или NH_4OH [6].

§ 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 pH выделения сульфида от концентрации металла в растворе и величины констант, характеризующих равновесия протекающих реакций, на примере сульфида двухвалентного металла¹.

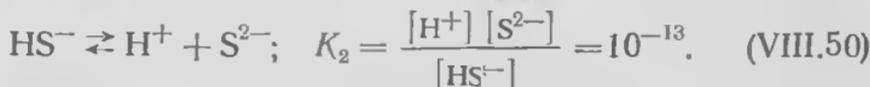
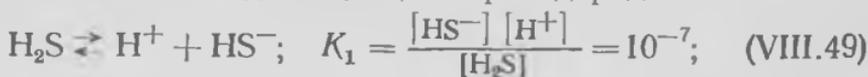
В системе твердый сульфид — водный раствор необходимо учитывать следующие равновесия:

1. Равновесие диссоциации сульфида



$$L_{MeS} = [Me^{2+}][S^{2-}]. \quad (VIII.48)$$

2. Равновесие диссоциации сероводорода



¹ Более строгий вывод сделан Т. Н. Грейвер [7].

ТАБЛИЦА 14

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ $[S^{2-}]$, $[HS^-]$ и $[H_2S]$
 ПРИ РАЗЛИЧНЫХ pH В ДОЛЯХ ОТ СУММАРНОЙ
 КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРЫ

pH	$[S^{2-}]$	$[HS^-]$	$[H_2S]$	pH	$[S^{2-}]$	$[HS^-]$	$[H_2S]$
14	0,9	10^{-1}	$0,9 \cdot 10^{-8}$	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

Общая концентрация серы в растворе

$$C_S = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S].$$

Из табл. 14 видно, что при $pH < 5$ в растворе присутствуют преимущественно молекулы H_2S . Поэтому в кислых растворах можно принять

$$C_S \approx [H_2S],$$

$$[H_2S] = \frac{[S^{2-}] [H^+]^2}{K_1 K_2} = \frac{[S^{2-}] [H^+]^2}{K_{H_2S}};$$

$$K_{H_2S} = K_1 K_2 = 10^{-20};$$

$$[S^{2-}] = \frac{C_S K_{H_2S}}{[H^+]^2}.$$

3. Равновесие гидролиза катиона. В соответствии с уравнениями (VIII.20) — (VIII.22) общая концентрация металла определяется выражением

$$C_{Me} = [Me^{2+}] + \frac{K' [Me^{2+}]}{[H^+]} + \frac{K' K'' [Me^{2+}]}{[H^+]^2} =$$

$$= [Me^{2+}] \left(1 + \frac{K'}{[H^+]} + \frac{K' K''}{[H^+]^2} \right), \quad (\text{VIII.51})$$

где K' и K'' — соответственно первая и вторая константы гидролиза катиона.

Второй и третий члены суммы в скобках значительно меньше единицы, если среда кислая ($\text{pH} < 5$), 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}

Значения вторых констант, по всей вероятности, еще ниже. Следовательно, гидролизом катиона в случае кислых сред можно пренебречь и принять $C_{\text{Me}} \approx [\text{Me}^{2+}]$. Подставляя в выражение для произведения растворимости сульфида значения $[\text{Me}^{2+}]$ и $[\text{S}^{2-}]$, получим

$$L = [\text{Me}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = C_{\text{Me}} \frac{C_{\text{S}} K_{\text{H}_2\text{S}}}{[\text{H}^+]^2}; \quad (\text{VIII.52})$$

$$\lg L = \lg C_{\text{Me}} + \lg C_{\text{S}} + \lg K_{\text{H}_2\text{S}} - 2 \lg [\text{H}^+]. \quad (\text{VIII.53})$$

Отсюда pH выделения сульфида равен

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\lg L - \lg K_{\text{H}_2\text{S}} - \lg C_{\text{Me}} - \lg C_{\text{S}}). \quad (\text{VIII.54})$$

По уравнению (VIII.54) можно ориентировочно подсчитать pH выделения сульфида при различной концентрации ионов металла в растворе и концентрации сероводорода C_{S} . В табл. 15 приведены результаты расчета для случая раствора, насыщенного сероводородом, т. е. при $C_{\text{S}} = 0,1$ моль/л (растворимость H_2S в воде при давлении его 1 атм и 25°C равна 0,1 моль/л); pH начала выделения металла с увеличением концентрации его ионов смещается в кислую область.

В табл. 16 приведена растворимость сульфидов металлов в зависимости от pH раствора. Регулируя pH и количество добавляемого осадителя Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или пропущенного H_2S , можно селективно выделять сульфиды. Для некоторых сульфидов расчетная величина растворимости при определенной избыточной концентрации сероводорода значительно ниже экспериментально определенной величины. Это объясняется образованием комплексных соединений типа $\text{MeS} \cdot \text{H}_2\text{S}$. Так, установле-

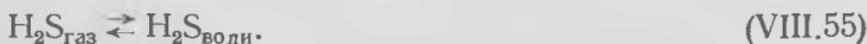
ТАБЛИЦА 15

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 $a_{Me^{2+}}$, г-ион/л		
			1	10^{-3}	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	$1 \cdot 10^{-15}$	-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

но, что PbS образует комплекс $PbS \cdot H_2S$, поэтому в интервале $pH=1,0-5,5$ растворимость сульфида свинца в насыщенном растворе H_2S равна $(3 \div 5) 10^{-3}$ г/л, тогда как расчетная растворимость при $pH=1$ равна $4 \cdot 10^{-4}$ г/л, а при $pH=5,5$ снижается до $4 \cdot 10^{-13}$ г/л. По всей вероятности, комплексы с сероводородом образуют также Ag_2S и Hg_2S . Для сульфидов ZnS, CuS и NiS комплексы не обнаружены, поэтому расчетные и экспериментальные значения растворимости близки между собой.

Интервал рН выделения сульфидов расширяется, а полнота и скорость их осаждения возрастают при проведении процесса 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:



Для равновесия (VIII.55)

$$K_p = \frac{a_{H_2S(води)}}{a_{H_2S(газ)}} = \frac{m_{H_2S} \gamma_{H_2S}}{N_{H_2S} p_{сбщ} f_{H_2S}}, \quad (VIII.56)$$

где m_{H_2S} — моляльная концентрация H_2S в водной среде;

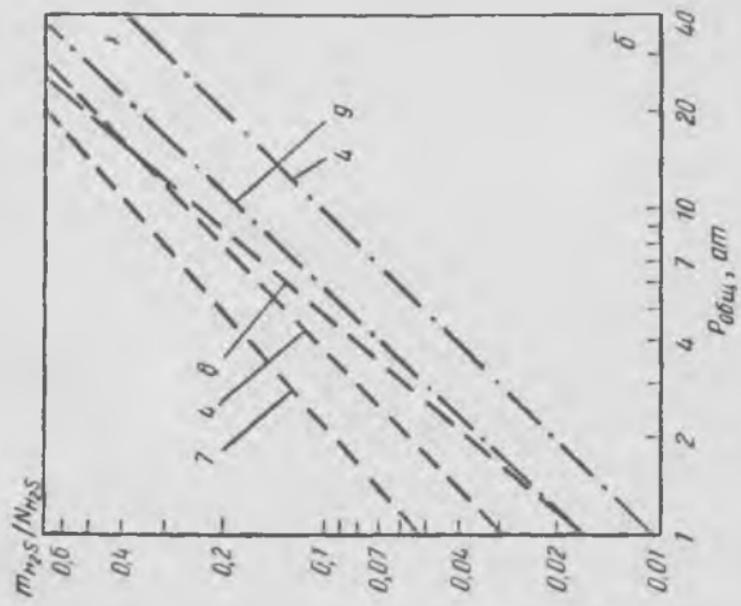
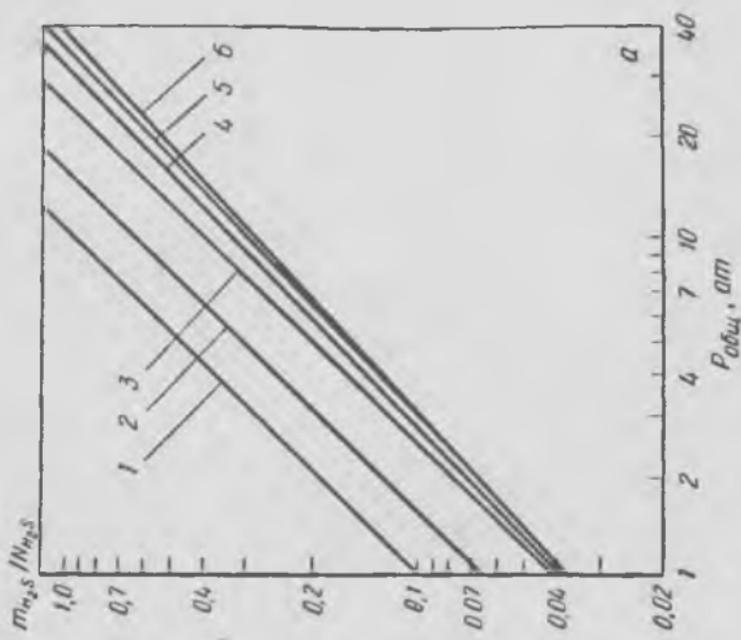


Рис. 119. Растворимость сероводорода в воде (а) и водных растворах (б) в зависимости от давления при различных температурах: — вода; — — — кислый раствор (0,35 моль/л сульфатов, 10—15 г/л H_2SO_4); — — — 34%-ный раствор $(NH_4)_2SO_4$; 1 — 25° С; 2 — 40° С; 3 — 70° С; 4 — 105° С; 5 — 140° С; 6 — 170° С; 7 — 65° С; 8 — 120° С; 9 — 50° С

$\gamma_{\text{H}_2\text{S}}$ — коэффициент активности H_2S в растворе;
 $N_{\text{H}_2\text{S}}$ — мольная доля H_2S в газовой фазе;
 $p_{\text{общ}}$ — общее давление над раствором;
 $f_{\text{H}_2\text{S}}$ — коэффициент активности H_2S в газовой фазе.

Таким образом, растворимость H_2S зависит от парциального давления сероводорода, а также от температуры. Растворимость сероводорода в воде в зависимости от температуры и давления показана на рис. 119, а. Растворимость в воде существенно снижается в присутствии больших количеств других растворенных веществ вследствие изменения значения $\gamma_{\text{H}_2\text{S}}$ (рис. 119, б). Например, в 34%-ном растворе сульфата аммония растворимость H_2S в три раза меньше, чем в чистой воде [8].

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 $\text{pH}=3$ и концентрации никеля 0,1—0,2 моль/л никель должен полно осаждаться при насыщении раствора сероводородом. Между тем, осаждения NiS не происходит даже при давлении H_2S 7 ат и температуре 70° вследствие кинетических затруднений. Лишь при добавках катализаторов

ТАБЛИЦА 16

РАСТВОРИМОСТЬ СУЛЬФИДОВ, МОЛЬ/Л, НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ pH РАСТВОРА ПРИ 25°C [7]

Сульфид	Растворимость $\lg S$ 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

(порошков железа или никеля) осаждение идет с приемлемой скоростью. Однако при повышении температуры до 115—120° С при парциальном давлении H_2S 3,5 ат осаждение протекает самопроизвольно, без катализирующих добавок¹.

Выделение сульфидов используют в ряде технологических процессов. Так, из растворов, содержащих кобальт и большие количества железа, выделяют при $\text{pH} \approx 2-3$ сульфидный кобальтовый концентрат. Из данных табл. 16 видно, что при $\text{pH}=3$ 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 (на одном из предприятий Кубы) получают никель-кобальтовый сульфидный концентрат. Осаждение ведут из слабокислого раствора при температуре 120—130° С и давлении сероводорода 10 ат. 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 $\text{pH} \approx 3$. Выделение сульфидов индия, таллия, рения используют в некоторых схемах производства данных металлов. Эти примеры далеко не исчерпывают случаи применения осаждения сульфидов в гидрометаллургии.

§ 5. Разделение металлов осаждением труднорастворимых соединений.

Закономерности соосаждения примесей

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 совместное осаждение или соосаждение приме-

¹ О кинетике и механизме осаждения соединений см. гл. IX.

сей с основным металлом или основного металла с примесями.

Под термином соосаждение следует понимать захват примесей осадком из ненасыщенного примесью 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 (совместное неизоморфное 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 преимущественно наблюдается 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 уравнений принято, что заряды катиона и аниона одинаковы). Тогда

$$a_{Me_I} a_A = L_{Me_I A}; \quad a_{Me_{II}} a_A = L_{Me_{II} A},$$

откуда

$$\frac{a_{Me_I}}{a_{Me_{II}}} = \frac{L_{Me_I A}}{L_{Me_{II} A}}. \quad (\text{VIII.57})$$

Из этого уравнения следует, что совместное осаждение двух солей с общим анионом-осадителем будет происходить при достижении определенного отношения активностей двух металлов, т. е. при условии, что раствор пересыщен по отношению к каждой из солей.

Пусть в раствор, содержащий катионы Me_I и Me_{II} , добавляется анион-осадитель, причем $L_{Me_I A} < L_{Me_{II} A}$,

а концентрация $[Me_I] > [Me_{II}]$. 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 выполняется условие (VIII.57) и две соли будут осаждаться совместно.

Пример. Из раствора Na_2MoO_4 , в котором присутствует примесь Na_2SO_4 , производится осаждение $CaMoO_4$ хлористым кальцием ($CaCl_2$). $L_{CaSO_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$, $L_{CaMoO_4} = 9 \cdot 10^{-8}$. 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 $\frac{35}{96} = 0,37$ моль/л).

В соответствии с уравнением (VIII.57)

$$\frac{[MoO_4^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} = \frac{L_{CaMoO_4}}{L_{CaSO_4}};$$

$$[MoO_4^{2-}] = \frac{9 \cdot 10^{-8}}{6,1 \cdot 10^{-5}} 0,37 = 0,55 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

или с учетом атомной массы Mo $0,55 \cdot 10^{-3} \cdot 96 \approx 0,055$ г/л Mo.

Реально при столь высокой степени осаждения в осадке $CaMoO_4$ будет содержаться примесь сульфата кальция вследствие явлений адсорбционного соосаждения.

В рассматриваемом случае примесь (вторая фаза) часто осаждается медленно, после выделения основного осадка, когда маточный раствор пересыщен по отношению к примеси вследствие введения в раствор избытка осадителя. Явление последующего осаждения (послеосаждения) особенно характерно при разделении металлов осаждением сульфидов.

Изоморфное соосаждение

В случае образования твердых растворов между $Me_I A$ и $Me_{II} A$ 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 быстром осаждении 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 раствором. В ходе кристаллизации соблюдается закон распределения Хлопина.

Согласно закону действующих масс для каждой из осаждающихся солей можно записать условие равновесия:

$$\frac{(a_{Me_I}) (a_A)}{[a_{Me_I A}]} = K_1 \text{ и } \frac{(a_{Me_{II}}) (a_A)}{[a_{Me_{II} A}]} = K_2.$$

Круглыми скобками обозначены активности веществ в водном, квадратными — в твердом растворах.

В случае осаждения чистой соли (в отсутствие другой соли) активность твердой фазы равна единице. Тогда $K_1 = L_1$ и $K_2 = L_2$.

Когда образуется твердый раствор, активности твердых фаз меньше единицы. Из этого следует:

$$(a_{Me_I}) (a_A) = L_1 [a_{Me_I A}] \text{ и } (a_{Me_{II}}) (a_A) = L_2 [a_{Me_{II} A}],$$

$$\frac{(a_{Me_I})}{(a_{Me_{II}})} = \frac{L_1 [a_{Me_I A}]}{L_2 [a_{Me_{II} A}]}. \quad (\text{VIII.58})$$

Согласно уравнению (VIII.58), отношение активностей двух соосаждающихся соединений в твердом растворе пропорционально отношению активностей этих веществ в водном растворе. Отношение $\frac{L_2}{L_1} = \lambda$ называют коэффициентом разделения или коэффициентом кристаллизации. Уравнение (VIII.58) часто выражают в несколько иной форме:

$$\frac{x}{a-x} = \lambda \frac{y}{b-y}, \quad (\text{VIII.59})$$

где a — начальная концентрация соли $Me_I A$;

x — количество соли $Me_{I}A$, выделившейся ко времени τ ;

b — начальная концентрация соли $Me_{II}A$;

y — количество соли $Me_{II}A$, выделившейся ко времени τ .

При $\lambda > 1$ происходит обогащение твердой фазы солью $Me_{I}A$, так как $\frac{x}{a-x} > \frac{y}{b-y}$. 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 осаждающейся 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. 120, 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' и d' вследствие медленности диффузии в твердой фазе. Состав выпавших кристаллов неоднороден по се-

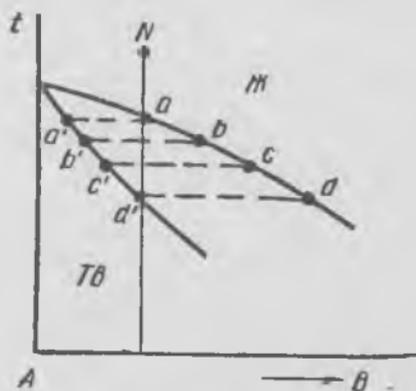


Рис. 120. Участок диаграммы состояния двухкомпонентной системы с образованием твердых растворов

чению, 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

$$\frac{dx}{dy} = \lambda \frac{a-x}{b-y},$$

$$\frac{dx}{a-x} = \lambda \frac{dy}{b-y},$$

где dx и dy — количества солей Me_{IA} и Me_{IIA} , 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

$$\ln \frac{a}{a-x} = \lambda \ln \frac{b}{b-y}. \quad (\text{VIII.60})$$

Это уравнение выражает закон распределения Дернера — Госкинса.

При $\lambda > 1$ твердая фаза обогащается солью Me_{IA} , так как

$$\frac{a}{a-x} > \frac{b}{b-y}.$$

Закон Дернера — Госкинса соблюдается при медленном установлении равновесия (медленной гомогенизации) в твердой фазе. Примером может служить соосаждение 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 [9]

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 многовалентных ионов, создающих значительные скачки потенциала на поверхности; кроме того, она чувствительна к небольшим вариациям условий осаждения (концентрация смешиваемых растворов, порядок смешивания, наличие местных пересыщений и т. д.). К таким вариациям мало чувствительно 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 будут притягивать 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 будут преимущественно сорбировать ионы SO_4^{2-}).

Большей частью первичная адсорбция является потенциалобразующей вследствие того, что катионы и анионы не обязательно сорбируются в эквивалентных количествах. Это приводит к возникновению заряда на поверхности и скачка потенциала. Большие отклонения от эквивалентной адсорбции (адсорбции катионов и анионов в эквивалентных количествах) невозможны, так как возникший скачок потенциала препятствует дальнейшей зарядке поверхности. Возникающий скачок потенциала определяется формулой Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln C,$$

где C — концентрация потенциалобразующих ионов в растворе;

Φ_0 — скачок потенциала в стандартном (одномолярном) растворе;

z — заряд потенциалопределяющего иона.

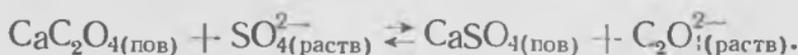
К первичному мономолекулярному слою потенциалопределяющих ионов притягиваются из раствора ионы противоположного знака (противоионы), образующие прочно связанный внешний слой, за которым следует диффузная ионная оболочка (рис. 121). Из ионов, входящих в состав решетки, потенциалопределяющим обычно является тот ион, который находится в растворе в избытке. Например, при осаждении AgI по реакции



при избытке ионов I^- последние будут потенциалопределяющими: поверхность зарядится отрицательно (рис. 121, а). При избытке ионов серебра произойдет первичная адсорбция Ag^+ , поверхность зарядится положительно (рис. 121, в).

Если соль не имеет общего иона с осадком, иногда наблюдается эквивалентная адсорбция. 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 адсорбционном 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 ионов и равных концентрациях преимущественно адсорбируются те посторонние ионы, соединения которых с ионами решетки характеризуются наименьшей растворимостью в данной среде (правило Панета — Фаянса — Хана). При прочих равных услови-

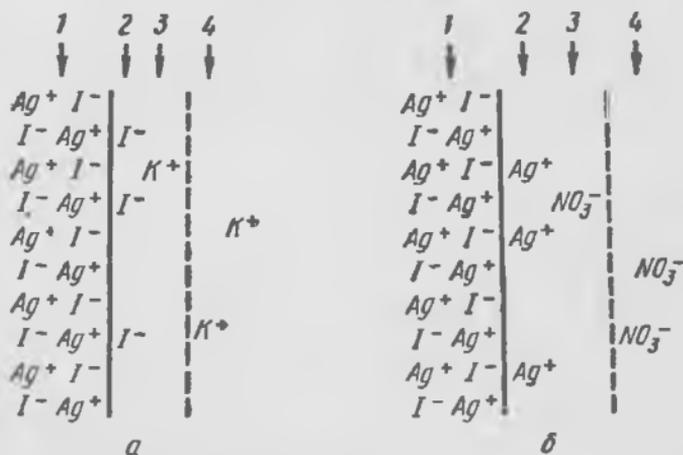


Рис. 121. Образование двойного ионного слоя на поверхности гетерополярного кристалла AgI в растворе, содержащем избыток KI (а) и избыток $AgNO_3$ (б):

1 — кристалл AgI; 2 — прочно связанный внутренний слой потенциалопределяющих ионов; 3 — прочно связанный внешний слой; 4 — диффузный слой

ях большей сорбируемостью отличаются 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 Ленгмюра:

$$N = \frac{KC}{1 + KC} \quad (\text{VIII.61})$$

При низких концентрациях ($KC \ll 1$) $N \approx KC$, следовательно, адсорбция пропорциональна концентрации

(закон Генри); при высоких концентрациях ($C \rightarrow \infty$) $N = 1$, что соответствует предельному насыщению поверхности адсорбируемым веществом.

По механизму первичной сорбции адсорбируются, например, ионы радия осадками $BaSO_4$, ионы Ba^{2+} и Zr (IV) осадками фторида лантана. В этих случаях сорбция описывается изотермой Лэнгмюра.

Когда сорбция не ограничивается мономолекулярным слоем и поверхность состоит из участков с различной адсорбционной активностью, используют эмпирическое уравнение для изотермы адсорбции — уравнение Фрейндлиха:

$$N = KC^{1/n}, \quad (\text{VIII.62})$$

n обычно равно 2—4.

В отличие от уравнения Лэнгмюра это уравнение при $C \rightarrow \infty$ не приводит к предельному насыщению, а при малых значениях C изотерма (VIII 62) не дает в пределе уравнения Генри.

Детально изучена адсорбция ряда ионов металлов (меди, никеля, цинка и др.) осадками гидроокисей железа и алюминия. Эти гидроокиси адсорбируют гидроксильные ионы, как потенциалопределяющие, и ионы тяжелых металлов, как противоионы. Адсорбция описывается изотермой Фрейндлиха. При осаждении гидроокиси 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батлер Дж. Н. Ионные равновесия. Пер. с англ. М., «Химия», 1973. 441 с. с ил.
2. Лайтинен Г. А. Химический анализ. Пер. с англ. М., «Химия», 1966. 655 с. с ил.
3. Ротинян А. Л., Хейфец В. Л. — В кн.: Основы металлургии. Т. 1, ч. I. М., Металлургиздат, 1961, с. 543—561.
4. Семин В. Д. — «Металлургия цветных металлов», Красноярск, Книжное изд-во, 1971 (Красноярский ин-т цветн. мет. Сб. № 4), с. 190—196.
5. Хейфец В. Л., Ротинян А. Д. — ЖОХ, 1954, т. 24, с. 930.
6. Steinteit G. — «Erzmetall», 1970, Bd. 23, H. 11, S. 532—539.

7. Грейвер Т. Н. — «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1967, № 5, с. 44.
8. Симонс К. С. — В кн.: Гидрометаллургия. М., «Металлургия», 1971, с. 256—281.
9. Бреслер С. Е. Радиоактивные элементы. Гостехиздат, 1957. 550 с. с ил.

Глава IX **ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ**

Кристаллизация из растворов неорганических и органических веществ с давних времен широко применяется в промышленности. В гидрометаллургии цветных и редких металлов кристаллизация используется для выделения из растворов металлов в виде чистых солей, для разделения близких по свойствам элементов путем дробной кристаллизации солей, отличающихся по растворимости, для очистки растворов от примесей и получения побочных продуктов гидрометаллургического производства.

Процесс образования из раствора кристаллического осадка включает четыре стадии:

- 1) образование пересыщенного раствора;
- 2) образование зародышей кристаллов (центров кристаллизации);
- 3) рост кристаллов;
- 4) перекристаллизация.

Различают изотермическую и изогидрическую кристаллизацию. Первая осуществляется при постоянной температуре, пересыщение раствора достигается выпариванием; вторая производится чаще всего охлаждением.

§ 1. Термодинамика кристаллизации из растворов. Двухкомпонентные и трехкомпонентные системы с участием воды

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. Подобно диаграм-

мам плавкости диаграммы растворимости могут быть построены из кривых термодинамических потенциалов.

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 существуют пять различных соединений: H_2O , CuSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Однако число компонентов $c=2$, так как все кристаллогидраты могут быть образованы по реакции



где $x=1, 3, 5$.

Система является трехкомпонентной при кристаллизации из водного раствора двух солей с общим ионом, например $\text{H}_2\text{O}—\text{KCl}—\text{NaCl}$ или $\text{H}_2\text{O}—\text{K}_2[\text{ZrF}_6]—\text{K}_2[\text{HfF}_6]$.

При кристаллизации двух солей, различных и по катиону, и по аниону, система становится четырехкомпонентной [1].

Двухкомпонентные системы соль — вода

Число степеней свободы в этом случае $F'=3-p$. Для двухкомпонентных систем приняты два способа изображения 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 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 FeSO_4 , изображенная на рис. 122

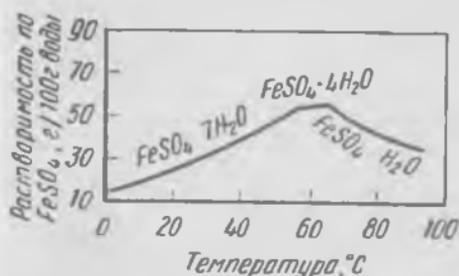
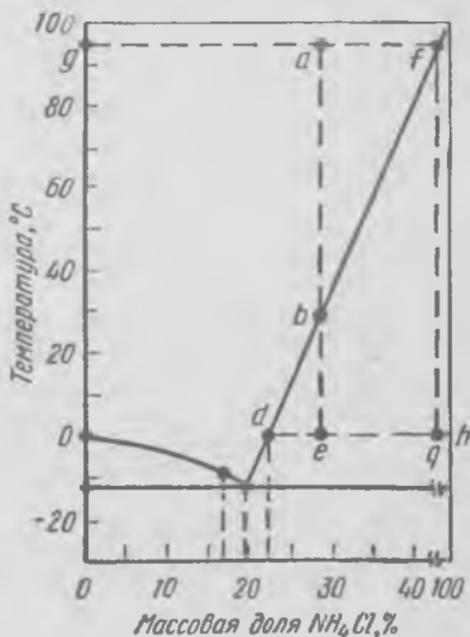


Рис. 122. Политерма растворимости FeSO_4 в воде

Рис. 123. Диаграмма растворимости состав — температура превращения в системе $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$



[2]. Раствор находится в равновесии на каждом участке кривой с соответствующим кристаллогидратом, а в точках перехода — с двумя твердыми фазами.

В случае изображения диаграммы растворимости состав — свойство на оси абсцисс откладывают состав раствора в весовых или мольных процентах или граммах на 100 г, а на оси ординат — температуру.

Для систем соль — вода характерен либо эвтектический тип диаграмм, либо образование химического соединения — кристаллогидрата, растворяющегося с разложением или без него. Примером системы эвтектического типа является система $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$, диаграмма растворимости которой изображена на рис. 123.

С помощью диаграммы растворимости проводят расчеты кристаллизации как изотермической, так и изогидрической.

Пример расчета по диаграмме рис. 123 [3]. Исходный ненасыщенный раствор NH_4Cl при 95°C соответствует точке *a*: концентрация NH_4Cl составляет 29%.

1. Определим количество выпавших кристаллов NH_4Cl при охлаждении раствора до 0°C . Процесс охлаждения раствора до 0°C изображается линией *al*; до температуры 29°C (точка *b*) охлаждение происходит без изменения состава раствора, затем при дальнейшем охлаждении из него выпадают кристаллы NH_4Cl , а состав обедняется по NH_4Cl вплоть до состава точки *d* (22,7% NH_4Cl). Количество выпавших кристаллов NH_4Cl на 1 кг исходного раствора определится из соотношения:

$$\frac{dl}{dh} = \frac{29 - 22,7}{100 - 22,7} = 0,0815 \text{ кг } \text{NH}_4\text{Cl}.$$

При этом извлечение NH_4Cl в кристаллы составит

$$\frac{0,0815}{0,29} \cdot 100 = 28,1\%.$$

2. Определим количество воды, которое нужно испарить из раствора при 95°C , чтобы получить насыщенный раствор, и количество кристаллов NH_4Cl , выпавших из полученного насыщенного раствора при охлаждении его до 0°C .

Процесс испарения раствора изобразится линией *af*. На 1 кг исходного раствора испаряется воды

$$\frac{af}{gf} = \frac{42,5 - 29}{42,5 - 0} = \frac{13,5}{42,5} = 0,317 \text{ кг}.$$

Образуется насыщенного раствора $1 - 0,317 = 0,683$ кг. Количество выпавших кристаллов NH_4Cl при охлаждении до 0°C 0,683 кг насыщенного при 95°C раствора определится из соотношения

$$\frac{dq}{dh} 0,683 = \frac{42,5 - 22,7}{100 - 22,7} 0,683 = 0,175 \text{ кг}.$$

Извлечение NH_4Cl в кристаллы из исходного раствора будет значительно выше, чем при непосредственном охлаждении, и составит

$$\frac{0,175}{0,29} 100 = 60,3\%.$$

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 $MgCl_2-H_2O$ (см. рис. 124). В гидрометаллургии магния проводят кристаллизацию бишофита — шестиводного кристаллогидрата хлорида магния путем упаривания в выпарных аппаратах при температурах 60—

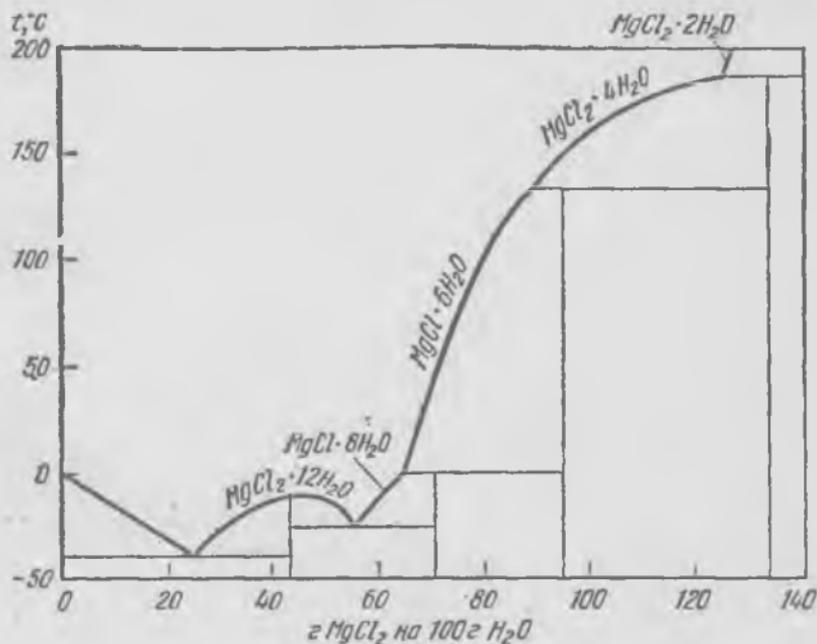


Рис. 124. Диаграмма растворимости в системе $MgCl_2-H_2O$

90°С до содержания 45—48% $MgCl_2$ рапы соляных озер или морской воды, предварительно очищенных от примесей [4].

Трехкомпонентные системы: две соли с общим ионом и вода ($AX-AY-H_2O$, где A — катион или анион)

Правило фаз для растворимости в тройной системе выражается зависимостью $F' = 4 - p$.

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) политермические разрезы, в частности квазибинарную диаграмму растворимости, получают сечением пространственной системы вертикальными плоскостями.

Более распространен 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 Розенбомом, 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 по способу Шрейнемакерса, 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 л 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. 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.

$$t_{\text{эвт}}(\text{H}_2\text{O}-\text{AX}; \text{H}_2\text{O}-\text{AY}) < t_{\text{раб}} < t_{\text{эвт}}(\text{AX}-\text{AY}) \quad (\text{IX.1})$$

Изотермический разрез диаграммы растворимости в этом интервале температур, изображенный на треугольнике Гиббса — Розенбома, показан на рис. 125, а.

Следует отметить, что если выбранная температура $t_{\text{раб}}$, удовлетворяющая неравенству (IX.1), лежит ниже 0°C , то на диаграмме существует кривая MN — линия кристаллизации льда и поле кристаллизации льда MN — H₂O. Если температура $t_{\text{раб}} > 0^\circ\text{C}$, кривая MN — отсутствует. Точка B — растворимость AX в H₂O, точка C — растворимость AY в H₂O. Кривые EB и CE — кри-

вые растворимости солей AX и AU соответственно. Точка E — эвтоника, точка совместной кристаллизации солей AX и AU из раствора, насыщенного этими солями. Эвтоника 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 упаривании. По достижении эвтоники кристаллизация идет при неизменном составе раствора. При $t_{\text{раб}} > 0$ поле H_2O — CEB — область ненасыщенных растворов. Поле $BEAX$ — смесь насыщенного раствора AX с кристаллами AX . Поле $CEAU$ — соответственно то же по AU . Треугольник AU — E — AX — область смесей твердых AX и AU с раствором, насыщенным обеими солями.

Следовательно, кристаллизация соли AX при температуре $t_{\text{раб}}$ возможна из растворов, находящихся внутри области BE — AU — AX , а для соли AU соответственно внутри CE — AX — AU . При этом 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 раствор состава точки K . Количество раствора и кристаллов определяется правилом рычага. Кроме указанных выше равновесных значения, точки полей C — E — AU , B — E — AX и E — AU — AX могут изображать составы пересыщенных растворов.

Та же изотерма растворимости при $t_{\text{раб}} > 0^\circ C$, изображенная по способу Шрейнемакера, показана на рис. 125, б. Значение точек B , C , E и кривых CE и EB то же, что и для треугольной диаграммы. Характерно расположение коннод параллельно осям координат, так как точки чистых компонентов лежат на продолжении осей в бесконечности.

При изотермическом выпаривании при $t_{\text{раб}}$ ненасыщенного раствора, состав которого изображен точкой F , будет получен насыщенный по AX раствор состава точки K ; при дальнейшем испарении воды суммарный состав конденсированных фаз продолжает изменяться по лучу испарения ON , при этом будут выпадать кристаллы AX , а состав раствора будет меняться 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.

Изотерма растворимости в системе $AX-AY-H_2O$ при образовании кристаллогидрата.

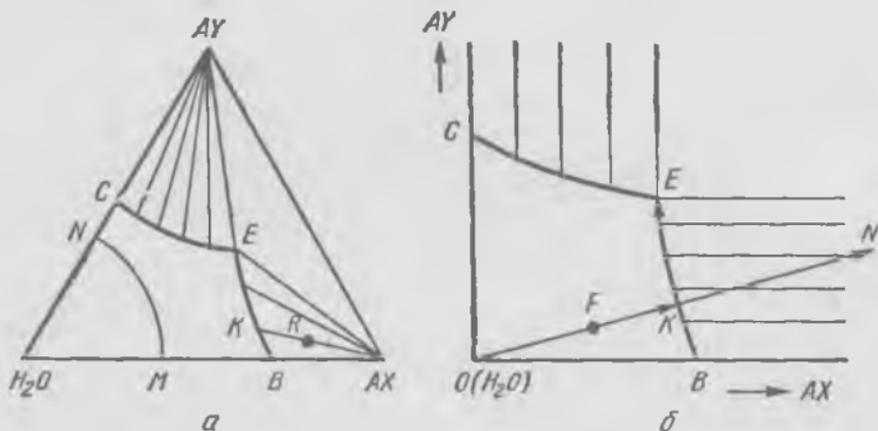


Рис. 125. Изотермы растворимости в системе $AX-AY-H_2O$ при отсутствии химического взаимодействия между компонентами:

a — на треугольнике Гиббса — Розенбома; b — по методу Шрейнемакенса

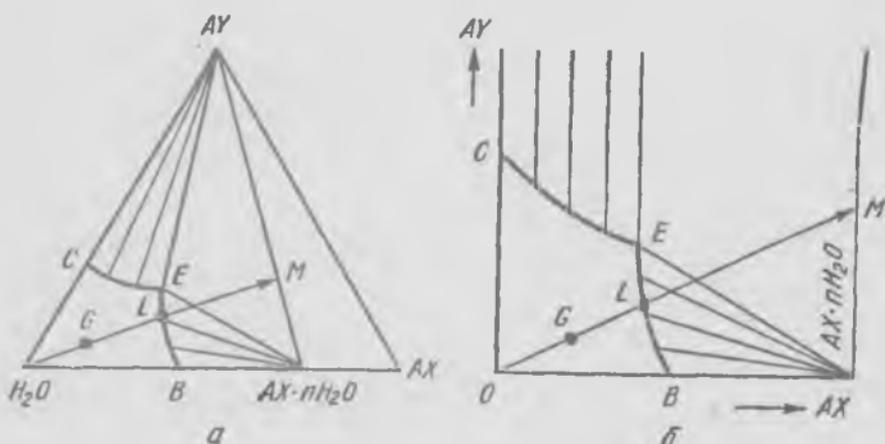


Рис. 126. Изотермы растворимости в системе $AX-AY-H_2O$ при образовании кристаллогидрата $AX \cdot nH_2O$, устойчивого при всех концентрациях раствора:

a — на треугольнике Гиббса — Розенбома; b — по методу Шрейнемакенса

І случай. Кристаллогидрат $AX \cdot nH_2O$ устойчив при соприкосновении с растворами всех концентраций.

Рассмотрим изотермы растворимости при температурах, удовлетворяющих условию: $0 < t_{\text{раб}} < t_{\text{эвт}}(AX-AY)$.

В этом случае изотермы будут иметь вид, показанный на рис. 126. На диаграмме Шрейнемакера кристаллогидрат лежит на оси $O—AX$ на конечном расстоянии от начала координат. Конноды, проходящие через точку кристаллогидрата, имеют в этом случае расположение, подобное таковым на треугольнике Гиббса. При изотермическом выпаривании раствора состава точки G будет получен

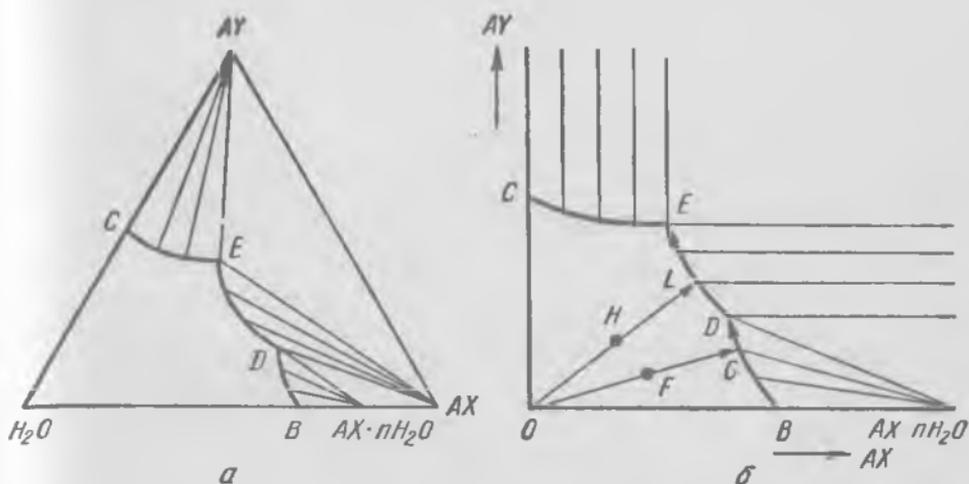


Рис. 127. Изотермы растворимости в системе $AX—AU—H_2O$ при образовании кристаллогидрата $AX \cdot n H_2O$, обезвоживающегося при достижении некоторой концентрации раствора:

a — на треугольнике Гиббса — Розенбома; *b* — по методу Шрейнемакера

насыщенный по кристаллогидрату $AX \cdot n H_2O$ раствор состава точки L , затем будет выпадать кристаллогидрат $AX \cdot n H_2O$, а маточный раствор им обедняться до эвтонического состава (точка E), дальнейшее испарение при данной температуре идет без изменения состава раствора. При полной кристаллизации (упаривание досуха) будет получена смесь солей $AU + AX \cdot n H_2O$, отвечающая составу точки M на пересечении луча испарения с ординатой точки состава кристаллогидрата (или прямой $AX \cdot n H_2O—AU$).

II случай. Кристаллогидрат $AX \cdot n H_2O$ при превышении некоторой концентрации раствора обезвоживается. В этом случае диаграммы растворимости усложняются (см. рис. 127).

Каждой форме соли AX (т. е. безводной AX и кристаллогидрату) соответствует своя ветвь растворимости. В контакте с чистой водой существует лишь кристалло-

гидрат (как и в предыдущем случае), его растворимости в воде отвечает точка *B*. Точка *D* — точка превращения кристаллогидрата в безводную соль не является эвтонической.

Проследим на диаграмме Шрейнемакера ход изотермического выпаривания раствора с фигуративной точкой *F*. Сначала удаляется вода, состав раствора меняется по лучу H_2O-G . По достижении точки *G* начинается кристаллизация кристаллогидрата $AХ \cdot nH_2O$, а фигуративная точка раствора перемещается вдоль кривой *BD* к точке *D*, по достижении которой начинается растворение кристаллогидрата и выделение безводной соли. Таким образом, по мере испарения раствора будет происходить обезвоживание выпавшей соли. В точке *D* в равновесии три фазы, при $t = \text{const}$ система нонвариантна, т. е. состав раствора не будет меняться, пока не обезводится весь кристаллогидрат. Затем 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: *AХ* и *AУ*, состав же этого раствора до полного высыхания меняться не будет.

Если состав исходного раствора отвечал точке *H*, процесс изотермического выпаривания будет значительно проще: от *H* до *L* происходит испарение воды, затем до эвтоники испарение воды и кристаллизация *AХ* и в эвтонике — одновременная кристаллизация *AХ* и *AУ*.

Пример реальной системы с образованием кристаллогидратов: $Na_2WO_4-Na_2CO_3-H_2O$. Растворы этой системы получают в гидрометаллургии вольфрама при разложении шеелитовых 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. 128. При $0^\circ C$ имеет место образование двух устойчивых кристаллогидратов: $Na_2WO_4 \cdot 10H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, не вступающих между собой в химическое взаимодействие и не образующих твердых растворов, что позволяет выделить из раствора соду, оставив полностью в растворе вольфрам.

В исходном растворе при $\sim 100^\circ C$ содержится 20 г/100 г H_2O Na_2WO_4 и 12 г/100 г H_2O Na_2CO_3 , что соответствует составу точки *A* на рис. 128. б.

Определим степень кристаллизации соды при охлаждении раствора до $0^\circ C$. При $0^\circ C$ раствор точки *A* является пересыщенным по Na_2CO_3 и ненасыщенным по Na_2WO_4 , поэтому концентрация

Na_2WO_4 при охлаждении практически не меняется, а выпадение кристаллов $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ происходит до остаточного содержания в растворе Na_2CO_3 , равного 5,5 г/100 г H_2O (точка *B*). Количество

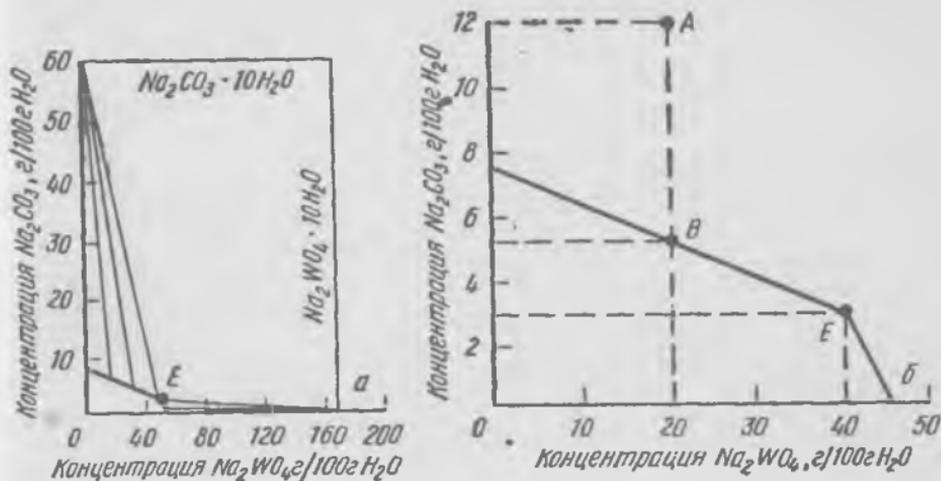


Рис. 128. Изотермы растворимости при 0°С в системе $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ по методу Шрейнемакера:

a — общий вид изотермического разреза при 0°С; *б* — вид изотерм вблизи водного угла

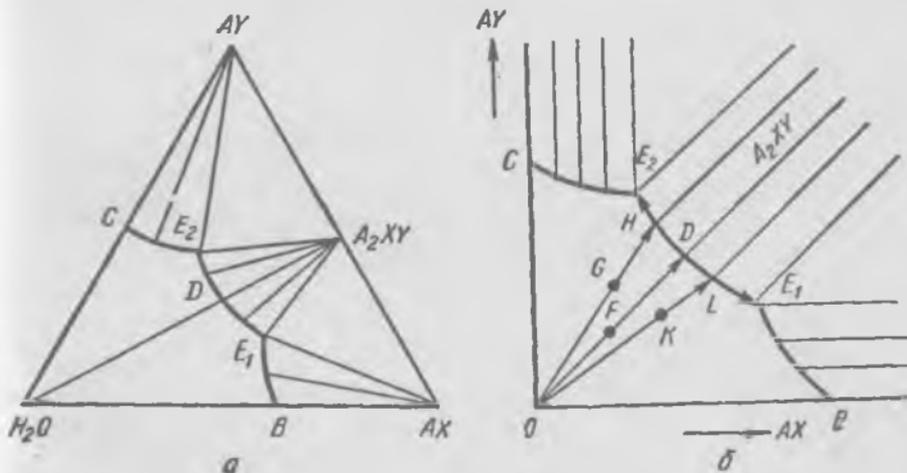


Рис. 129. Изотермы растворимости в системе $\text{AX—AY—H}_2\text{O}$ при образовании безводной конгруэнтно растворимой двойной соли A_2XY :

a — на треугольнике Гиббса — Розенбома; *б* — по методу Шрейнемакера

выкристаллизовавшейся соды на 100 г H_2O составит $12 - 5,5 = 6,5$ г, степень выделения $\frac{12 - 5,5}{100} \cdot 100 \approx 60\%$.

Подобным образом проводят расчеты кристаллизации при любых типах диаграмм растворимости.

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, т. е. устойчивой в растворах всех концентраций, например квасцы $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$, которые можно растворить в воде и упариванием раствора снова получить исходную соль.

Изотермы растворимости при $t_{раб} < t_{эвт}$ ($A_1Y - A_2XY$; $A_1Y - A_2$, XY) $t_{раб} > 0$ представлены на рис. 129.

Характерная особенность этой системы — пересечение лучом двойной соли (прямой, соединяющей фигуративные точки воды и двойной соли) ветви ее растворимости. Лучом $H_2O - A_2XY$ диаграмма разделяется на две, каждая из которых подобна рассмотренной ранее системе двух солей и воды, не вступающих в химические взаимодействия. В результате в системе имеются две эвтоники E_1 и E_2 .

Проследим процесс изотермического испарения ненасыщенного раствора чистой соли A_2XY с фигуративной точкой F на диаграмме по Шрейнемерсу (рис. 129, б). При удалении воды раствор концентрируется до состава точки D и далее из раствора кристаллизуется двойная соль A_2XY вплоть до полного испарения воды.

Для исходного раствора с фигуративной точкой K изотермическое испарение приводит к насыщенному раствору, отвечающему по составу точке L , из которого при дальнейшем испарении выделяются кристаллы двойной соли A_2XY , а состав раствора изменяется до эвтоники E_1 , из раствора, соответствующего этой точке, 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 .

В случае двойной соли, образующей гидрат и растворяющейся без разложения, диаграмма, разделенная лучом двойной соли $H_2O - A_2XY$, состоит из двух рассмотренных ранее систем с кристаллогидратом. Следует заметить, что образование кристаллогидрата двойной соли происходит обычно, когда исходные соли или одна из них образуют кристаллогидраты.

II случай. Система с безводной двойной солью, растворяющейся с разложением,

т. е. не устойчивой, при контакте со своим раствором. Соль становится устойчивой при избытке одного из компонентов, например карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, разлагается при растворении в воде, но устойчив в насыщенных растворах хлористого магния.

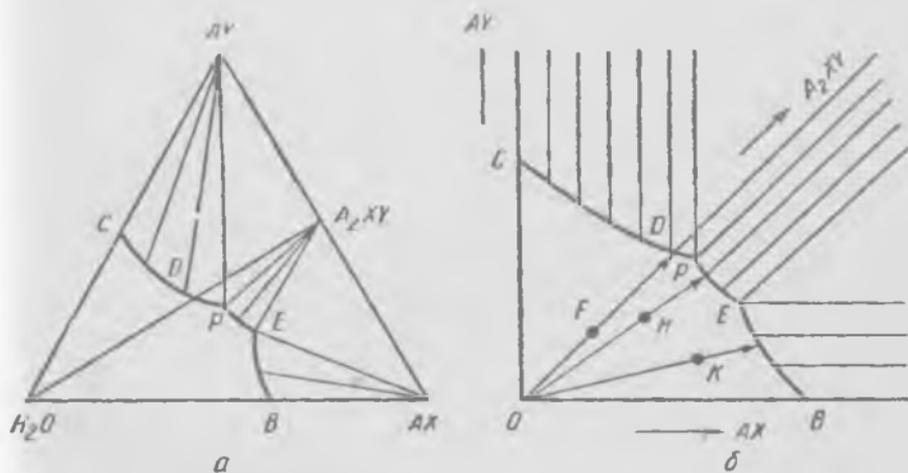


Рис. 130. Изотермы растворимости в системе $AX-AY-H_2O$ при образовании безводной соли, растворяющейся в воде с разложением, но устойчивой в растворе с избытком одного из компонентов:

a — на треугольнике Гиббса — Розенбома; *б* — по методу Шрейнемакенса

Изотермы растворимости для тех же температурных условий даны на рис. 130. Отличительная особенность диаграммы этого типа — луч двойной соли не пересекает ветвь кривой растворимости и диаграмму нельзя разделить на две, как для конгруэнтно растворимой двойной соли.

Проследим в этом случае по рис. 130, *б* процесс изотермического испарения ненасыщенного чистого раствора двойной соли состава точки *F*. При удалении воды состав раствора попадает в точку *D*, при дальнейшем испарении воды из раствора будут выпадать кристаллы AY (а не соли A_2XY); состав раствора будет изменяться по *DP*.

В точке *P* начнется выделение двойной соли A_2XY , однако, так как она относительно богаче по содержанию AY , чем раствор отвечающей точке *P*, то при кристаллизации A_2XY находящаяся на дне ранее выкристаллизовавшаяся соль AY будет растворяться. Состав раствора при этом будет постоянным, отвечающим точке *P* (нон-

вариантное равновесие). После израсходования всей соли $AУ$ одновременно с выделением двойной соли будет происходить обеднение раствора солью $AУ$, его фигуративная точка будет передвигаться вплоть до достижения точки E — эвтоники. Затем при испарении воды бу-

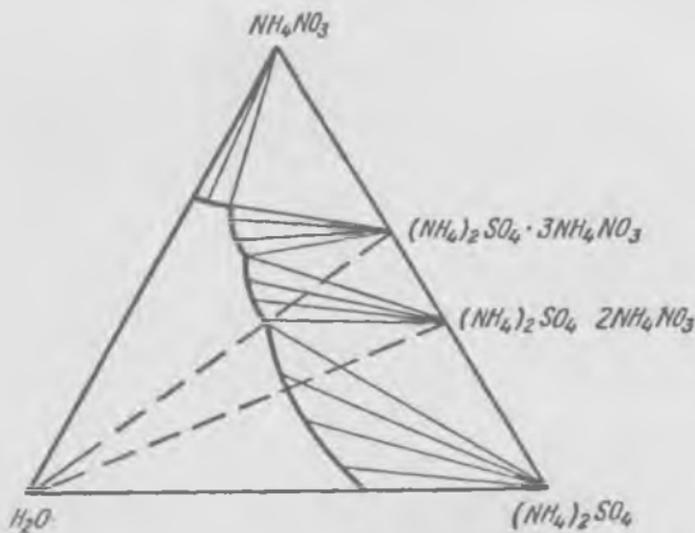


Рис. 131. Изотерма растворимости в системе NH_4NO_3 — $(NH_4)_2SO_4$ — H_2O при $30^\circ C$ на треугольнике Гиббса — Розенбома

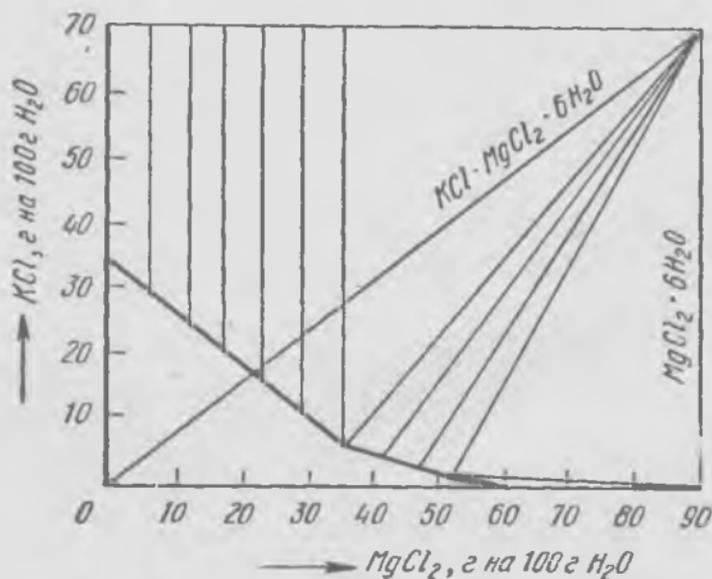


Рис. 132. Изотерма растворимости в системе KCl — $MgCl_2$ — H_2O при 25° по методу Шрейнемакера

дет идти одновременная кристаллизация A_2XY и AX в соотношении, отвечающем составу эвтоники, вплоть до полного удаления воды. Конечным пунктом кристаллизации при испарении растворов состава точек H и K будет эвтоника E .

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 соли: $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ и $(NH_4)_2SO_4 \cdot 3NH_4NO_3$. На рис. 131 приведена изотерма при $30^\circ C$. Ясно, что обе двойные соли распадаются при добавлении воды.

Другой пример — система $H_2O - MgCl_2 - KCl$, в которой карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ — инконгруэнтно растворяющаяся соль; ее изотермический разрез при $25^\circ C$ показан на рис. 132 [6].

Определение состава двойной соли. Если двойную соль трудно полно отделить от маточного раствора, ее состав может быть определен по методу Шрейнемакера. В этом случае анализируют несколько растворов (a, b, c), насыщенных по двойной соли D (рис. 133), а также соответствующие донные фазы a', b' и c' . Последние могут при этом содержать не отделившийся при фильтрации маточный раствор: точка a', b' и c' должны лежать на прямых, соединяющих точки насыщенных растворов с точкой двойной соли D .

Если двойная соль безводна, то найденная точка будет лежать на стороне S_1S_2 треугольника Гиббса, если же она содержит воду — внутри треугольника.

Изотерма растворимости в системе $AX - AY - H_2O$ при образовании твердых растворов между двумя солями. При образовании в тройной системе с участием воды непрерывного ряда твердых растворов между солями изотерма растворимости при температурах выше нуля состоит из одной ветви. Для солей, не образующих гидраты, изотерма растворимости по методу Гиббса—Розенбома будет иметь вид, показанный на рис. 134. Ветвь

растворимости BD соединяет точки растворимости в воде индивидуальных солей. Кривая BD может быть как выпуклой, так и вогнутой в зависимости от вида взаимодействия AX и AU при образовании твердых растворов. Конноды направлены веерообразно, их продолжения не сходятся в одной точке. При изотермическом упаривании раствора состава точки F происходит его концентрирование вплоть до образования насыщенного по твердому

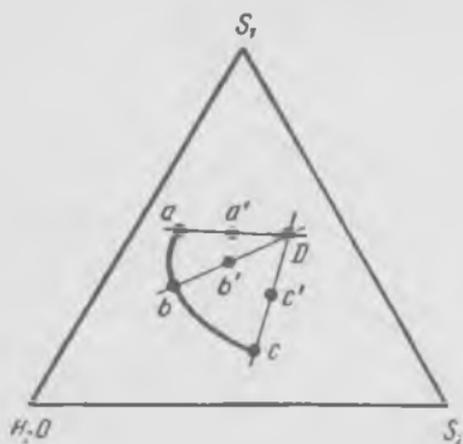


Рис. 133. Схема определения состава двойной соли по методу Шрейнемакерса

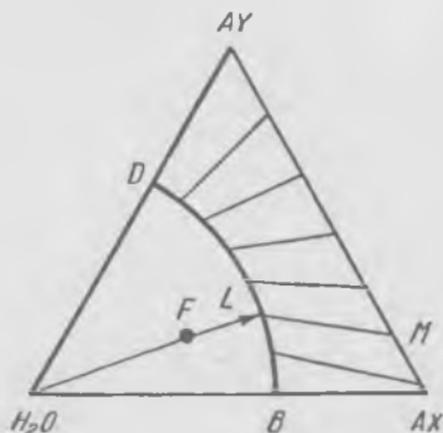


Рис. 134. Изотерма растворимости в системе $AX-AU-H_2O$ при образовании твердых растворов между двумя солями на треугольнике Гиббса — Розенбома

раствору солей водного раствора точки L . При дальнейшем упаривании выпадают кристаллы твердого раствора состава точки M .

Если твердые растворы образованы гидратами солей, то состав выделяющихся твердых растворов дается точками пересечения соответствующих коннод с прямой, соединяющей фигуративные точки гидратов. Если в системе образуется несколько видов твердых растворов, то каждому виду будет отвечать своя ветвь изотермы растворимости, эти ветви пересекаются в эвтонических точках, отвечающих равновесию двух соответствующих предельных твердых растворов с эвтоническим раствором. При двух видах твердых растворов вид кривой растворимости подобен кривым в случае отсутствия взаимодействия между солями (см. рис. 127). Однако веерообразное расположение коннод в первом случае отличает обе изотермы.

Практически для расчетов кристаллизации солей, образующих твердые растворы, удобно пользоваться законами распределения, рассмотренными ранее в гл. VIII для изоморфного соосаждения примесей.

§ 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 :

$$\beta = \frac{\alpha}{C_n} = \frac{C - C_n}{C_n}.$$

3. Степень (коэффициент) пересыщения γ :

$$\gamma = \frac{C}{C_n} = \beta + 1.$$

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 :

$$\eta = \frac{t_n - t}{t_n} = \frac{\theta}{t_n}; \quad \eta < 1.$$

6. Степень (коэффициент) переохлаждения ε :

$$\varepsilon = \frac{t_n}{t}; \quad \frac{1}{\varepsilon} = 1 - \eta.$$

Последние три характеристики используют при изогидрической кристаллизации.

Пересыщенные растворы могут быть получены медленным охлаждением близкого к насыщению раствора (способ применяют для веществ, растворимость которых

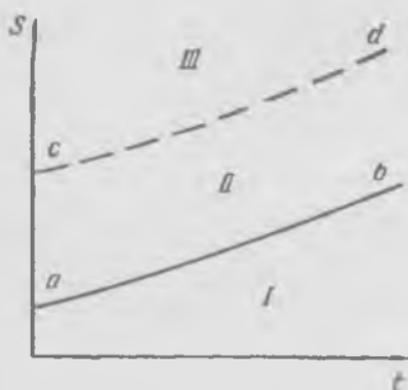


Рис. 135. Диаграмма состояния растворов

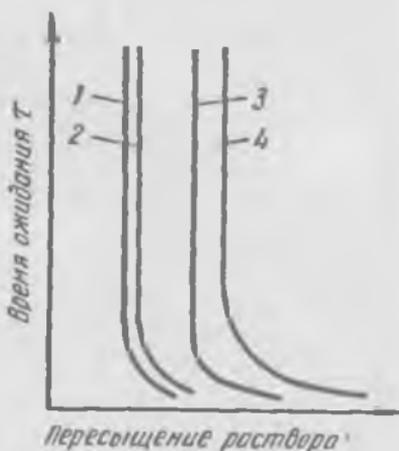


Рис. 136. Зависимость времени ожидания начала спонтанной кристаллизации от степени пересыщения раствора:

1, 2, 3 — водные растворы KI , KBr , KCl соответственно; 4 — водно-спиртовой раствор KCl

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. Реже применяют способ высаливания — введение в раствор вещества, понижающего растворимость содержащегося в растворе соединения (например, добавлением соединения, имеющего общий ион с растворенным веществом, или введением спирта, связывающего воду и вызывающего выделение соли).

Для оценки устойчивости пересыщенного раствора используется понятие предельного пересыщения (или предельной концентрации), при достижении которого начинается спонтанная кристаллизация.

На рис. 135 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 — область лабильного состояния (выше кривой cd).

Пересыщенные растворы метастабильной области могут сохраняться достаточно долго без выпадения твердой фазы, растворы с концентрацией, соответствующей лабильной области, не могут существовать, из них происходит спонтанная кристаллизация.

Предельная концентрация пересыщенного раствора не является физико-химической константой, она зависит как от свойств растворенного вещества и растворителя, так и от ряда внешних факторов, что ниже будет рассмотрено.

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, таких как масса раствора, степень перемешивания, наличие примесей в растворе, материал реактора и мешалки, продолжительность наблюдения и др.

На рис. 136 показана зависимость времени ожидания начала спонтанной кристаллизации (τ) от пересыщения раствора (α), из которой видно, что для сильно пересыщенных растворов τ очень мало, с уменьшением пересыщения τ возрастает вплоть до $\tau \rightarrow \infty$. Однако резкой границы между метастабильной и лабильной областью нет, поэтому сравнение солей по устойчивости их метастабильных растворов можно проводить только в строго одинаковых условиях.

В настоящее время отсутствуют количественные закономерности, позволяющие рассчитать устойчивость пересыщенных растворов различных соединений. Для практического использования можно перечислить некоторые свойства соединений, которые влияют на устойчивость их пересыщенных растворов [3].

1. Произведение зарядов, составляющих соль ионов. Чем больше произведение зарядов, тем более устойчивый

ТАБЛИЦА 17

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СОЛИ S И ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА РАСТВОРИМОСТИ f НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ ($\gamma_{\text{пред}}$)

Соль	S, %	f	$\gamma_{\text{пред}}$	Соль	S, %	f	$\gamma_{\text{пред}}$
NaNO ₃	7,64	0,0024	1,064	KNO ₃	2,76	0,0140	1,36
KCl	4,03	0,0031	1,09	KClO ₃	0,58	0,15	1,41

пересыщенный раствор образует соединение. Так, для солей NaCl и KCl с произведением зарядов ионов, равным единице, предельная степень пересыщения растворов ($\gamma_{\text{пред}}$) составляет 1,03—1,06, а для солей CdSO₄, CaSO₄, произведение зарядов ионов которых равно четырем, $\gamma_{\text{пред}} = 1,6$.

2. Растворимость и температурный коэффициент растворимости. С понижением растворимости и увеличением температурного коэффициента растворимости соли возрастает устойчивость пересыщенных растворов (см. табл. 17).

3. Степень гидратации ионов и склонность к образованию кристаллогидратов; как правило, соли, образующие в растворе сильногидратированные ионы и кристаллизующиеся в виде кристаллогидратов, дают устойчивые пересыщенные растворы.

Устойчивость пересыщенных растворов солей калия, анионы которых образуют лиотронный ряд: I⁻ < Br⁻ < Cl⁻ < SO₄²⁻, возрастает; $\gamma_{\text{пред}}$ соответственно равно 1,029; 1,056; 1,098; 1,37.

4. Наличие полиморфных превращений у кристаллизуемого соединения свидетельствует о вероятности образования устойчивых пересыщенных растворов. Так, различия в устойчивости пересыщенных растворов солей NaNO₃ ($\gamma_{\text{пред}} = 1,064$) и KNO₃ ($\gamma_{\text{пред}} = 1,36$) 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 (моноклинную, трехклинную сингонию) и, напротив,

легко кристаллизуются при малых пересыщениях соли с простой, например кубической, решеткой.

Очевидно, что в ряде случаев имеет место наложение влияний нескольких факторов, например к влиянию гидратации анионов при переходе от KCl к K_2SO_4 добавляется влияние произведения зарядов ионов или к влиянию растворимости и температурного коэффициента растворимости у солей $NaNO_3$ и KNO_3 добавляется влияние полиморфных превращений (табл. 17).

Зависимость растворимости от размера частиц

Для частиц малых размеров (меньше 1—2 мкм) имеет место зависимость растворимости от размера, подобная установленной Томпсоном (Кельвином) зависимости давления насыщенного пара над жидкими каплями от размера капли:

$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2M\sigma}{RT\rho r}, \quad (IX.2)$$

где p_r — давление насыщенного пара над каплей жидкости радиуса r ;
 p_∞ — давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости;
 M — молекулярная масса;
 R — универсальная газовая постоянная;
 σ — поверхностное натяжение;
 ρ — плотность.

Зависимость растворимости частиц от их крупности описывается уравнением Оствальда:

$$\ln \frac{S_r}{S_\infty} = \frac{2M\sigma}{RT\rho r}, \quad (IX.3)$$

где S_r — растворимость частицы условного радиуса r ;
 S_∞ — растворимость частицы при $r \rightarrow \infty$ (табличные данные растворимости).

Следует иметь в виду приближенность формул (IX.2), (IX.3), так как принимают, что σ и ρ не зависят от радиуса частицы, величина σ одинакова для всей частицы (фактически же разные грани кристалла имеют различные σ), не учитывается диссоциация растворяющегося вещества.

Последнее может быть учтено, при этом уравнение Оствальда принимает вид

$$\ln \frac{S_r}{S_\infty} = \frac{2M\sigma}{RT\rho r(1-\alpha+n\alpha)}, \quad (\text{IX.4})$$

где α — степень диссоциации в растворе;

n — число ионов, образующихся при диссоциации.

Пример расчета влияния размера частиц на растворимость AgCl и BaSO₄. Некоторые физические данные для BaSO₄ и AgCl, необходимые для расчета, приведены ниже:

	M	ρ , г/см ³	σ , эрг/см
BaSO ₄	233	4,5	520
AgCl	143	5,56	125

Газовая постоянная R равна $8,31 \cdot 10^7$ эрг/град·моль.

Подставляя приведенные значения в уравнение (IX.3), получаем для 25° С следующие зависимости:
для BaSO₄

$$\lg \frac{S_r}{S_\infty} = \frac{9,6 \cdot 10^{-7}}{r}, \quad (\text{IX.5})$$

для AgCl

$$\lg \frac{S_r}{S_\infty} = \frac{1,15 \cdot 10^{-7}}{r}. \quad (\text{IX.6})$$

Анализ уравнений (IX.5), (IX.6) показывает, что зависимость растворимости частицы от ее размера существенно проявляется для частиц меньше 10^{-4} — 10^{-5} см (1—0,1 мкм).

Так, для BaSO₄ при $r=10^{-6}$ см $S_r/S_\infty=9,12$, т. е. растворимость частицы $r=10^{-6}$ см в ~9 раз превышает табличные данные для растворимости соли. При $r=10^{-5}$ см $S_r/S_\infty=1,245$, т. е. превышение на 24,5%, при $r=10^{-6}$ см $S_r/S_\infty=1,022$, превышение растворимости на 2,2%.

Для AgCl зависимость растворимости от размера частиц выражена в значительно меньшей степени: при $r=10^{-6}$ см $S_r/S_\infty=1,305$, при $r=10^{-5}$ см $S_r/S_\infty=1,025$ и при $r=10^{-4}$ см $S_r/S_\infty=1,0025$, т. е. при том же изменении размера частиц от 10^{-6} см до 10^{-4} см превышение растворимости уменьшается с 30 до 0,25%.

Эти разные влияния размера частиц на растворимость отражаются на диаграмме состояния пересыщенных растворов различием в ширине метастабильной области, которая для BaSO₄ значительно шире, что свидетельствует о большей устойчивости пересыщенных растворов BaSO₄.

§ 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 образовании зародышей 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 добавляют частицы осажденной гидроокиси алюминия. В этом случае говорят о гетерогенном осаждении или кристаллизации. Зародышами гетерогенной кристаллизации могут быть также посторонние твердые частицы или даже ионы. В реальном процессе кристаллизации оба явления могут протекать параллельно, доля каждого зависит от условий кристаллизации.

Гомогенное образование зародышей

Что собой представляет зародыш твердой фазы, возникший в идеальном чистом растворе, т. е. растворе, в котором первоначально нет зародышей кристаллизующейся твердой фазы и твердых частиц других веществ, пылинок и др. Наиболее вероятно, что это мельчайший кристалл, имеющий определенную свойственную данному соединению структуру и достигший размеров, при которых он способен в данных условиях к дальнейшему росту.

Некоторые авторы считают возможным иной путь — образование аморфного зародыша таких размеров, что он способен к устойчивому существованию, а образование кристаллической структуры относят к периоду роста зародыша [7].

Для ионных кристаллов можно представить образование зародыша путем последовательного присоединения ионов с получением цепочек $Me^+ - X^- - Me^+ - X^- - Me^+ \dots$. 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 двух-

мерных ионных плоскостей с расположением Me^+ и X^- в шахматном порядке, а взаимное наложение таких плоскостей приводит к возникновению трехмерного кристалла. При достижении некоторого критического размера такой зародыш становится устойчивым.

Имеются две количественные теории гомогенного образования зародышей, рассматривающие процесс в разных аспектах, но приводящие к одинаковым результатам: термодинамическая теория Гиббса—Фольмера [8, 9, 10] и молекулярно-кинетическая теория Странского и Каишева [10, 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:

$$\Delta G = \Delta G_s - \Delta G_v + \Delta G_{\text{деф}}, \quad (\text{IX.7})$$

где ΔG_s — изменение энергии Гиббса системы при возникновении поверхности раздела s . Это величина положительная, так как затрачивается работа на создание поверхностной энергии;

ΔG_v — изменение энергии Гиббса системы, обусловленное образованием объема твердой фазы V , 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 кристаллизации из водных растворов $\Delta G_{\text{деф}}$ малая величина, которой допустимо пренебречь.

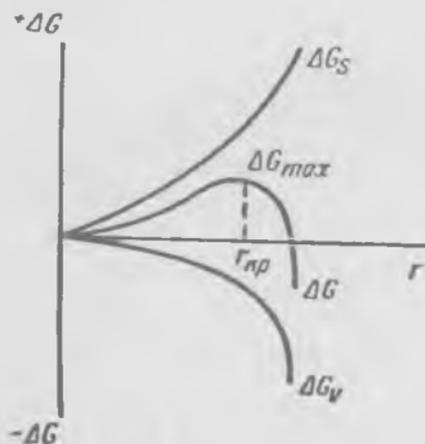


Рис. 137. Зависимость свободной энергии образования зародыша от его размера

Зависимость $\Delta G = f(r)$, где r — линейный размер частицы новой фазы, показана на рис. 137.

При выводе этой зависимости для упрощения расчетов принято, что частицы имеют форму шара радиусом r . В этом случае

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \sigma, \quad (\text{IX.8})$$

где $4\pi r^2$ — поверхность новой фазы;

σ — удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение).

Изменение энергии Гиббса при образовании объема твердой фазы описывается уравнением

$$\Delta G_V = (\mu_C - \mu_{C_H}) \Delta n, \quad (\text{IX.9})$$

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

$$\mu_{C_i} = \mu_0 + RT \ln \gamma_i C_i, \quad (\text{IX.10})$$

то

$$\mu_C = \mu_0 + RT \ln \gamma_C C,$$

$$\mu_{C_H} = \mu_0 + RT \ln \gamma_{C_H} C_H,$$

где μ_0 — стандартный химический потенциал;

C_i — концентрация раствора;

γ_i — коэффициент активности.

Получим

$$\mu_C - \mu_{C_H} = RT \ln \frac{\gamma_C C}{\gamma_{C_H} C_H}. \quad (\text{IX.11})$$

Если C и C_H не слишком отличаются, то отношение $\gamma_C/\gamma_{C_H} \approx 1$, тогда

$$\mu_C - \mu_{C_n} = RT \ln \frac{C}{C_n}. \quad (\text{IX.12})$$

Число молей новой фазы Δn можно выразить через ее размеры как отношение объема фазы к мольному объему:

$$\Delta n = \frac{4/3 \pi r^3}{M/\rho} = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho}{M}, \quad (\text{IX.13})$$

где ρ — плотность твердой фазы.

Решая уравнения (IX. 9), (IX. 12), (IX. 13), получаем

$$\Delta G_V = \frac{4}{3} \pi \frac{\rho}{M} r^3 RT \ln \frac{C}{C_n}. \quad (\text{IX.14})$$

Общее изменение энергии Гиббса ΔG при образовании новой фазы может быть описано выражением

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi \frac{\rho}{M} r^3 RT \ln \frac{C}{C_n}. \quad (\text{IX.15})$$

Функции $\Delta G = f(r)$ имеют максимум при r , равном размеру устойчивого зародыша $r_{\text{крит}}$. В точке максимума первая производная $\Delta G'_{\text{max}} = 0$, получим следующее выражение для $r_{\text{крит}}$:

$$r_{\text{крит}} = \frac{2\sigma M}{\rho RT \ln \frac{C}{C_n}}. \quad (\text{IX.16})$$

Уравнение (IX. 16) представляет собой уравнение Оствальда (IX. 3), решенное относительно r устойчивого зародыша новой фазы. Подставив выражение $r_{\text{крит}}$ в уравнение (IX. 15), получим изменения энергии Гиббса системы при образовании устойчивого зародыша ΔG_{max} :

$$\Delta G_{\text{max}} = -\frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3 M^2}{\rho^2 \left(RT \ln \frac{C}{C_n} \right)^2}. \quad (\text{IX.17})$$

Из уравнений (IX. 16), (IX. 17) следует, что размер устойчивого зародыша и энергия, необходимая для его образования, определяются как свойствами кристаллизующего вещества (σ , M , ρ), так и внешними условиями — степенью пересыщения раствора и температурой. Энер-

гия Гиббса резко возрастает с уменьшением пересыщения раствора. При этом теоретически невозможно образование зародышей при отсутствии пересыщения раствора.

Устойчивый зародыш может содержать различное число молекул (от единиц и до сотен, т. е. его размер может колебаться для простых неорганических молекул в пределах 10^{-8} — 10^{-6} см).

Возникновение зародыша связано с затратой энергии ΔG_{\max} . Рассмотрим причины ее возникновения в растворе. Согласно теории флуктуаций Фольмера, в системах, находящихся в равновесии, в отдельных участках возможны отклонения от средних равновесных значений благодаря статистическому перераспределению энергии. В результате термодинамических флуктуаций в отдельных участках раствора создаются повышенные пересыщения раствора, т. е. условия для образования зародыша. Вероятность флуктуации p определяется величиной работы, необходимой для ее образования:

$$p = k_1 e^{-\frac{A}{RT}}, \quad (\text{IX.18})$$

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:

$$J = k_2 p = k e^{-\frac{\Delta G_{\max}}{RT}}, \quad (\text{IX.19})$$

где $k = k_1 k_2$ — коэффициент пропорциональности,

ΔG_{\max} — работа образования зародыша.

Подставляя в уравнение (IX.19) выражение ΔG_{\max} из (IX.17), получим формулу

$$J = k e^{-\frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3 M^3}{\rho^3 (RT)^3 \left(\ln \frac{C}{C_H} \right)^3}}, \quad (\text{IX.20})$$

из которой следует, что скорость образования зародышей данной соли зависит от пересыщения раствора, температуры, поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Последнее может существенно изменяться (умень-

шаться или возрастать) от присутствия в растворе незначительного количества примесей. Из формулы (IX. 20) следует, что скорость гомогенного образования зародышей с уменьшением пересыщения стремится к нулю.

Гетерогенное зародышеобразование

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 кристаллизующей соли их присутствие в различной степени облегчает кристаллизацию. Наибольший эффект оказывает введение затравки кристаллизующей соли в виде мельчайших частиц, являющихся готовыми устойчивыми зародышами, при этом энергия Гиббса гетерогенного образования $\Delta G_{\text{гет.обр}} = 0$

$$\Delta G_{\text{гет.обр}} = \Phi \Delta G_{\text{мах}}, \quad (\text{IX.21})$$

где Φ — коэффициент < 1 .

Уменьшение ΔG связано со снижением поверхностной энергии $\sigma_{\text{кр.-раств}}$ на границе кристалл — раствор, вследствие дополнительного межфазного взаимодействия на границах посторонняя твердая частица — раствор $\sigma_{\text{тв.-раств}}$ и посторонняя твердая частица — кристалл $\sigma_{\text{тв.-кр}}$.

В условиях равновесия

$$\sigma_{\text{тв.-раств}} = \sigma_{\text{тв.-кр}} + \sigma_{\text{кр.-раств}} \cos \alpha,$$

откуда

$$\cos \alpha = \frac{\sigma_{\text{тв.-раств}} - \sigma_{\text{тв.-кр}}}{\sigma_{\text{кр.-раств}}},$$

где α — контактный угол между кристаллическим зародышем и посторонней твердой поверхностью, соответствующий краевому углу смачивания жидкостью поверхности твердого тела.

По Фольмеру коэффициент Φ в уравнении (IX. 21) выражается через $\cos \alpha$ следующей формулой:

$$\Phi = \frac{(2 + \cos \alpha)(1 - \cos \alpha)^2}{4},$$

при $\alpha = 180^\circ$ $\Phi = 1$ и $\Delta G_{\text{гет.обр}} = \Delta G_{\text{max}}$; при $0^\circ < \alpha < 180^\circ$
 $\theta < \Phi < 1$ и $G_{\text{гет.обр}} < \Delta G_{\text{max}}$; при $\alpha = 0^\circ$ $\Phi = 0$
и $\Delta G_{\text{гет.обр}} = 0$.

§ 4. Рост кристаллов

Дальнейший рост образовавшихся в растворе мельчайших кристаллов-зародышей определяется, подобно любой гетерогенной реакции, сочетанием двух процессов: диффузией растворенных строительных частиц (молекул, ионов) с поверхности кристалла и введением в их структуру решетки кристалл. Второй процесс в свою очередь также включает несколько стадий: адсорбцию частиц поверхностью, миграцию адсорбированных частиц на 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 специальной литературе рассматривается несколько теорий роста кристаллов [11—13]. 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:

$$\sum \sigma_i s_i = \min \text{ при } V = \text{const},$$

где σ_i — поверхностное натяжение i -той грани;

s_i — поверхность i -той грани;

V — объем кристалла.

Минимум поверхностной энергии кристалла достигается, когда грани кристалла удалены от центра его тяжести на расстояния, пропорциональные поверхностному натяжению граней, что отвечает условию

$$\frac{\sigma_i}{h_i} = \text{const},$$

где h_i — расстояние i -той грани от центра тяжести кристалла.

При соблюдении этих условий кристалл сохраняет свои 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 скорости 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, основана на представлении о существовании слоя адсорбированных из раствора ионов или молекул на кристаллической грани. При адсорбции, которая является быстрым процессом, частицы теряют часть своей энергии, однако сохраняют подвижность и перемещаются по поверхности кристалла. В результате соударений при соответствующей ориентации частицы адсорбционного слоя образуют двухмерный зародыш. Дальнейший рост грани после образования на ней 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 кристаллический размер и скорость образования описываются уравнениями, подобными соответствующим уравнениям для трехмерного зародыша новой фазы в пересыщенном растворе:

$$\Delta G_{\max} = \frac{j\kappa^2 M}{4\rho RT \ln \frac{C}{C_n}}, \quad (\text{IX.22})$$

где ΔG_{\max} — энергия образования двумерного зародыша;

κ — энергия на единицу длины по границе зародыша;

j — коэффициент формы зародыша.

Критический линейный размер зародыша ($l_{\text{кр}}$) равен

$$l_{\text{кр}} = \frac{\kappa M}{2\rho RT}. \quad (\text{IX.23})$$

Линейная скорость роста кристалла описывается уравнением

$$j_l = \frac{dl}{dt} = ke^{-\frac{\Delta G_{\max}}{RT}}, \quad (\text{IX.24})$$

где k — коэффициент пропорциональности.

Из формулы (IX.24) следует, что скорость роста кристалла, как и скорость гомогенного образования трехмерного зародыша, связана с пересыщением раствора, так как $\Delta G_{\max} = f \left(\ln \frac{C}{C_n} \right)$, и при $\frac{C}{C_n} = 1$ $j_l = 0$.

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 $ABEF$ (см. рис. 138), 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 за счет непрерывного роста грани по спирали. При этом неизбежно закручивание ступени в спираль, так как должна сохраняться по всей длине ступени линейная скорость роста кристалла. Спирали роста кристаллов хорошо видны под микроскопом.

Таким образом, образование винтовой дислокации

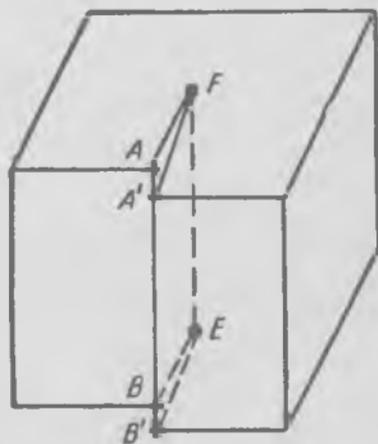


Рис. 138. Схема образования винтовой дислокации в кристалле

приводит к появлению на поверхности грани растущего кристалла ступеньки роста, которая далее растет непрерывно без образования двумерного зародыша.

§ 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 кинетика массовой кристаллизации — сложная функция многих переменных.

Общий вид зависимости изменения концентрации раствора во времени при кристаллизации показан на рис. 139. 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.

Предложен ряд эмпирических и полуэмпирических формул определения длительности индукционного периода, например формула Фольмера

$$\ln \frac{1}{\tau_{\text{инд}}} = \frac{b\sigma^3}{\ln^2 \gamma}, \quad (\text{IX.25})$$

где σ — поверхностное натяжение;
 γ — степень пересыщения;
 b — константа.

Указанная формула Фольмера является фактически преобразованным выражением (IX.20) для скорости гомогенного образования зародышей при данных условиях. Практически она может быть использована в расчете $\tau_{\text{инд}}$ при любом γ , если известны $\tau_{\text{инд}}$ при одном значении степени пересыщения для данного вещества при сохранении прочих равных условий.

При возрастании степени пересыщения до значений предельных концентраций $\tau_{\text{инд}} \rightarrow 0$ и зависимость концен-

трации раствора во времени при кристаллизации имеет вид кривой 2 рис. 139.

В работах Е. В. Хамского [8] по кристаллизации титаниламмонийного сульфата $(\text{NH}_4)_2(\text{TiO})(\text{SiO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из растворов полученных при сульфат-аммонийном способе переработки лопаритовых концентратов время ин-

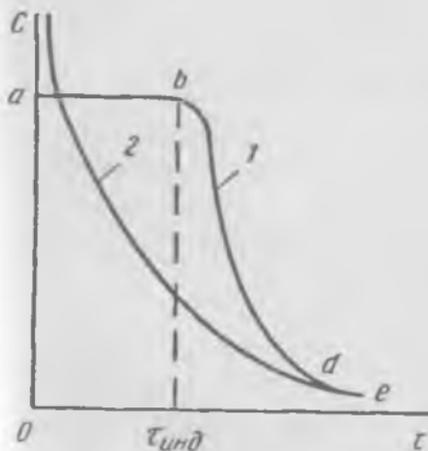


Рис. 139. Изменение концентрации раствора во времени при массовой кристаллизации:

1 — кристаллизация с индукционным периодом; 2 — кристаллизация без выраженного индукционного периода

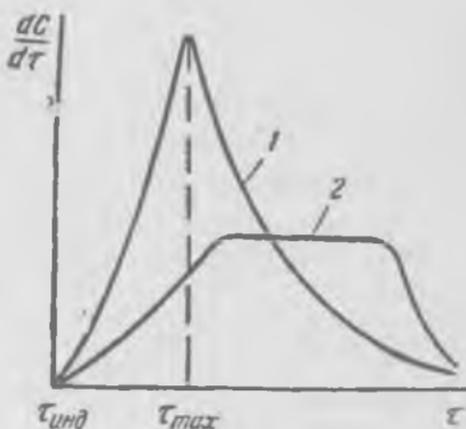


Рис. 140. Зависимость скорости массовой кристаллизации от времени:

1 — при больших пересыщениях; 2 — при малых пересыщениях

дукционного периода соответствовало эмпирической формуле, вытекающей из выражения (IX.24).

$$\lg \tau_{\text{инд}} = K - B \lg \gamma, \quad (\text{IX.26})$$

где K и B — константы.

На длительность индукционного периода большое влияние оказывают растворимые примеси. Примером может служить влияние примесей тантала и ниобия на кристаллизацию аммонийтитанилсульфата. Длительность индукционного периода присутствие ниобия увеличивает с 40 до 100 мин, а тантала уменьшает до 20 мин при соблюдении всех остальных условий [8]. Влияние растворимых примесей на индукционный период связано с разными явлениями: адсорбцией примесей на зародышах, изменением растворимости кристаллизующей соли за счет образования комплексов или эффекта высаливания.

Основная кристаллизация соответствует участку bd

кривой 1 на рис. 139. Функция $C=f(\tau)$ в этот период может иметь различный вид. На этом этапе происходит в основном рост ранее образовавшихся зародышей кристаллов, но может наблюдаться и новое зародышеобразование. Скорость кристаллизации изменяется во времени, проходя через максимум (см. рис. 140, кривая 1). В интервале времени от 0 до τ_{\max} скорость кристаллизации растет, несмотря на уменьшение пересыщения. Это объясняется быстрым возрастанием поверхности образующихся кристаллов в первый период. В зависимости от условий кристаллизации максимум на кривой изменения скорости со временем может быть более или менее выраженным, в некоторых случаях на кривой может наблюдаться площадка (кривая 2, рис. 140), соответствующая постоянству скорости кристаллизации.

Скорость массовой кристаллизации может описываться уравнениями формальной кинетики химических реакций, при этом формальный порядок по концентрации кристаллизующегося соединения может быть первым, вторым и дробным.

Уравнение скорости кристаллизации, предложенное Фишером [3], имеет вид

$$-\frac{dC}{d\tau} = \frac{s}{V} K\alpha^n, \quad (\text{IX.27})$$

где C — концентрация кристаллизующегося вещества в растворе в данный момент;

s — поверхность кристаллов, $s=f(\tau)$;

V — объем раствора;

α — абсолютное пересыщение, $\alpha=\varphi(\tau)$;

K, n — постоянные.

При $V=1$ л и $\alpha=C-C_n$ уравнение (IX.27) имеет вид

$$-\frac{dC}{d\tau} = K(C - C_n)^n s. \quad (\text{IX.28})$$

Постоянная n , соответствующая порядку химической реакции, зависит от природы соли, пересыщения, температуры, скорости перемешивания, наличия примесей и других факторов. Большей частью $n=1$ 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 не распространяется на все соли.

Скорость кристаллизации для разных солей и условий изменяется в широких пределах, величина постоянной K в уравнении (IX.27) различается в десятки и сотни раз.

Перекристаллизация соответствует участку de на кривой рис. 139. Этот процесс — завершающий этап кристаллизации, связанный со снятием остаточного пересыщения раствора и перекристаллизацией осадка. Перекристаллизация происходит благодаря динамическому равновесию между жидкой и твердой фазами как в пересыщенных, так и в насыщенных растворах в течение всего времени, когда осадок находится в контакте с раствором.

В результате перекристаллизации изменяется гранулометрический состав осадка, осадки становятся более крупными и однородными, так как мелкие частицы растворяются, а крупные растут. При наличии примесей за счет перекристаллизации происходит гомогенизация распределения примеси по всему объему кристаллов в соответствии с величиной равновесного коэффициента распределения данной примеси.

Различают два вида перекристаллизации — оствальдовскую и структурную. Оствальдовская перекристаллизация происходит за счет различной растворимости крупных и мелких частиц и ведет к укрупнению частиц. Роль оствальдовской перекристаллизации велика для частиц малых размеров (менее микрона). 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.

§ 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 перекристалли-

зацией соли, приводят к существенному снижению содержания неизоморфных примесей. Для глубокой очистки проводят несколько простых последовательных перекристаллизаций, например по схеме, изображенной на рис. 141, а. Однако при такой открытой схеме кристаллизации выход очищенных кристаллов невысокий. Поэтому

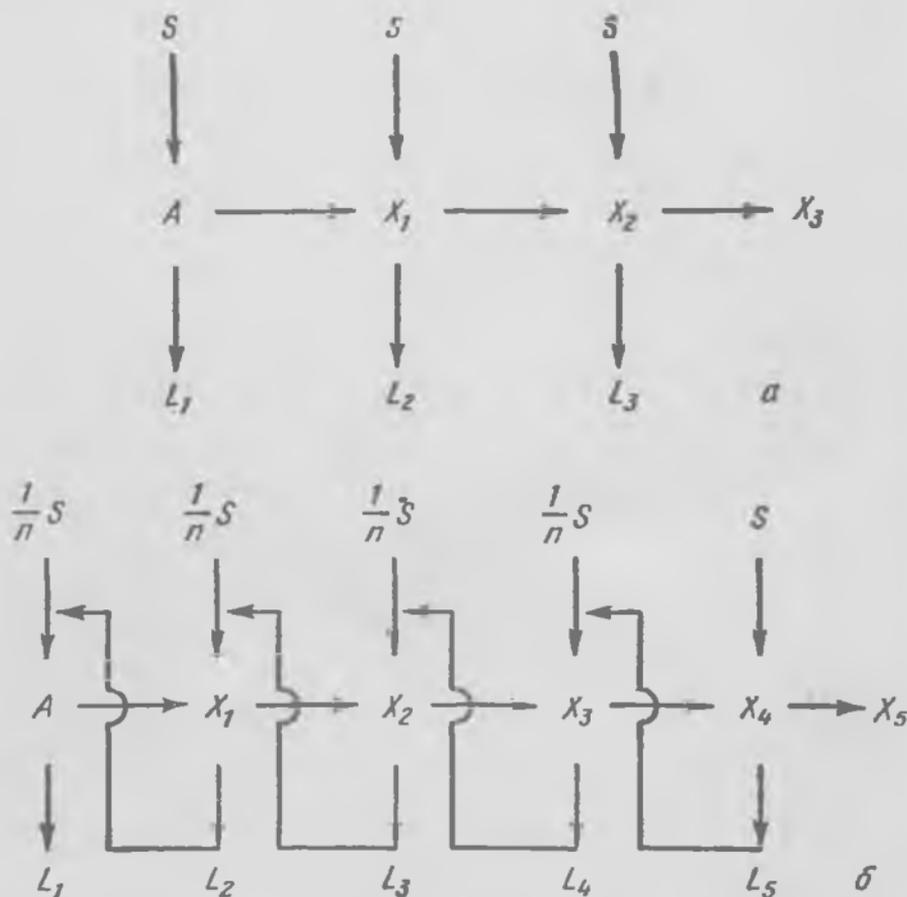


Рис. 141. Схема очистки соли А от примесей путем нескольких простых перекристаллизаций (а) и кристаллизаций с возвратом маточного раствора (б):

S — растворитель; L — маточный раствор; X — кристаллы

му чаще используют схему перекристаллизации с возвратом маточного раствора на предыдущие операции (рис. 141, б). Для достижения той же степени очистки от примесей, что и в первом случае, число ступеней кристаллизации приходится увеличивать, но при этом возрастает выход ценного металла 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 (VIII.59), (VIII.60) Хлопина и Дернера—Хоскинса) часто близки к единице и поэтому требуется проведение многоступенчатой дробной кристаллизации для достижения нужной степени разделения. Различают две схемы осуществления дробной кристаллизации солей. Первая, подобная рассмотренной на рис. 141, б, применяется для разделения двух компонентов. Вторая, значительно более сложная древовидная схема используется 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 из природного сырья фтороцирконат калия содержит 1,5—2,5% примеси гафния, входящего изоморфно в решетку фтороцирконата. Необходимо провести количественное разделение циркония и гафния, так как цирконий, применяемый в атомной энергетике, не должен содержать более чем 0,01% Hf, а гафний, свободный от примеси циркония, обладает специфическими, важными для техники, свойствами.

Растворимость солей K_2ZrF_6 и K_2HfF_6 различается примерно вдвое, при этом имеется большой температурный градиент растворимости. Данные о растворимости чистых солей и их изоморфной смеси одного состава приведены в табл. 18.

Растворимость изоморфной смеси солей S зависит от состава смеси и может быть выражена как функция растворимости чистых солей и состава твердой фазы следующим уравнением:

$$S = S_{K_2HfF_6} \frac{B}{1+B} + S_{K_2ZrF_6} \frac{1}{1+B}, \quad (\text{IX.29})$$

где B — состав твердой фазы, $\frac{r_{K_2HfF_6}}{r_{K_2ZrF_6}}$.

Состав твердой фазы может быть выражен через состав насыщенного раствора, находящегося в равновесии

РАСТВОРИМОСТЬ ЧИСТЫХ СОЛЕЙ $K_2[ZrF_6]$ И $K_2[HfF_6]$
И ИХ ИЗОМОРФНОЙ СМЕСИ $K_2[Zr, Hf]F_6$
(С МОЛЬНЫМ ОТНОШЕНИЕМ $Zr : Hf = 1 : 1$)

Температура, °C	S, г/100 H ₂ O		
	$K_2[ZrF_6]$	$K_2[HfF_6]$	$K_2[Zr, Hf]F_6$
0	0,94	2,25	—
20	1,82	4,31	2,98
40	4,22	9,59	6,64
60	9,34	20,75	14,49
80	17,40	37,23	26,51
100	36,2	74,1	—

с твердой фазой, с помощью коэффициента разделения λ .

Получим уравнение

$$S = S_{K_2HfF_6} \frac{\lambda b}{1 + \lambda b} + S_{K_2ZrF_6} \frac{1}{1 + \lambda b} \quad (IX.30)$$

где b — состав маточного раствора $\frac{гK_2HfF_6}{гK_2ZrF_6}$,

$\lambda = \frac{B}{b}$ — коэффициент кристаллизации в уравнении (VIII.59).

По данным работы О. И. Егерова [14], значения коэффициента λ практически не зависят от состава твердой фазы. Зависимость коэффициента разделения от температуры выражается уравнением

$$\lambda = 0,833 \cdot 10^{-3} T + 0,175, \quad (IX.31)$$

где T — абсолютная температура.

Принципиальная схема отделения гафния от циркония по способу дробной кристаллизации K_2ZrF_6 показана на рис. 142.

Кристаллы K_2ZrF_6 растворяют при 90° С, причем каждую n -фракцию кристаллов (кроме двух последних) растворяют в маточном растворе $(n+2)$ кристаллизации. Две последние чистые фракции растворяют в воде. Отношение $t : ж$ при растворении 1 : 7, что соответствует растворимости исходной соли. Растворы охлаждают до 17—

18° С. После отстаивания выделившихся кристаллов маточный раствор сливают, кристаллы заливают более бедным по содержанию гафния маточным раствором с $n+2$ кристаллизации предыдущего цикла и ведут сле-

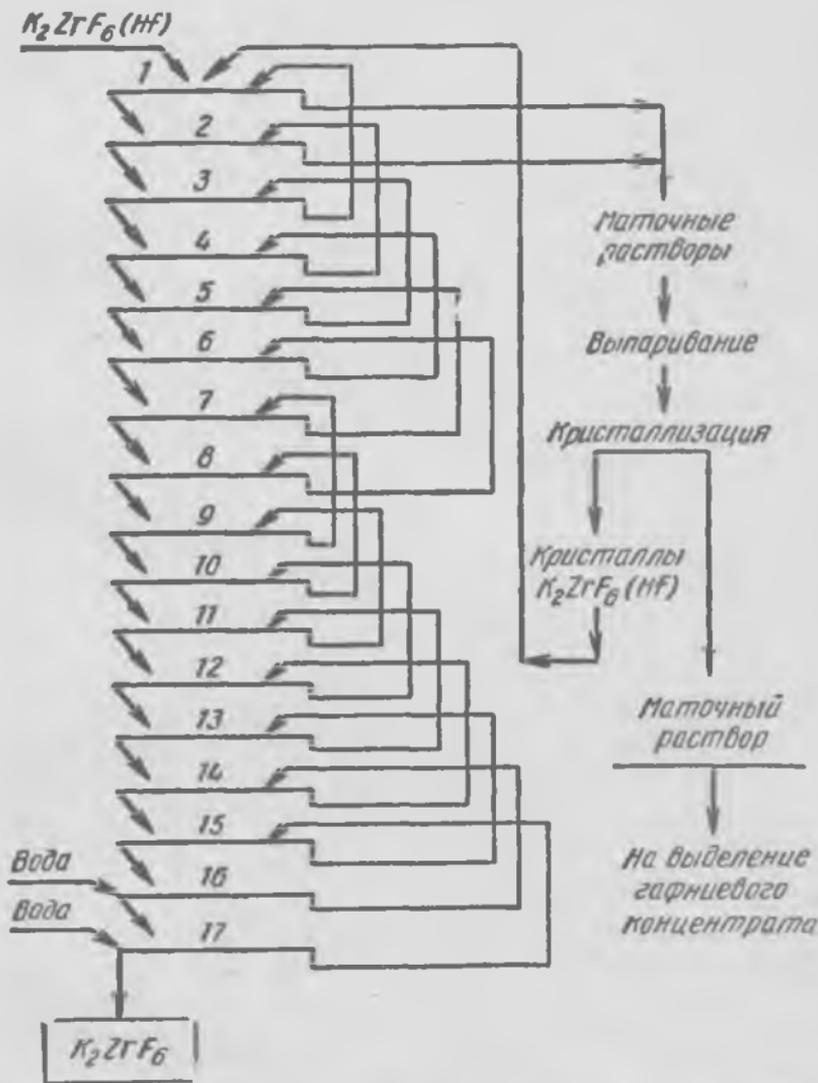


Рис. 142. Принципиальная схема отделения гафния от циркония методом дробной кристаллизации комплексных фторидов

дующую 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 составляет 80—85% при содержании в них гафния менее 0,01% [15].

Разделение редкоземельных элементов дробной кристаллизацией солей

Дробная кристаллизация какое-то время была основным способом разделения редкоземельных элементов

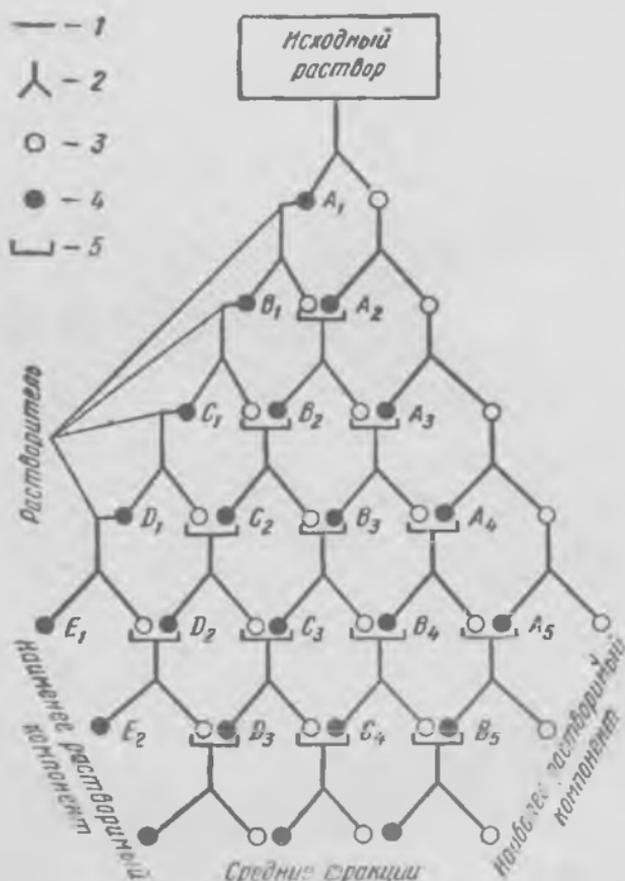


Рис. 143. Схема дробной кристаллизации для разделения многокомпонентной смеси на несколько фракций:

1 — растворение в воде; 2 — выпаривание до выпадения кристаллов; 3 — маточный раствор; 4 — кристаллы; 5 — объединение

и получения чистых соединений. В настоящее время с развитием экстракционных и ионообменных процессов дробную кристаллизацию солей используют иногда для разделения суммы редкоземельных элементов на группы.

К числу солей РЗЭ, имеющих различия в растворимости, относятся двойные нитраты РЗЭ и аммония или магния. Ниже приведены относительные растворимости некоторых двойных нитратов типа РЗ (NO_3)₃·2NH₄NO₃·4H₂O, при этом растворимость соли лантана принята за единицу:

Элемент	La	Ce	Pr	Nd	Sm
Относительная растворимость	1,0	1,5	1,7	2,2	4,5

Дробную кристаллизацию ведут по схеме, показанной на рис. 143. Из исходного раствора после его 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 повторному выпариванию и кристаллизации. Затем маточный раствор второй кристаллизации объединяют с кристаллами после второго выпаривания исходного раствора. 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), число фракций в серии сохраняют неизменным. Для этого осадки или маточные растворы крайних фракций двух последовательных серий кристаллизации объединяют и выводят из процесса как конечный продукт [16].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аносов В. Я., Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947. 876 с. с ил.
2. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л., «Химия», 1972. 245 с. с ил. Авт.: А. Н. Киргинцев, Л. И. Трушниковна, В. Г. Лаврентьева.
3. Матусевич Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М., «Химия», 1968. 304 с. с ил.

4. Стрелец Х. Л., Тайц А. Ю., Гуляницкий Б. С. Металлургия магния. М., Металлургиздат, 1960. 480 с. с ил.
5. Автоклавные процессы в цветной металлургии. М., «Металлургия», 1969. 349 с. с ил. Авт.: И. Н. Масленицкий, В. В. Долово-Добровольский, Г. Н. Доброхотов и др.
6. Здановский А. Б. Справочник экспериментальных данных по растворимости в многокомпонентных водно-солевых системах. Л.—М., «Химик», 1953, 668 с. с ил.
7. Малли Дж. Х. Кристаллизация. М., «Металлургия», 1965. 342 с. с ил.
8. Хамский И. В. Кристаллизация из растворов. Л., «Наука», 1967. 150 с. с ил.
9. Стрикленд-Констэбл Р. Ф. Кинетика и механизм кристаллизации. Л., «Недра», 1971. 310 с. с ил.
10. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М., «Мир», 1974. 540 с. с ил.
11. Кнакке О. К., Странский И. Н. — В кн.: Успехи физики металлов. Т. III. М., «Металлургия», 1960, с. 222—232.
12. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. Пер. с нем. М., «Металлургия», 1972. 480 с. с ил.
13. Нывлт Я. Кристаллизация из растворов. М., «Химия», 1974. 150 с. с ил.
14. Егерев О. И., Погорелый А. Л. — «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1966, № 2, с. 62—70.
15. Сажин Н. П., Пепеляева Е. А. — В кн.: Доклады советской делегации на международной конференции по мирному использованию атомной энергии. М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 142—150.
16. Зеликман А. Н. Металлургия редкоземельных металлов тория и урана. М., Металлургиздат, 1960. 380 с. с ил.

Глава X

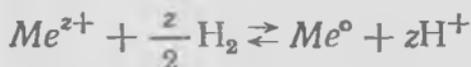
ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И ОКИСЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ВОДОРОДОМ И ДРУГИМИ ГАЗАМИ

§ 1. Термодинамика восстановления водородом

Возможность восстановления ионов металлов водородом из водных растворов была установлена Н. Н. Бекетовым (60-е годы), условия осаждения отдельных металлов при повышенных температурах и давлениях изучались В. В. Ипатьевым с сотр. в 1909—1937 гг. В последующие годы термодинамику и кинетику водородного восстановления исследовали многие советские и зарубежные ученые [1—3]. В автоклавной гидрометаллургии процессы восстановления водородом приоб-

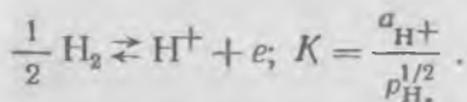
рели большое значение и используются для селективного выделения никеля и кобальта, осаждения меди. Изучены условия выделения свинца, восстановления благородных металлов, рения, осаждения молибдена, вольфрама, урана, ванадия в форме малорастворимых окислов низшей валентности.

Реакция восстановления катиона металла



может протекать в случае, если потенциал водорода меньше, чем электродный потенциал металла: $\varphi_{H_2} < \varphi_{Me}$. В момент равновесия $\varphi_{H_2} = \varphi_{Me}$ и реакция осаждения прекращается.

Для реакции



Отсюда равновесный потенциал водорода

$$\varphi_{H_2} = \frac{2,3 RT}{F} \lg \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}} \quad (\varphi_{H_2}^0 = 0)$$

или

$$\varphi_{H_2} = -\frac{2,3 RT}{F} \left(pH + \frac{1}{2} \lg p_{H_2} \right). \quad (X.1)$$

Таким образом, изменить потенциал водорода в отрицательную сторону можно повышением рН или увеличением давления водорода. Более эффективно изменение рН. Так, из приведенного уравнения (X.1) следует, что изменение рН 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

$$\varphi_{Me^{z+}} = \varphi_{Me^{z+}}^0 + \frac{2,3 RT}{zF} \lg a_{Me^{z+}}. \quad (X.2)$$

При равновесии

$$\varphi_{Me^{z+}}^{\circ} + \frac{2,3RT}{zF} \lg a_{Me^{z+}} = - \frac{2,3RT}{F} \left(pH + \frac{1}{2} \lg p_{H_2} \right),$$

откуда

$$\lg a_{Me^{z+}} = -z pH - \frac{z}{2} \lg p_{H_2} - \frac{\varphi_{Me^{z+}}^{\circ} zF}{2,3RT}. \quad (X.3)$$

По формуле (X.3) можно рассчитать минимальную (равновесную) концентрацию металла в конце процесса

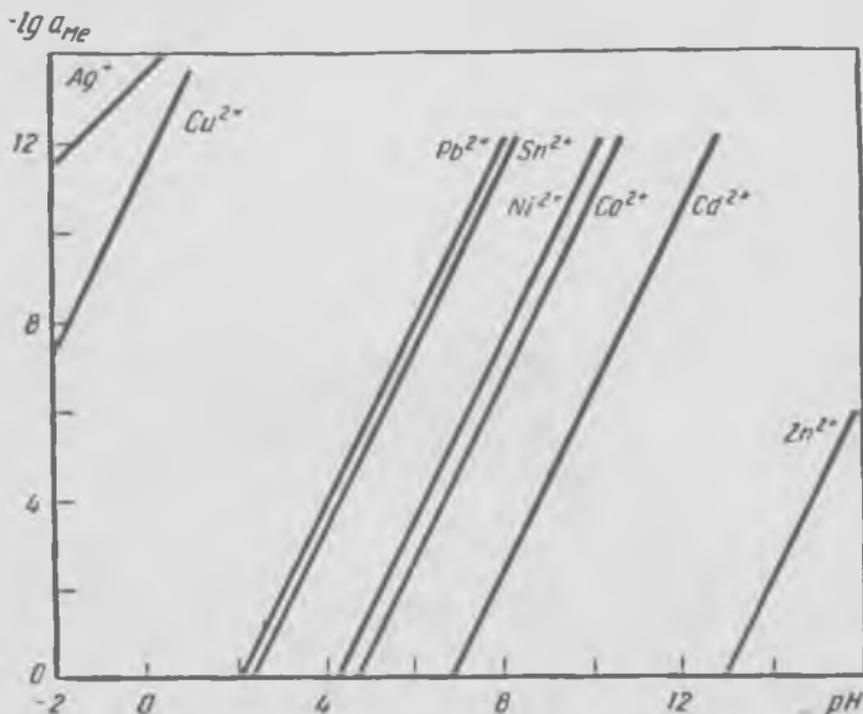


Рис. 144. Зависимость равновесной активности металла от pH для реакций восстановления ионов в водных растворах водородом ($p_{H_2} = 1$ ат, $t = 25^\circ$)

восстановления в зависимости от pH при данном давлении водорода. Эта зависимость при $p_{H_2} = 1$ ат приведена на рис. 144 [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 значениями потенциалов лишь немного более положительными в сравнении с водородным потенциалом необходимо поддерживать определенную величину рН, нейтрализуя регенерируемую кислоту щелочью.

На рис. 145 приведена графическая зависимость потенциала водородного электрода от величины рН при

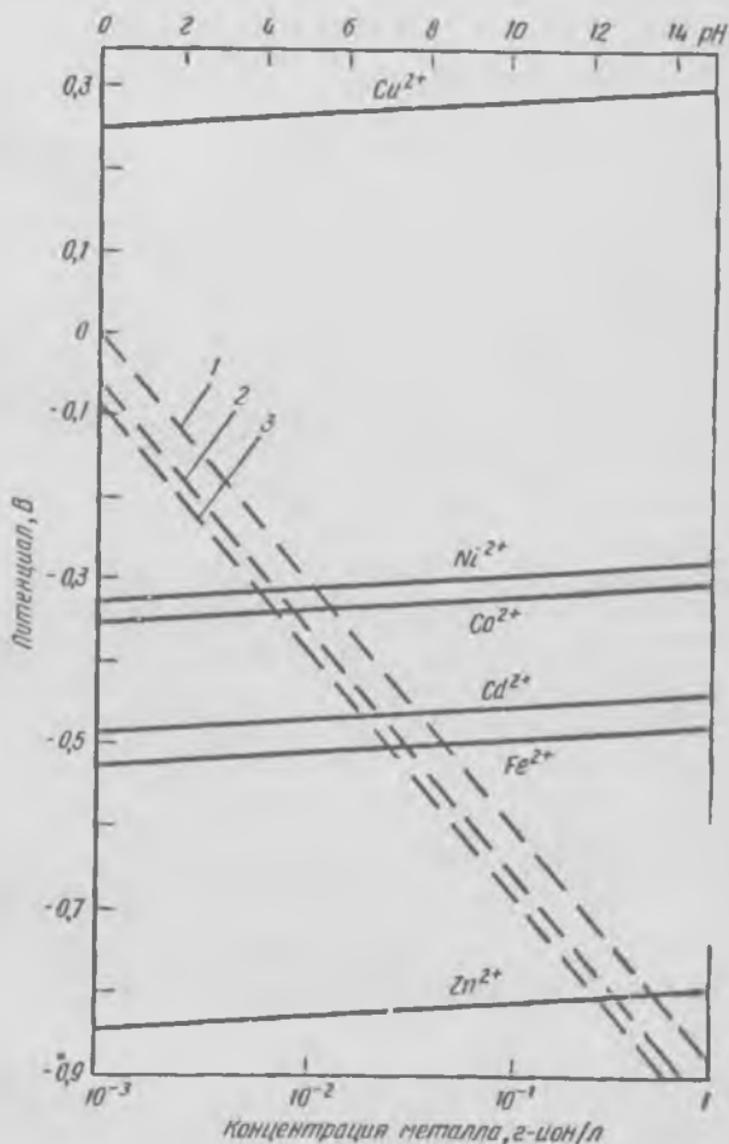


Рис. 145. Зависимость потенциалов некоторых металлов от их концентрации в сульфатных растворах и потенциала водорода от рН и давления:

— Ψ_{Me} . - - - Ψ_{H_2}

давлениях водорода 1 (1), 100 (2) и 1000 (3) ат, а также потенциалов некоторых двухвалентных металлов от концентраций их сульфатов [3]. При расчете потенциалов были учтены значения коэффициентов активности соответствующих сульфатов (см. табл. 2). Восстановление металла из раствора возможно во всех случаях, когда линия $\varphi_{Me} = f([Me^{2+}])$ лежит выше линии $\varphi_{H_2} = f(pH)$ (рис. 145). Можно видеть, что наиболее важным фактором, определяющим относительное положение φ_{Me} и φ_{H_2} , является pH раствора. С увеличением давления водорода понижается положение линии φ_{H_2} , что несколько снижает значения pH, при которых возможно выделение металлов.

Из рис. 144 и 145 следует, что тяжелые металлы (Pb, Sn, Ni, Co, Cd, Fe) можно полно осадить из растворов в интервале $pH = 4 \div 10$. Однако это практически неосуществимо вследствие выделения гидроокисей металлов при высоких значениях pH. Один из путей снижения потенциала водорода до нужных отрицательных значений и предотвращения выпадения гидроокисей металлов — проведение восстановления в аммиачных растворах. В этом случае образуются прочные аммиачные комплексы таких металлов, как Cu, Ni, Co, Cd (см. табл. 11).

Вследствие того, что NH_3 — сильный комплексообразующий лиганд, концентрация свободных ионов металлов в растворе низкая, что сдвигает потенциал металлов в электроотрицательную сторону.

Однако восстановление водородом возможно, если потенциал металла будет оставаться более положительным, чем потенциал водорода в аммиачной среде. Уменьшение потенциала металла в присутствии комплексообразующего лиганда объясняется снижением концентрации свободных ионов Me^{z+} , что следует из уравнения Нернста:

$$\varphi = \varphi_{Me^{z+}}^* + \frac{RT}{zF} \ln [Me^{z+}]. \quad (X.5)$$

В уравнении (X.5) активность заменена концентрацией металла, т. е. принято, что $\gamma_{Me^{z+}} = 1$.

Рассмотрим в общем виде задачу определения концентрации свободных ионов $[Me^{z+}]$ в случае образования комплексов MeX_n^{z+} (где X— NH_3 , CN^- и др.).

Из уравнения (VIII.38) следует:

$$[Me^{z+}] = \frac{C_{Me}}{1 + \beta_1 [X] + \beta_1 \beta_2 [X]^2 + \dots + \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n [X]^n}. \quad (X.6)$$

Для расчета $[Me^{z+}]$ необходимо знать концентрацию свободного лиганда $[X]$. Общая концентрация лиганда C_X связана с $[X]$ уравнением

$$C_X = [X] \{1 + [Me^{z+}] (\beta_1 + 2\beta_1 \beta_2 [X] + 3\beta_1 \beta_2 \beta_3 [X]^2 + \dots + n\beta_1 \beta_2 \dots \beta_n [X]^{n-1})\}. \quad (X.7)$$

Определить значение $[Me^{z+}]$ при известных суммарных концентрациях C_{Me} и C_X в растворе наиболее просто графическим методом. Для этого, задаваясь определенными значениями $[X]$, по уравнению (X.6) определяют $[Me^{z+}]$; подставляя соответствующие значения $[X]$ и $[Me^{z+}]$ в уравнение (X.7), рассчитывают значения C_X ; строят графическую зависимость $C_X = f[X]$ и по графику для заданного C_X находят $[X]$; подставляя найденное значение $[X]$ в уравнение (X.6), рассчитывают концентрацию свободных ионов.

Следует учитывать, что по мере выделения металла из раствора непрерывно меняется соотношение между общими концентрациями лиганда C_X и металла C_{Me} . Соответственно будет изменяться соотношение между различными комплексами в растворе, как это показано, например, для аммиачных растворов никеля и меди (рис. 146, 147). При большом избытке комплексообразующего 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

$$K_n = \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n = \frac{[MeX_n^{z+}]}{[Me^{z+}][X]^n} \quad (X.8)$$

Поскольку при большом значении K_n и избытке лиганда X концентрация свободного металла $[Me^{z+}]$ очень мала, можно принять без существенной погрешности $C_{Me} = [MeX_n^{z+}]$. В этом случае легко определить $[X]$:

$$C_X = [X] + n [MeX_n^{z+}] = [X] + nC_{Me};$$

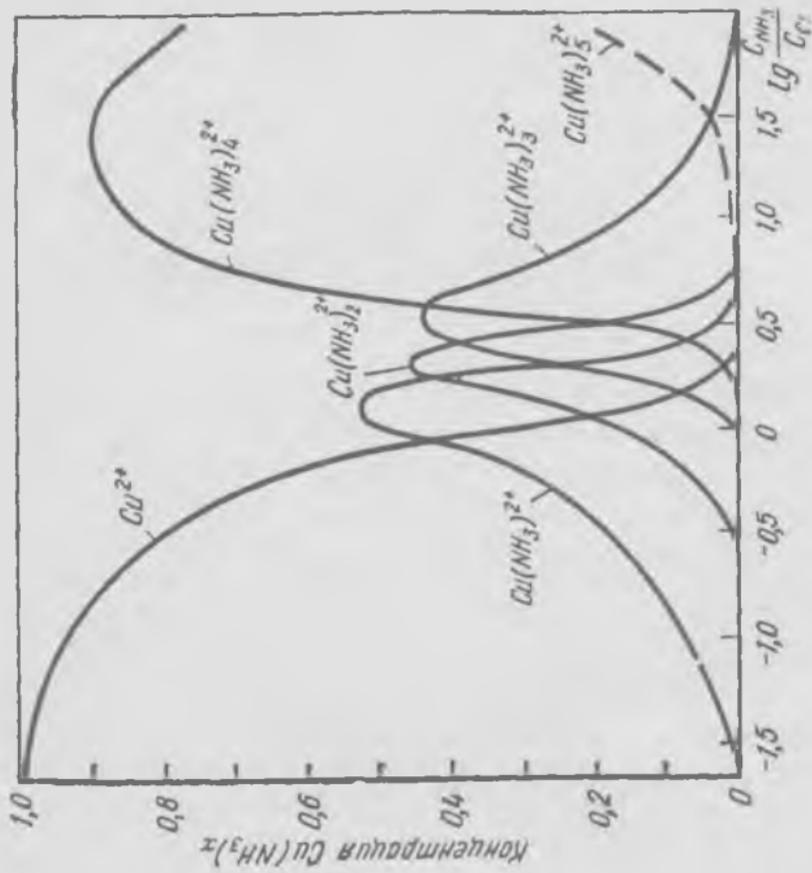


Рис. 147. Распределительная диаграмма для системы $\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3$ (общая концентрация меди $C_{\text{Cu}} = 0,01$ г-ион/л)

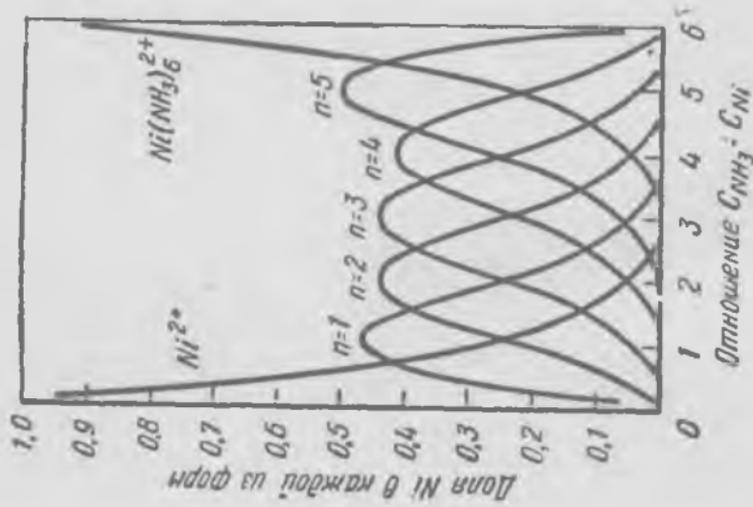


Рис. 146. Распределительная диаграмма для системы $\text{Ni}^{2+}-\text{NH}_3$ (общая концентрация никеля $C_{\text{Ni}} = 1$ г-ион/л)

$$[X] = C_X - nC_{Me}$$

Следовательно, при условии $C_X > nC_{Me}$

$$K_n = \frac{C_{Me}}{[Me^{z+}] (C_X - nC_{Me})^n};$$

$$[Me^{z+}] = \frac{C_{Me}}{K_n (C_X - nC_{Me})^n}.$$

Отсюда

$$\varphi = \varphi_{Me^{z+}/Me}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{Me}}{K_n (C_X - nC_{Me})^n}. \quad (X.9)$$

Если $C_X \gg C_{Me}$, можно пренебречь в знаменателе величиной nC_{Me} . В этом случае

$$\varphi_{Me} = \varphi_{Me^{z+}}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{Me}}{K_n C_X^n}. \quad (X.10)$$

По формуле (X.10) можно рассчитать потенциал металла в конце процесса осаждения, когда общая концентрация его в растворе очень низкая, в отношении $C_X : C_{Me}$ велико или когда концентрация металла в исходном растворе значительно меньше концентрации комплексообразующего лиганда.

Как сказано выше, такие металлы, как никель и кобальт, осаждают восстановлением водородом из аммиачных растворов. По мере увеличения отношения общих молярных концентраций NH_3 и металла потенциалы металлов уменьшаются, но сдвиги потенциалов не одинаковые для разных металлов, что обусловлено различием констант устойчивости их аммиачных комплексов. Как видно из табл. 19, при низком отношении $C_{NH_3} : C_{Me}$ потенциал никеля выше потенциала кобальта, тогда как при отношении $C_{NH_3} : C_{Me}$, равном 5 : 1, соотношение потенциалов обратное. Различия в сдвигах потенциалов ни-

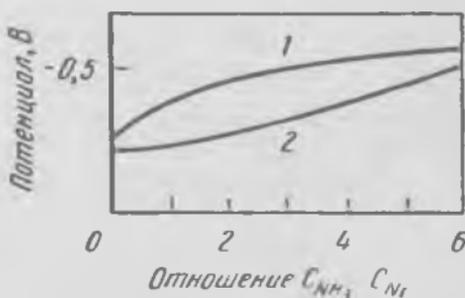


Рис. 148. Изменение потенциала водорода (1) и никеля (2) в системе $Ni^{2+}-NH_3$

келя и кобальта в аммиачных растворах используют для селективного осаждения никеля и кобальта. При восстановлении водородом из аммиачных растворов находят оптимальный состав исходного раствора (молярное отношение $C_{\text{NH}_3} : C_{\text{Me}}$, рН раствора, давление водорода).

ТАБЛИЦА 19

ПОТЕНЦИАЛ В СИСТЕМАХ Ni—NH₃ и Co—NH₃
ПРИ 25° С И ОБЩЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАЛЛА 1 Г-АТОМ
НА 1000 Г ВОДЫ [5], В

Отношение $C_{\text{NH}_3} : C_{\text{Me}}$	φ_{Ni}	φ_{Co}	Отношение $C_{\text{NH}_3} : C_{\text{Me}}$	φ_{Ni}	φ_{Co}
0	—0,241	—0,267	1,5	—0,269	—0,293
0,5	—0,248	—0,275	5,0	—0,46	—0,419

На рис. 148 приведена кривая изменения потенциала никеля в системе Ni²⁺—NH₃ в зависимости от отношения концентраций $C_{\text{NH}_3} : C_{\text{Ni}}$ и кривая для потенциала водорода [5]. Из рисунка видно, что наибольшее различие значений потенциалов водорода и никеля (что соответствует максимальной движущей силе процесса) наблюдается при отношении $C_{\text{NH}_3} : C_{\text{Ni}} = 2 \div 2,5$. Это соотношение поддерживают на практике при выделении никеля из производственных растворов.

§ 2. Механизм и кинетика восстановления водородом

Из рассмотренных в § 1 термодинамических данных следует, что такие металлы, как Cu, Ni, Co, Cd, могут быть осаждены восстановлением водородом из растворов при температуре 25° и давлении водорода 1 ат. 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 была рассмотрена в гл. IX. При выделении металлов восстановлением водородом известны случаи гомогенного зародышеобразования (например, при восстановлении Cu²⁺ из кислых

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 молекулы водорода, равной 103 ккал/моль. Энергия активации реакций восстановления водородом существенно снижается в присутствии твердых катализаторов, например металлов Ni, Co, Fe, Pd, Pt, коллоидного графита, а также окислов 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.

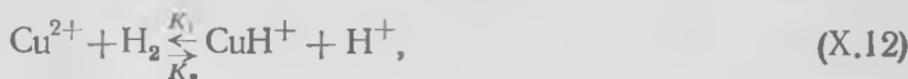
Осаждение меди

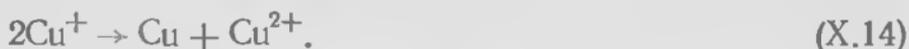
Из данных рис. 145 следует, что медь может быть выделена восстановлением водородом как из кислых, так и щелочных растворов. В кислых растворах ионы Cu^{2+} быстро реагируют с растворенным водородом, поэтому нет надобности вводить катализатор или затравку. Скорость осаждения не зависит от поверхности твердой фазы, суспендированной в растворе.

Кинетика восстановления сульфата меди в сернокислом растворе меди описывается следующим уравнением:

$$\frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt} = \frac{K_1 p_{\text{H}_2} [\text{Cu}^{2+}]^2}{[\text{Cu}^{2+}] + \frac{K_2}{K_3} [\text{H}^+]}. \quad (\text{X.11})$$

Вероятны следующие стадии протекания восстановления (по Хальперну и Макгрегору) [6]:

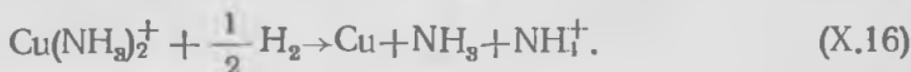
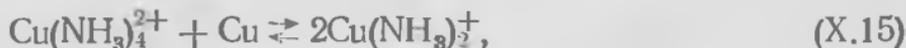




Согласно этой схеме, медь выделяется в результате диспропорционирования ионов Cu^+ по реакции (X.14), которая протекает быстро. Скорость процесса определяется стадиями (X.12) и (X.13). Добавки сульфата натрия сдвигают равновесие реакции в сторону восстановления. Это, по всей вероятности, объясняется связыванием ионов водорода в слабодиссоциированные ионы HSO_4^- .

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, имеет место как гетерогенный, так и гомогенный механизм зародышеобразования.

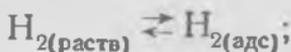
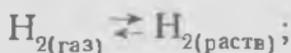
По данным С. И. Соболя и В. И. Спиридоновой [7], при интенсивном перемешивании раствора, когда диффузия газа в жидкость не тормозит химические реакции, восстановление ионов меди протекает по следующим двум реакциям:



Скорость реакции (X.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:

$$-\frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt} = K_{sp}^{0,5} \text{H}_2. \quad (\text{X.17})$$

Половинный порядок по давлению водорода объясняется тем, что в кинетически определяющей стадии водород принимает участие в атомарном состоянии в результате активированной адсорбции на поверхности меди:





$$= \sqrt{K [\text{H}_2]_{\text{адс}}} \sim \sqrt{p_{\text{H}_2}};$$



Восстановление и селективное осаждение никеля и кобальта

Полное выделение никеля и кобальта возможно при рН выше 4 (см. рис. 145). Поэтому осаждение этих металлов ведут из растворов, содержащих аммиачные комплексы. Вследствие медленности гомогенного зародышеобразования в раствор необходимо вводить затравку — порошок металлического никеля. Процесс носит 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 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ и $\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, так как максимальные скорости осаждения наблюдаются при отношении $C_{\text{NH}_3} : C_{\text{Me}} = 2 : 1$. Этому соответствует наибольшая разность потенциалов водорода и никеля (см. рис. 148).

Восстановление никеля и кобальта протекает через ряд последовательных стадий:

- 1) растворение водорода в водном растворе (быстрая стадия);
- 2) транспорт водорода к поверхности (зависит от интенсивности перемешивания);
- 3) активированная адсорбция водорода на поверхности металла (быстрая стадия);
- 4) реакция восстановления сорбированных ионов металла с водородом на поверхности (медленная стадия);
- 5) отвод продуктов реакции в объеме раствора (быстрая стадия).

Закономерности восстановления хорошо изучены Г. Н. Доброхотовым и Н. И. Онучкиной на примере восстановления никеля [8]. Авторы изучили кинетику в интервале температур 150—250°С и давлений водорода от 1 до 35 ат.

При интенсивном перемешивании ($Re=18000 \div 26000$), когда исключено внешнедиффузионное торможение, скорость восстановления описывается уравнением первого порядка по концентрации никеля (при постоянном давлении водорода):

$$C_{\tau} = C_0 e^{-K'\tau},$$

или

$$K' \cdot \tau = 2,303 \lg \frac{C_0}{C_{\tau}}, \quad (X.18)$$

где K' — частная константа скорости реакции;
 τ — продолжительность восстановления;
 C_0 — начальная концентрация никеля;
 C_{τ} — концентрация к времени τ .

Порядок по водороду равен 0,5, т. е. адсорбированный водород находится в атомарной форме:



Г. Н. Доброхотовым получено следующее общее уравнение скорости восстановления никеля в кинетической области, включающее и зависимость скорости от температуры:

$$-\frac{dC_{\text{Ni}}}{dt} = K C_{\text{Ni}^{2+}} p_{\text{H}_2}^{0,5} e^{-\frac{E}{RT}} s, \quad (X.19)$$

где E — энергия активации, равная 17700 кал/моль;
 s — поверхность, м^2
 K — абсолютная константа скорости реакции,
 $\text{ч}^{-1} \cdot \text{ат}^{-0,5} \cdot \text{м}^{-2}$.

Интегрирование уравнения при постоянных температуре, поверхности и давлении водорода дает

$$\tau = \frac{10^{3871/T}}{K p_{\text{H}_2}^{0,5} s} \ln \frac{C_0}{C_{\tau}}. \quad (X.20)$$

Константу скорости K можно определить, сочетая уравнения (X.18) и (X.20):

$$K = \frac{K' 10^{3871/T}}{p_{\text{H}_2}^{0,5} s}. \quad (X.21)$$

По экспериментальным значениям частной константы K' , полученным при различных температурах и давлениях водорода, рассчитано среднее значение абсолютной константы скорости $K=148,5 \cdot 10^6$. Подставляя это значе-

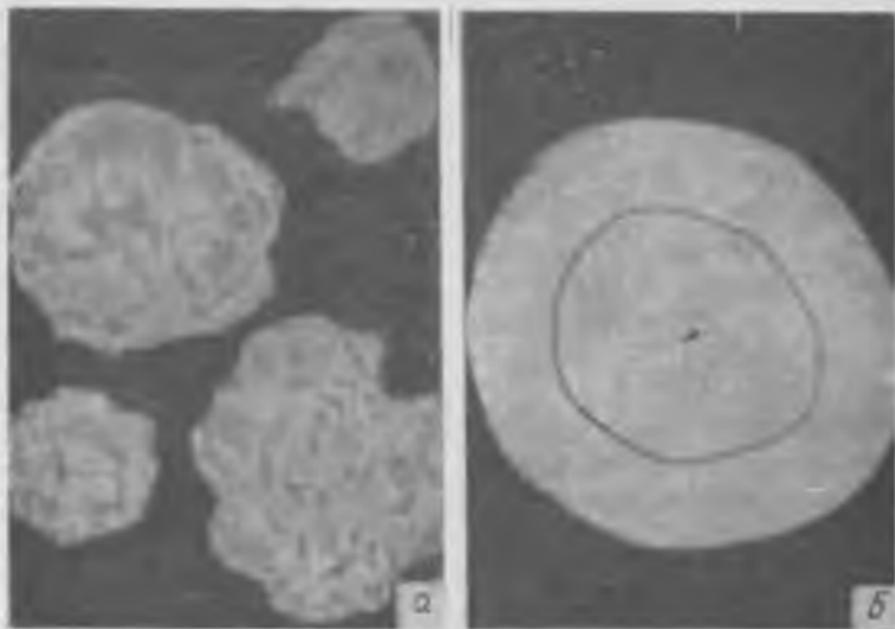


Рис. 149. Никелевый порошок, полученный без добавки (а) и с добавкой (б) антрахинона. $\times 320$

ние в уравнение (X.20), получим выражение для продолжительности осаждения никеля в кинетической области:

$$\tau = \frac{10^{3871/T-7,809}}{p_{H_2}^{0,5} s} \lg \frac{C_0}{C_\tau}. \quad (X.22)$$

В кинетической области скорость восстановления пропорциональна давлению водорода в степени 0,5. При недостаточно 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 неод-

нородна. Взаимодействие протекает только на активных центрах кристаллизации. Добавки в раствор некоторых веществ, например антрахинона, вызывают увеличение числа активных центров, что приводит к возрастанию скорости осаждения никеля. При этом вся поверхность

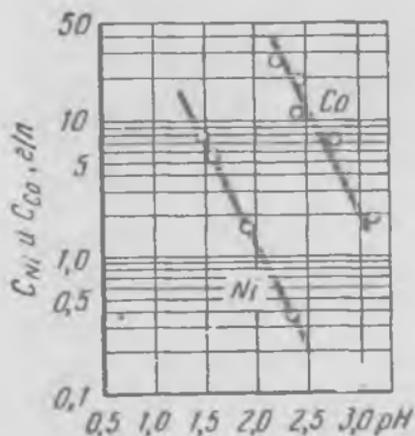


Рис. 150. Зависимость равновесных концентраций никеля и кобальта при восстановлении водородом от pH раствора

исходных частиц затравки равномерно покрывается никелем и частицы приобретают сферическую форму (рис. 149) [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. 150 приведена зависимость минимальной (равновесной) концентрации никеля и кобальта при восстановлении этих металлов водородом из рас-

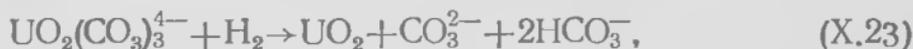
творов, содержащих 112 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, при температуре 190°C и давлении водорода 34 ат.

Из рис. 150 можно видеть, что при $\text{pH}=2,5$ возможно селективное осаждение никеля (до его содержания $\sim 0,2$ г/л) при содержании кобальта до 10 г/л.

Так, из раствора, содержащего 50 г/л Ni и 10 г/л Co, при указанных выше условиях осаждается около 99,5% никеля без заметного осаждения кобальта. В фильтрате отношение Co : Ni возрастает до 50 : 1. Из него выделяют кобальт (после дополнительной очистки от Ni при более высоком pH, при котором частично осаждается кобальт). Выделение кобальта ведется при $\text{pH} \approx 4,5$. Преимущество процесса — высокая интенсивность. Объем зданий цеха на 1 т никеля равен 40 м^3 , тогда как при электролизе эта величина в 26—30 раз больше.

§ 3. Выделение малорастворимых окислов низшей валентности

Соединения некоторых металлов восстанавливаются водородом в водном растворе до малорастворимых низших окислов. Так, уранил — карбонат, ванадат- и молибдат-ионы восстанавливаются по реакциям



Первые две реакции 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]:

$$-\frac{d[\text{U}_3\text{O}_8]}{d\tau} = K_1 s_{\text{Ni}} p_{\text{H}_2} e^{-9800/RT}, \quad (\text{X.26})$$

$$-\frac{d[\text{V}]}{d\tau} = K_2 s_{\text{Ni}} p_{\text{H}_2}^{0.5} e^{-7850/RT}, \quad (\text{X.27})$$

где $[\text{U}_3\text{O}_8]$ и $[\text{V}]$ — концентрация урана (в пересчете на U_3O_8) и ванадия в растворе;

s_{Ni} — величина поверхности никелевого катализатора, $\text{см}^2/\text{л}$.

Восстановление $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ проводят при давлении водорода 13 ат и температуре 150°C . Преимущества процесса: высокая скорость, низкий расход реагентов, высокое извлечение.

Восстановление иона MoO_4^{2-} протекает с достаточной скоростью при $\text{pH}=2$, температуре 200°C и давлении водорода 40—60 ат. Скорость восстановления возрастает при добавках молибденового порошка, который создает центры кристаллизации, вследствие протекания реакции

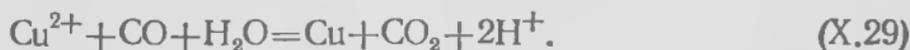


Скорость восстановления пропорциональна квадратному корню из давления водорода. Выделение низших окислов восстановлением водородом происходит полно даже из бедных растворов [10].

§ 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%-ного ацетата аммония в качестве буфера. Скорость восстановления пропорциональна концентрации (давлению) окиси углерода и имеет второй порядок по концентрации металлов. На основе экспериментов выведены следующие уравнения скорости восстановления ионов меди и серебра:

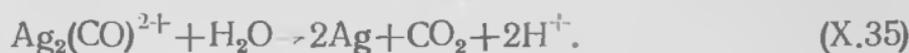
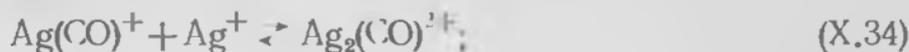
$$-\frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt} = 2,56 \cdot 10^{13} [\text{Cu}^{2+}]^2 p_{\text{CO}} e^{-33500/RT}; \quad (\text{X.31})$$

$$-\frac{d[\text{Ag}^+]}{dt} = K [\text{Ag}^+]^2 p_{\text{CO}} e^{-E/RT}, \quad (\text{X.32})$$

где $K = 12,8 \cdot 10^5$ для растворов без буфера и $6,02 \cdot 10^4$ для растворов с буфером;

$E = 14,1$ и $9,3$ ккал/моль соответственно.

Вероятный механизм восстановления состоит в промежуточном образовании комплексных карбонильных ионов, которые затем распадаются. Так, восстановление ионов серебра протекает по схеме:



Аналогичен 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 75 ат и температура $150\text{—}175^\circ\text{C}$) образуется легко кипящий карбонил никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (температура кипения 43°C):



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 гексааминкарбонилата $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. 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 потенциалов Cu^{2+}/Cu и потенциалов $\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ и $\text{SO}_2/\text{HSO}_3^-$. Для окислительно-восстановительной реакции



$$E = 0,1134 + 0,0295 \lg \frac{[\text{HSO}_4^-]}{p_{\text{SO}_2}} - 0,0886 \text{ рН}. \quad (\text{X.40})$$

Для реакции



$$E = 0,1697 + 0,0295 \lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{p_{\text{SO}_2}} - 0,1182 \text{ рН}. \quad (\text{X.42})$$

Зависимость E —рН для этих реакций нанесена на диаграмму областей существования различных фаз меди (см. рис. 151), из которой видно, что в присутствии сернистого ангидрида термодинамически устойчивой фазой является только металлическая медь (за исключением тех случаев, когда парциальное давление SO_2 очень мало, а кислотность раствора и концентрации ионов HSCl_1^- или SO_4^{2-} очень велики).

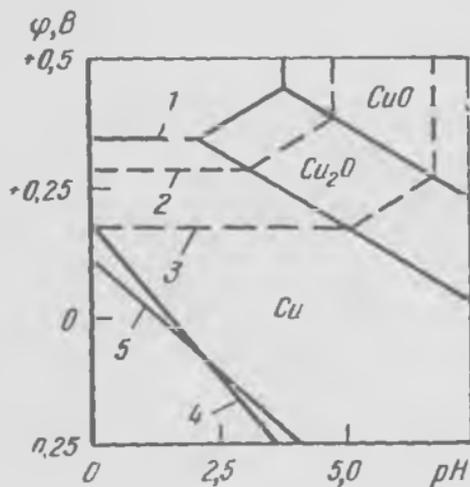


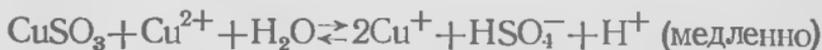
Рис. 151. Часть диаграммы потенциал — рН для системы медь — вода для концентраций ионов Cu^{2+} равной 1 (1); 10^{-2} (2); 10^{-6} г-ион/л (3) и окислительные потенциалы для реакции $\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ (4) и $\text{SO}_2/\text{HSO}_4^-$ (5)

Восстановление должно проводиться в кислой области (при рН от 0 до 2). В интервале рН=3÷5 может наряду с медью осаждаться закись меди, восстановление которой будет затруднено по кинетическим причинам. Восстановление термодинамически возможно при 25° С, однако с достаточной скоростью процесс протекает при 120—180° С и давлении $\text{SO}_2=4\div 7$ ат.

В результате изучения кинетики восстановления в указанном выше температурном интервале и при парциальных давлениях от 2,5 до 10 ат получено следующее уравнение для скорости процесса [моль/(л·мин)]:

$$-\frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt} = 2 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{15800}{RT}\right) p_{\text{SO}_2} \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}. \quad (\text{X.43})$$

Восстановление протекает через следующие стадии:



Наиболее медленной и, следовательно, контролирующей процесс является реакция образования одновалентной меди.

Высокое значение энергии активации (15800 кал) 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. Несмотря на эффективность SO_2 , практическое его использование для восстановления нерентабельно.

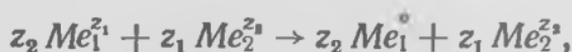
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Автоклавные процессы в цветной металлургии. М., «Металлургия», 1969, с. 349, с ил. Авт.: И. Н. Масленицкий, В. В. Долово-Добровольский, Г. Н. Доброхотов и др.
2. Nabashi F Principles of Extractive Metallurgy. Vol. 2. Hydrometallurgy New York, 1970, p. 247—283. [Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии. Ч. 2. Гидрометаллургия. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1975. 380 с. с ил.]
3. Burkin A. K. «The Chemistry of Hydrometallurgical Processes». London, 1966, p. 114—142.
4. Доброхотов Г. Н. — «Цветные металлы», 1956, № 2, с. 27—33.
5. Меддингс Б., Маккив В. Н. — В кн.: Гидрометаллургия (Пер. с англ.). М., «Металлургия», 1971, с. 131—171.
6. Halpern J., Macgregor E. K. — «Trans. AIME», 1958, v. 212, p. 44.

7. Соболев С. И., Спиридонова В. И. — «Обогащение и металлургия цветных металлов». М., Металлургиздат, 1957 (Гинцветмет. Сб. № 13), с. 102—114.
8. Доброхотов Г. Н., Онучкина Н. И. — «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1962, № 5, с. 72—78.
9. Форвард Ф. А., Хальперн Дж. — ЖПХ, 1957, т. 30, № 1, с. 3—25.
10. Зеликман А. Н., Ляпина З. М. — «Изв. вуз. Цветная металлургия», 1960, № 2, с. 119—125.
11. Баух Ж., Павлек Ф., Плит К. — «Проблемы современной металлургии», 1959, № 2, с. 84—94.
12. Доброхотов Г. Н. — ЖПХ, 1959, т. 32, № 4, с. 757—763.
13. Кнакке О., Павлек Ф., Рамель В. — «Проблемы современной металлургии», 1961, № 1, с. 77—85.

Глава XI 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 ионов.

Цементация широко используется 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, извлечение меди цементацией на железе, золота — на цинке, индия — на цинке или алюминии и др.).

§ 1. Термодинамика процесса цементации

Цементация — электрохимический процесс, который часто называют внутренним электролизом. Термодинамическая возможность протекания цементации определяется соотношением величин электродных потенциалов. Вы-

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МЕТАЛЛОВ И РАВНОВЕСНЫЕ ОТНОШЕНИЯ a_{Me_1}/a_{Me_2} ДЛЯ ПАР ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ [1]

Металл		φ°		$\frac{a_{Me_1}}{a_{Me_2}}$
Me_2	Me_1	Me_2	Me_1	
Zn	Cu	-0,763	+0,34	$1,0 \cdot 10^{-33}$
Fe	Cu	-0,440	+0,34	$1,3 \cdot 10^{-27}$
Ni	Cu	-0,23	+0,34	$2,0 \cdot 10^{-20}$
Zn	Ni	-0,763	-0,23	$5,0 \cdot 10^{-19}$
Cu	Hg	-0,34	+0,798	$1,6 \cdot 10^{-16}$
Zn	Cd	-0,763	-0,402	$3,2 \cdot 10^{-13}$
Zn	Fe	-0,763	-0,440	$8,0 \cdot 10^{-12}$
Co	Ni	-0,270	-0,23	$4 \cdot 10^{-2}$

тесняющий металл должен иметь более отрицательный электродный потенциал, чем вытесняемый: $\varphi_{Me_2} < \varphi_{Me_1}$.

Поскольку по мере выделения металла изменяется его концентрация, а следовательно, и значение потенциала, процесс будет протекать до установления равновесия, когда $\varphi_{Me_1} = \varphi_{Me_2}$, или

$$\varphi_{Me_1}^\circ + \frac{RT}{z_1 F} \ln a_{Me_1^{z_1}} = \varphi_{Me_2}^\circ + \frac{RT}{z_2 F} \ln a_{Me_2^{z_2}},$$

$$\frac{RT}{F} \ln a_{Me_1}^{1/z_1} - \frac{RT}{F} \ln a_{Me_2}^{1/z_2} = \varphi_{Me_2}^\circ - \varphi_{Me_1}^\circ;$$

$$\lg \frac{a_{Me_1}^{1/z_1}}{a_{Me_2}^{1/z_2}} = \frac{(\varphi_{Me_2}^\circ - \varphi_{Me_1}^\circ) F}{2,3RT}, \quad (XI.1)$$

где $\varphi_{Me_1}^\circ$ и $\varphi_{Me_2}^\circ$ — стандартные потенциалы Me_1 и Me_2 ; $a_{Me_1^{z_1}}$ и $a_{Me_2^{z_2}}$ — активности ионов металлов в растворе.

По формуле (XI.1) рассчитаны равновесные отношения активностей ионов для различных пар металлов (табл. 20).

Из табл. 20 видно, что некоторые металлы можно практически полно выделить из растворов (например, медь на цинке и железе, никель на цинке). Однако следу-

ет учитывать, что термодинамическое равновесие часто не достигается вследствие кинетических затруднений. Например, железо практически не цементируется на цинке при комнатной температуре, так как мала скорость процесса. Существенное влияние может оказывать связывание металлических ионов в прочные комплексы. Например, In^{3+} (нормальный потенциал $\varphi_{\text{In}/\text{In}^{3+}}^{\circ} = -0,34 \text{ В}$) не цементируется на цинке при высокой концентрации ионов SO_4^{2-} , что обусловлено связыванием ионов In^{3+} в комплекс $[\text{In}(\text{SO}_4)_2]^-$. Это приводит к сдвигу потенциала индия в отрицательную сторону и малой скорости процесса, которая зависит от разности потенциалов цементируемого и цементирующего металлов.

При образовании комплексных ионов концентрация свободных ионов металла в растворе, необходимая для расчета потенциала цементируемого металла, определяется как рассмотрено выше в гл. X (с. 429).

§ 2. Механизм и кинетика цементации

Общие сведения

При погружении в раствор, содержащий ионы вытесняемого металла, металла-цементатора начинается электрохимическое взаимодействие, в результате которого образуются участки поверхности, покрытые вытесняемым металлом — катодные участки. Одновременно возникают анодные участки, где протекает обратный процесс — ионизация атомов вытесняющего металла.

Атомы на поверхности металла энергетически неравноценны. 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 преимущественно возникать в местах (точках) поверхности 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. 152). Внешней цепью такого короткозамкнутого элемента слу-

жит 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 энер-

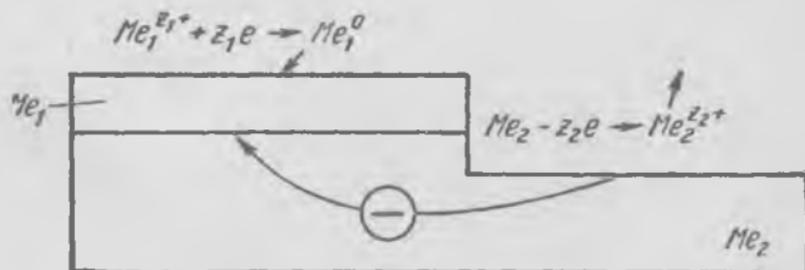


Рис. 152. Схема процесса цементации

гетически выгодней, так как не требует затраты энергии на образование зародышей новой фазы.

Цементация состоит из последовательных стадий:

1) доставки ионов к катодной поверхности (и отвода 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 в свою очередь 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 отрицатель-

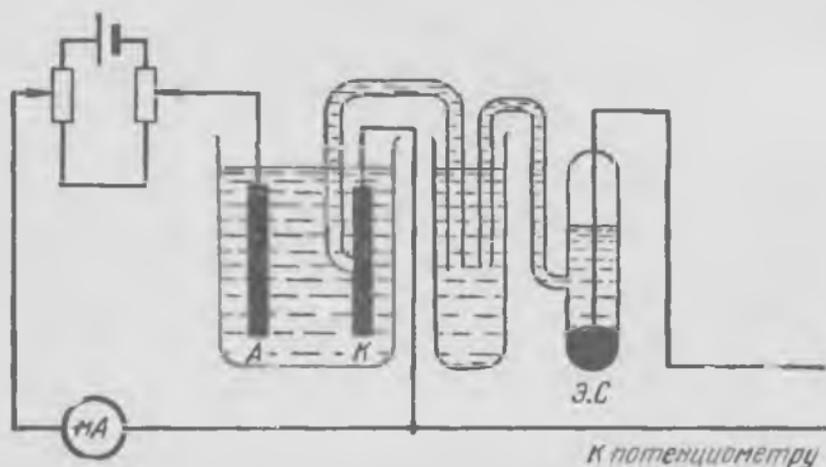


Рис. 153. Схема модели короткозамкнутого микроэлемента для снятия поляризационных кривых:

А — анод; К — катод; Э. С. — электрод сравнения

ных 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) в сравнении со скоростью доставки их к поверхности электрода (или отвода от неё).

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 ионов, разряжающихся на катоде или ионизирующихся на ано-

де 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, и измеряют изменение потенциала анода и катода в зависимости от силы тока (рис. 153).

Сложность цементации состоит в том, что на поверхности одновременно идут два процесса: восстановление (разряд) катионов на катодных участках и окисление (ионизация) цементирующего металла на анодных участках. Оба эти процесса протекают сопряженно, так как должно сохраняться равенство числа электронов, поглощаемых при разряде катионов и отдаваемых при ионизации металла-цементатора. Другими 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

$$i_K = \frac{I_K}{s_K} \text{ и } i_a = \frac{I_a}{s_a},$$

где i_K и i_a — плотности катодного и анодного тока.

Отсюда

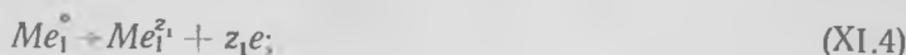
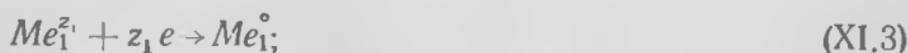
$$i_K s_K = i_a s_a;$$

$$i_K = i_a \frac{s_a}{s_K}. \quad (\text{XI.2})$$

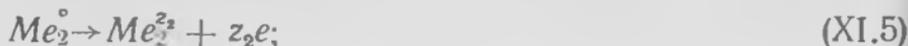
При снятии поляризационных кривых на модели микроэлемента большей частью создают условия, когда $s_K = s_a$ (в этом случае $i_K = i_a$), затем строят поляризационные кривые в координатах плотность тока — потенциал.

В общем случае на катодных и анодных участках поверхности необходимо рассматривать как прямые, так и обратные реакции (т. е. процессы разряда и ионизации):

на катодных участках



на анодных участках



Однако скорости прямых реакций (XI.3) и (XI.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—6]

Поляризационные кривые при химической поляризации показаны на рис. 154 (кривая *K* — кривая катодной поляризации, *A* — кривая анодной поляризации).

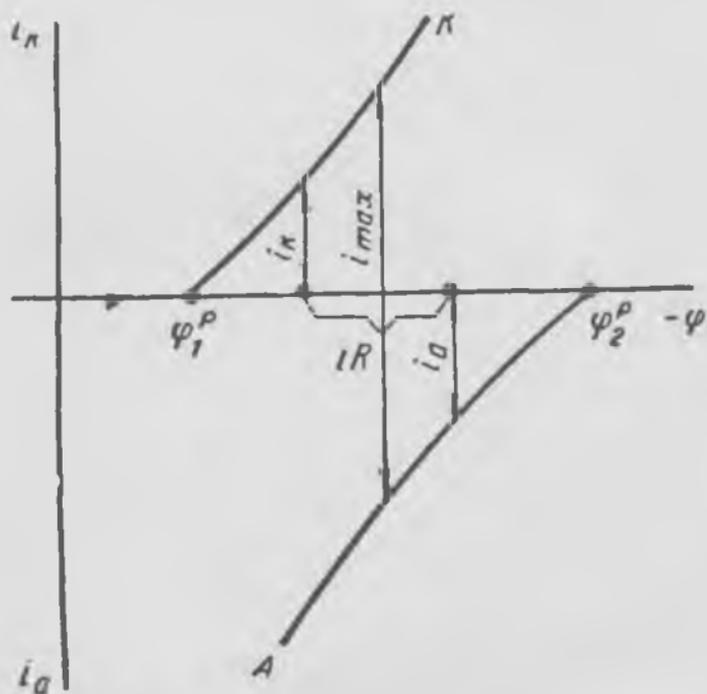


Рис. 154. Поляризационные кривые при химической поляризации

При разомкнутой цепи равновесные потенциалы электродов равны φ_1^p и φ_2^p . При этом потенциал цементатора меньше потенциала цементируемого металла

$\varphi_2^p < \varphi_1^p$). Э. д. с. элемента $E^p = \varphi_1^p - \varphi_2^p$ максимальна. При замыкании цепи возникает ток (перетекание электронов от анода к катоду). Вследствие этого потенциал Me_1 сместится в отрицательную сторону до значения φ_1 , а потенциал Me_2 сместится в положительную сторону

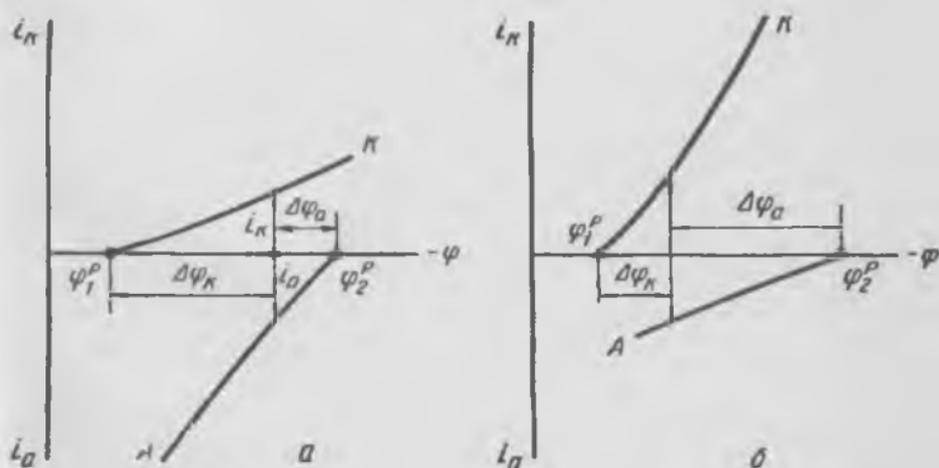


Рис. 155. Поляризационные диаграммы, отвечающие катодному (а) и анодному контролю (б)

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 поляризационных кривых определяет контролируемую стадию процесса. Так, рис. 155а соответствует катодному контролю, так как при равной плотности тока сдвиг катодного потенциала $\Delta\varphi_k > \Delta\varphi_a$. Рис. 155, б отвечает анодному контролю: $\Delta\varphi_a > \Delta\varphi_k$.

Исходя из общих закономерностей кинетики гетерогенных реакций, протекающих на поверхности раздела твердой и жидкой фаз, скорость катодной и анодной реакций может быть описана уравнениями:

$$i_k = K_1 C' e^{-\frac{w_a}{RT}}, \quad (XI.7)$$

$$i_a = K_2 e^{\frac{-w_a}{RT}}, \quad (XI.8)$$

где K_1 и K_2 — константы скорости реакций;

C' — концентрация катиона в плотной части двойного слоя (принят первый порядок по концентрации);

ω_k и ω_a — энергия активации катодной и анодной реакций.

В уравнение (XI.8) концентрация не входит, так как на поверхности анода концентрация ионов — постоянная величина, входящая в константу K_2 .

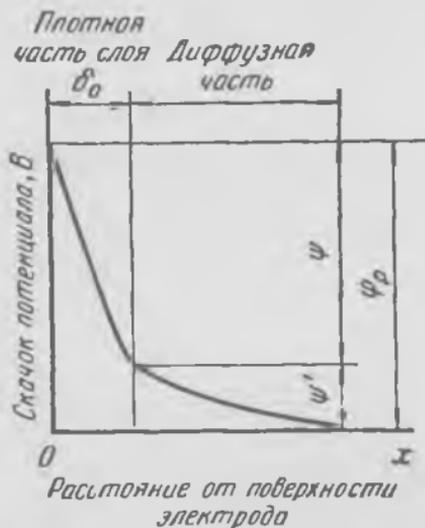


Рис. 156. Изменение потенциала в плотной (ψ) и диффузной (ψ') частях двойного электрического слоя

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 радиусу 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') (см. рис. 156):

$$\phi = \psi + \psi'.$$

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 $\Delta\omega$ на величину, равную некоторой доле от общего изменения энергии двойного слоя:

$$\Delta w_k = \beta \Delta \varphi_k z F,$$

$$\Delta w_a = \alpha \Delta \varphi_a z F,$$

где Δw_k и Δw_a — изменение энергии активации катодной и анодной реакций;

α и β — коэффициенты переноса (доли единицы);

$\Delta \varphi_k$ и $\Delta \varphi_a$ — изменение катодного и анодного потенциалов;

z — число электронов, участвующих в электродной реакции;

F — число Фарадея.

С учетом предыдущих уравнений можно записать

$$w_k = w_k^{\circ} + \beta \Delta \varphi_k z F, \quad (XI.9)$$

$$w_a = w_a^{\circ} - \alpha \Delta \varphi_a z F, \quad (XI.10)$$

где w_k° и w_a° — энергия активации катодной и анодной реакций при равновесном потенциале (направленный ток отсутствует).

Из уравнений (XI.9) и (XI.10) видно, что энергия активации состоит из двух слагаемых: постоянного $w_{k,a}^{\circ}$ и переменного ($+\beta \Delta \varphi_k z F$ и $-\alpha \Delta \varphi_a z F$), зависящего от скачка потенциала.

Знаки «плюс» и «минус» в уравнениях (XI.9) и (XI.10) определяются направлением электродной реакции.

При прохождении тока (в случае самопроизвольного процесса) потенциал катода относительно раствора понижается, т. е. $\Delta \varphi_k < 0$. Следовательно, согласно уравнению (XI.9), энергия активации реакции разряда катионов понижается. Потенциал анода относительно раствора возрастает ($\Delta \varphi_a > 0$), что также ведет к снижению энергии активации реакции ионизации.

После подстановки в уравнения (XI.7) и (XI.8) выражений для w_k и w_a из уравнений (XI.9) и (XI.10) получим

$$\begin{aligned} i_k &= K_1 C' \exp \left(- \frac{w_k^{\circ} + \beta \Delta \varphi_k z F}{RT} \right) = \\ &= K_1 C' \exp \left(- \frac{w_k^{\circ}}{RT} \right) \exp \left(- \frac{\beta \Delta \varphi_k z F}{RT} \right). \end{aligned} \quad (XI.11)$$

В условиях равновесия, когда $\Delta\varphi_K=0$, $i_K=i_K^\circ$ или току обмена (т. е. току при равновесном потенциале, когда направленный ток отсутствует). Подставляя $\Delta\varphi_K=0$ в уравнение (XI.11), получим

$$i_K = i_K^\circ = K_1 C' \exp\left(-\frac{w_K^\circ}{RT}\right). \quad (\text{XI.12})$$

Отсюда при $\Delta\varphi_K \neq 0$

$$i_K = i_K^\circ \exp\left(-\frac{\beta\Delta\varphi_K zF}{RT}\right). \quad (\text{XI.13})$$

Аналогично для скорости анодного процесса

$$\begin{aligned} i_a &= K_2 \exp\left(-\frac{w_a^\circ - \alpha\Delta\varphi_a zF}{RT}\right) = \\ &= K_2 \exp\left(-\frac{w_a^\circ}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha\Delta\varphi_a zF}{RT}\right); \\ i_a &= i_a^\circ \exp\left(\frac{\alpha\Delta\varphi_a zF}{RT}\right). \end{aligned} \quad (\text{XI.14})$$

Уравнения (XI.13) и (XI.14), описывающие кривые катодной и анодной поляризации, часто представляют в более простой форме (уравнения Тафеля):

$$-\Delta\varphi_K = a + b \lg i_K; \quad (\text{XI.15})$$

$$\Delta\varphi = a + b \lg i_a, \quad (\text{XI.16})$$

где для φ_K

$$a = -\frac{2,3RT}{\beta zF} \lg i_K^\circ \text{ и } b = \frac{2,3RT}{\beta zF}.$$

В случае $\Delta\varphi_a$ в формулы для a и b входят i_a° и α вместо β .

Линейная зависимость в координатах $\Delta\varphi - \lg i$ указывает на электрохимический характер поляризации. Используя эту зависимость, можно определить по тангенсу угла наклона прямой коэффициент b , а по величине ординаты при $i=1$ ($\lg i=0$) вычислить коэффициент a и величину тока обмена i° (рис. 157).

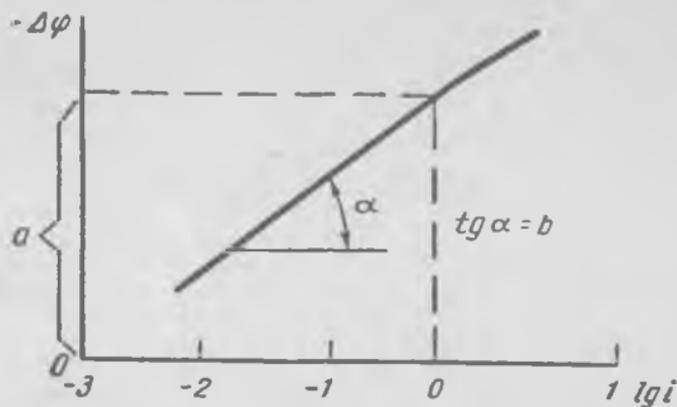


Рис. 157. Катодная поляризационная кривая в полулогарифмических координатах, описываемая уравнением (XI.15)

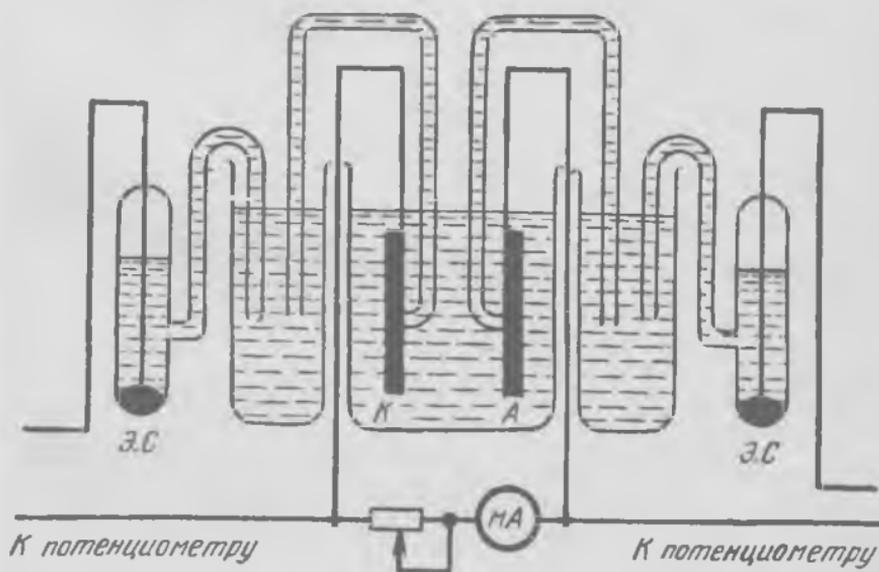


Рис. 158. Схема модели короткозамкнутого микроэлемента для измерения изменения электродного потенциала во времени:

К — катод; А — анод; Э. С. — элемент сравнения

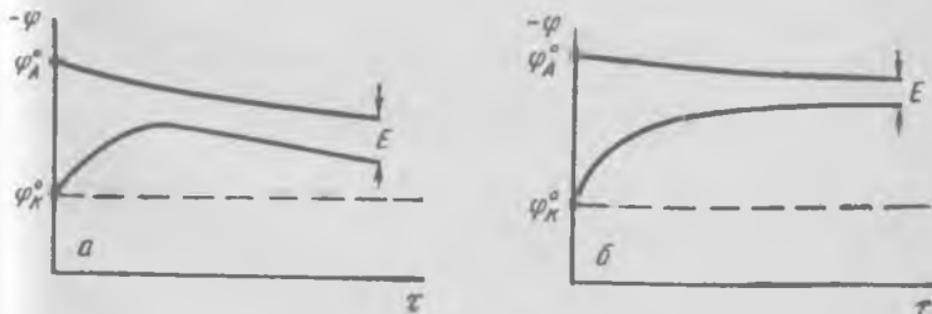


Рис. 159. Изменение потенциала катода (1) и анода (2) во времени
 а — анодный контроль процесса; б — катодный контроль процесса

Приведенные на рис. 154 и 155 поляризационные кривые соответствуют одному конкретному моменту времени. Дополнительную информацию дает изучение изменения потенциала электродов во времени, которое проводят на модели короткозамкнутого микроэлемента (рис. 158). Изменения потенциала электродов во времени для случаев анодного и катодного ограничений процесса приведены на рис. 159 [7].

При анодном ограничении (замедленность ионизации) 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

$$i_k = K_k \Delta\varphi_k; \quad i_a = K_a \Delta\varphi_a.$$

Сила тока

$$I = i_k s_k = i_a s_a,$$

где s_k и s_a — поверхности катодных и анодных участков.

Отсюда

$$I = K_k \Delta\varphi_k s_k = K_a \Delta\varphi_a s_a; \quad (XI.17)$$

$$IR = \varphi_k - \varphi_a = (\varphi_k^p - \varphi_a^p) - (\Delta\varphi_k + \Delta\varphi_a);$$

$$\Delta\varphi_k + \Delta\varphi_a = E^p - IR. \quad (XI.18)$$

Решая совместно уравнения (XI.18) и (XI.17), получим

$$\Delta\varphi_k + \frac{K_k \Delta\varphi_k s_k}{K_a s_a} + RK_k \Delta\varphi_k s_k = E^p;$$

$$\Delta\varphi_k = \frac{E^p}{1 + RK_k s_k + \frac{K_k}{K_a} \cdot \frac{s_k}{s_a}}. \quad (XI.19)$$

Аналогичное выражение можно получить для $\Delta\varphi_a$:

$$\Delta\varphi_a = \frac{E^p}{1 + RK_a s_a + \frac{K_a}{K_k} \cdot \frac{s_a}{s_k}} \quad (\text{XI.20})$$

Используем уравнения (XI.19) и (XI.20) для анализа случаев катодного и анодного ограничений цементации.

В процессе цементации поверхность катодных участков изменяется от 0 (при $\tau=0$) до $s_k \approx s_0$.

Если принять, что поверхность анодных участков относительно мало меняется и близка к исходной поверхности s_0 , тогда изменяются во времени s_k/s_a от 0 до ~ 1 , а s_a/s_k — от ∞ до ~ 1 .

Рассмотрим случай анодного ограничения ($K_a \ll K_k$). Проанализируем ход кривых φ_k — время, приведенных на рис. 159, а.

В начальный момент при $\tau=0$ $s_k=0$. Тогда из уравнения (XI.19) следует: $\varphi_k = E^p$. 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 (XI.20) следует, что при $\tau=0$ $s_k=0$ и $\Delta\varphi_a=0$. 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 (рис. 159, а).

Для случая катодного ограничения $K_a \gg K_k$. Проведем анализ хода кривых φ_k — время (рис. 159, б).

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 практически не изменяется во времени, оставаясь близким E^p .

При $\tau=0$ $s_k=0$ и $\Delta\varphi_a=0$. При $\tau > 0$ $s_k \rightarrow s_0$ и $\Delta\varphi_a > 0$ (но остается близким к нулю), что соответствует реальному ходу кривой φ_a — τ (рис. 159, б).

Известны реальные примеры случаев катодного и анодного ограничения процесса цементации. Так, установлено, что цементацию меди на никеле $\text{Cu}^{2+} + \text{Ni}^0 \rightarrow$

→ $\text{Cu}^0 + \text{Ni}^{2+}$ лимитирует ионизация никеля на аноде [8]. В этом случае ускорению процесса должно содействовать увеличение поверхности цементирующего металла. При цементации же меди на цинке и кадмии процесс контролируется разрядом ионов на катоде [9].

Диффузионная кинетика

Если скорость процесса контролируется скоростью доставки катионов к катоду, кривые поляризации имеют вид, показанный на рис. 160. В этом случае плотность тока на катоде растет до некоторой предельной величины ($i_{\text{пр}}$)

$$i_{\text{пр}} = \frac{zFD C_0}{\delta}, \quad (\text{XI.21})$$

где D — коэффициент диффузии;
 C_0 — концентрация катионов в объеме электролита;
 δ — толщина диффузионного 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

$$i_{\text{к}} = i_{\text{пр}} \left[1 - \exp \left(\frac{\Delta\varphi_{\text{конц}} zF}{RT} \right) \right]. \quad (\text{XI.22})$$

Из уравнения (XI.22) следует, что по мере возрастания абсолютного значения $\varphi_{\text{конц}}$ ($\Delta\varphi_{\text{конц}} < 0$) экспоненциальная функция быстро убывает, а $i_{\text{к}}$ 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 концентрации соли анодного металла до предела ее растворимости. Реально при цементации металлов это не наблюдается, так как процесс ведут в условиях, далеких от на-

сыщения 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

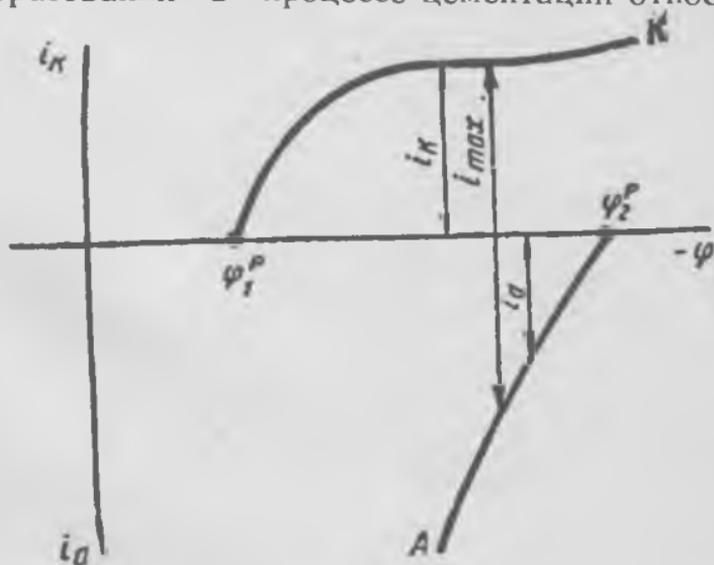


Рис. 160. Поляризационные кривые при катодной концентрационной поляризации:

K — катодная кривая; A — анодная кривая

толстого слоя цементируемого металла, через норы 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 [8—11]

Скорость цементации и лимитирующие процесс стадии могут меняться во времени вследствие изменения как концентрации вытесняемого металла в растворе, так и 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 дана на рис. 161. В начальный (относительно короткий) период скорость возрастает со временем, что отвечает формированию катодных участков. Далее скорость цементации постепенно снижается

по мере изменения концентрации и уменьшения анодной поверхности.

Поскольку цементация может протекать в кинетической, диффузионной и промежуточных областях, удельная скорость процесса может быть описана общим уравнением гетерогенного процесса, выведенным ранее (IV. 13):

$$j = \frac{C_0}{\frac{\delta}{D} + \frac{1}{K}}, \quad (\text{XI.23})$$

где C_0 — концентрация ионов Me_1 в объеме раствора;
 D — коэффициент диффузии;

δ — эффективная толщина диффузионного слоя;

K — константа скорости электрохимической реакции.

В случае $1/K \gg \delta/D$ осуществляется кинетический режим; при $\delta/D \gg 1/K$ — диффузионный. Для многих случаев цементации кинетика описывается уравнением первого порядка

$$K = \frac{2,3V}{\tau s} \lg \frac{C_0}{C_\tau}, \quad (\text{XI.24})$$

где V — объем раствора;

s — поверхность;

C_0 — начальная концентрация ионов вытесняемого металла;

C_τ — константа скорости электрохимической реакции.

При V и s постоянных

$$K' = \frac{1}{\tau} \lg \frac{C_0}{C_\tau},$$

где

$$K' = \frac{Ks}{2,3V}.$$

Этому уравнению подчиняется в основной период осаждения цементация кобальта и меди на цинке, меди на никеле.

Уравнение первого порядка описывает также и диффузионную 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 (2—3 ккал/моль) [12].

При изучении цементации палладия на меди было установлено, что при низких температурах (25—45°С) цементация протекает в кинетической области (энергия активации 9,5 ккал/моль, скорость цементации не зависит от перемешивания), а при 65°С — в диффузионной (энергия активации 2,0 ккал/моль, скорость процесса зависит от перемешивания). Это согласуется с общими закономерностями кинетики гетерогенных реакций — переходом в диффузионную область при повышении температуры.

Повышение температуры не во всех случаях улучшает показатели цементации. Так, увеличение температуры ускоряет цементацию меди на цинке, но ухудшает осаждение кадмия.

При повышенных температурах кадмий растворяется в слабокислом растворе вследствие низкого перенапряжения водорода на катодных участках, а также окисления металла кислородом, 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 поверхностно активных веществ (например, клея).

Скорость цементации зависит от величины удельной поверхности и активности цементирующего металла. Например, цинковая пыль, полученная конденсацией паров цинка, активной пыли, полученной распылением жидкого цинка струей сжатого воздуха.

Цементация некоторых металлов на цинке (например, Co, Ni, Fe) ускоряется в присутствии ионов электро-

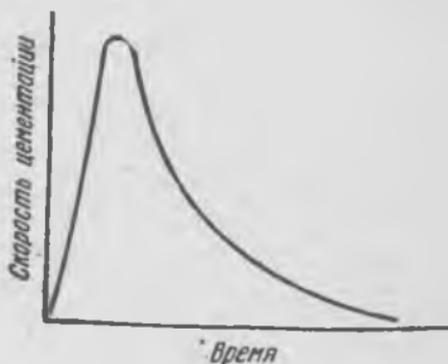


Рис. 161. Общий характер изменения скорости цементации во времени

положительных металлов в растворе (Cu, Sb). 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 (Cu₃Sb или Cu₂Sb) [13].

§ 3. Побочные процессы при цементации [1]

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 цементирующего металла и обратному растворению осажденного металла.

Выделение водорода

Выделение водорода может происходить в 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} (табл. 21):

$$\Phi'_{H_2} = \Phi_{H_2} + \eta_{H_2}. \quad (XI.25)$$

С увеличением концентрации водородных ионов Φ_{H_2} смещается в положительную сторону. Поэтому выделение водорода наблюдается в более кислых растворах.

Катодное восстановление кислорода

Кислород отличается высоким электроположительным потенциалом:

в кислой среде



в щелочной среде



ТАБЛИЦА 21

ВЕЛИЧИНЫ η_{H_2} ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ 25° С
В 2-н. H₂SO₄ ПРИ ПЛОТНОСТИ ТОКА 1,0 МА/СМ²

Металл	η_{H_2} , В						
Pb	-1,05	Sn	-0,63	Cu	-0,48	Co	-0,32
Zn	-0,83	Cd	-0,51	Fe	-0,36	Ni	-0,30
Sb	-0,63	Ge	-0,39	Mo	-0,35	W	-0,26
Al	-0,58	Ta	-0,46	Ag	-0,34	Pt	-0,15

Поскольку растворимость кислорода в водных растворах малая, потенциал разряда кислорода смещается в электроотрицательную сторону. Это лимитирует восстановление кислорода на катоде. Однако в случае цементации золота из цианистых растворов присутствие кислорода существенно снижает выход золота вследствие протекания обратного растворения:



Поэтому предварительно удаляют кислород вакуумированием раствора.

§ 4. Способы и аппаратура проведения цементации

В гидрометаллургии цветных и редких металлов наиболее распространены процессы цементации порошкообразными металлами (цинковой пылью, порошками железа или никеля). В некоторых случаях цементацию ведут на цинковых или алюминиевых листах (например, индия на алюминии).

Цементацию порошками 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 — цементаторы с кипящим слоем порошка и пульсационные колонны. Кипящий слой цементирующего металла создается восходящим потоком раствора, поступа-

ющего в нижнюю часть аппарата. Большая поверхность металла — цементатора, высокие скорости перемещения твердых частиц относительно жидкости вследствие непрерывной циркуляции частиц, непрерывное обновление твердой фазы благоприятствуют интенсификации процесса и снижению расхода порошка.

Высокоэффективными являются пульсационные аппараты (рис. 162). Раствор, подлежащий очистке, подают в нижнюю часть колонны, он проходит через слой гранул металла-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 снятию 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 м^3 пропускает $30 \text{ м}^3/\text{ч}$

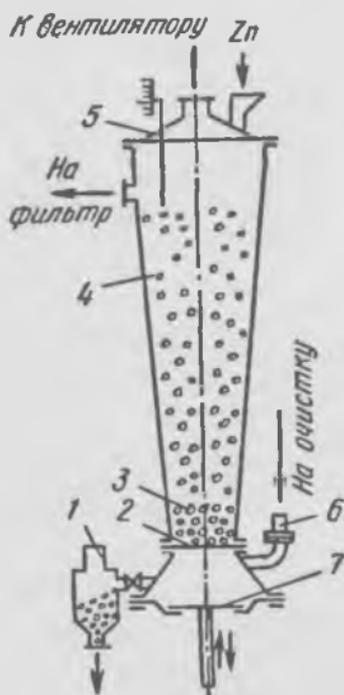


Рис. 162. Схема цементационной колонны с пульсациями:

1 — сборник мелкого материала; 2 — решетка; 3 — постель; 4 — корпус; 5 — указатель уровня границы; 6 — клапан; 7 — диафрагма

раствора, при этом концентрация меди снижается с 2—6 г/л до следов [15].

§ 5. Цементация на амальгамах [14, 15]

Амальгамы — растворы металлов в ртути. Растворимость некоторых металлов в ртути весьма значительна, однако большинство металлов малорастворимо в ней (табл. 22).

В гидрометаллургии используют выделение металлов электролизом на ртутном катоде и цементацию ме-

ТАБЛИЦА 22
РАСТВОРИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ В РТУТИ (25° С)

Металл	% (ат.)						
In	70,3	Na	5,3	Ca	1,48	Cu	0,0079
Tl	43,7	Pb	1,93	Al	0,133	Co	$3,4 \cdot 10^{-6}$
Cd	10,06	Sn	1,21	Ag	0,079	Fe	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Ga	3,6	K	2,3	Al	0,015	Ni	$7,6 \cdot 10^{-6}$
Zn	6,4	Bi	1,6				

таллов из растворов на амальгамах. Большой частью для цементации применяют цинковую амальгаму, в некоторых случаях — натриевую. Преимущества использования амальгам заключается в следующем:

1. На ртути и амальгамах высокое перенапряжение выделения водорода. Поэтому на амальгамах возможна цементация металлов, которым 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.163).

3. Перемешивание амальгамы позволяет постоянно обновлять ее поверхность, тогда как при цементировании на твердом металле поверхность цементирующего металла уменьшается по мере осаждения цементируемого металла.

В отличие от электродных потенциалов системы $Me^z - Me^0$ электродный потенциал для системы $Me(Hg) - ze \rightleftharpoons Me^z + Hg$ описывается уравнением

$$\varphi = \varphi_1^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^z}}{a_{Me(Hg)}}, \quad (XI.26)$$

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 является функцией отношения концентраций иона металла в растворе и концентрации металла в амальгаме.

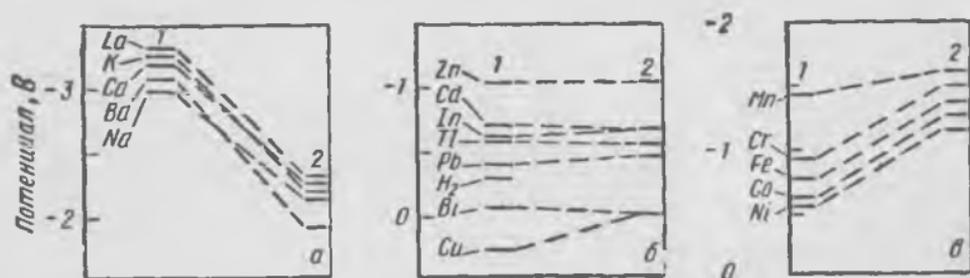


Рис. 163. Нормальные потенциалы и потенциалы полуволны некоторых металлов (по отношению к каломельному электроду):

a — металлы с большим сродством к ртути; *б* — металлы, растворимые в ртути; *в* — металлы, малорастворимые в ртути; 1 — нормальные потенциалы; 2 — потенциалы полуволны

Ртуть может вступать во взаимодействие с металлом с образованием интерметаллического соединения, растворимого в ртути:



В этом случае величина электродного потенциала выразится уравнением (принято, что $a_{\text{Hg}} = 1$):

$$\varphi = \varphi_*^\circ + \frac{2,3RT}{xzF} \lg \frac{a_{\text{Me}^z}^x}{a_{\text{Me}_x \text{Hg}_y (\text{Hg})}}. \quad (\text{XI.27})$$

Здесь

$$\varphi_*^\circ = \varphi_1^\circ + E',$$

где E' — отклонение потенциала амальгамы от стандартного потенциала φ_1° вследствие образования химического соединения.

$$E' = -\frac{\Delta G}{nF};$$

ΔG — изменение энергии Гиббса при образовании 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 (XI. 27) для потенциала амальгамы. Поэтому потенциалы амальгам обычно определяют для систем, в которых концентрация металла в ртутной и водной фазах одинаковы. Их называют потенциалами полуволны и легко определяют методом полярографии.

На рис. 163 сопоставлены нормальные потенциалы металлов с потенциалами полуволны (относительно каломельного электрода). Можно подразделить эти металлы на три группы:

1. Щелочные и щелочноземельные металлы, которые характеризуются высоким сродством к ртути. Потенциалы полуволны 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 сродством к ртути и малорастворимые в ней (Cu, Ni, Co, Fe, Cr, Mn). Потенциалы полуволны амальгам этих металлов сдвинуты в электроотрицательную сторону относительно их нормальных потенциалов.

Из рис. 163 следует, что кобальт, никель и железо нельзя выделить на амальгаме цинка, тогда как таллий, кадмий и индий цементируются на ней. Высокая плотность ртути делает возможным концентрирование больших количеств металла (например, Tl, In) 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 ионов самария и европия амальгамой натрия применяют для отделения этих элементов от других лантанидов. Из амальгамы самарий и европий

извлекают обработкой 2-н. HCl. Отделение европия от самария осуществляют избирательным восстановлением Eu^{3+} до Eu^{2+} амальгамой цинка (самарий не восстанавливается, так как потенциал $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ равен $-1,72$ В, а $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ $-0,43$ В.).

Цементацию на амальгамах обычно проводят в реакторах с мешалками, в которых раствор контактирует с амальгамой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ротинян А. Л., Хейфец В. Л. — В кн.: Основы металлургии. Т. I, ч. I. М., Металлургиздат, 1961, с. 613—625.
2. Булах А. А., Драчевская Р. К. — ЖПХ, 1953, т. 26, № 2, с. 1225.
3. Столярова Е. И., Фаворская Л. В., Шалавина Е. Л. — «Изв. АН КазССР», серия горного дела, стройматериалов и металлургии, 1956, вып. 6, с. 114—120.
4. Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия. М., Госхимиздат, 1959. 608 с. с ил.
5. Скорчеллетти В. В. Теоретические основы коррозии металлов. М., «Химия», 1973. 261 с. с ил.
6. Левин А. И. Теоретические основы электрохимии. М., «Металлургия», 1972. 536 с. с ил.
7. Бахвалов Г. Т., Турковская А. В. Коррозия и защита металлов. М., Металлургиздат, 1959. 310 с. с ил.
8. Дроздов Б. В. — «Цветные металлы», 1949, № 1, с. 51—56.
9. Каплун Е. С. — «Цветные металлы», 1950, № 3, с. 37—40.
10. Дроздов Б. В. — ЖПХ, 1949, т. 22, № 5, с. 483—490.
11. Данченко М. И., Антропов Л. И. — ЖПХ, 1972, № 2, с. 371—375.
12. Плаксин И. Н., Суворовская Н. А. — «Цветные металлы», 1948, № 3, с. 37—42.
13. Козловский М. Т., Зебрева А. И., Гладышев В. П. Амальгамы и их применение. Алма-Ата, «Наука», 1971. 390 с. с ил.
14. Козин Л. Ф. Амальгамная металлургия. Киев, «Техника», 1970. 268 с. с ил.
15. Лакерник М. М., Пахомова Г. Н. Металлургия цинка и кадмия. М., «Металлургия», 1969. 486 с. с ил.

ПРОЦЕССЫ ОТСТАИВАНИЯ, ФИЛЬТРОВАНИЯ И ПРОМЫВКИ В ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ*

Отстаивание, фильтрование и промывка в гидрометаллургии представляют собой процессы разделения неоднородных дисперсных систем с участием водного раствора, осуществляемые механическим перемещением фаз. Как правило, они не сопровождаются химическими реакциями; их закономерности определяются гидродинамикой, в большой степени зависящей от конструкции аппаратов и условий их эксплуатации.

Глава XII ОТСТАИВАНИЕ

§ 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 от 0,5 до 100 мкм и мути, частицы которых имеют размер 0,1—0,5 мкм. Суспензии с большим содержанием твердых частиц называют пульпами. Эмульсии содержат капли жидкости, не смешивающейся с водным раствором, размеры капель могут колебаться в широких пределах.

Суспензии многих производств часто содержат вещества в коллоидном состоянии, например коллоиды кремнекислоты, гидратов окислов железа и алюминия. Размеры коллоидных частиц, как правило, меньше 0,1 мкм, однако для коллоидных частиц неправильной формы наибольший размер может достигать 1 мкм.

* Размерности величин в разделе 4 указаны в системе СИ, как это принято в современной литературе по данному вопросу.

Многие свойства суспензий и коллоидов совпадают. И те, и другие благодаря развитой межфазной поверхности характеризуются избытком поверхностной энергии, двойным электрическим слоем у поверхности раздела фаз, связанными с ним электрокинетическим потенциалом¹ и гидратацией частиц. Как и для коллоидов, главной характеристикой поведения суспензий (и эмульсий) является их устойчивость, зависящая от многих факторов: размеров дисперсной фазы, соотношения плотностей фаз, вязкости системы, температуры, объемного соотношения фаз, присутствия посторонних соединений в растворах и др.

Для разделения суспензий применяют отстаивание (сгущение), фильтрование и центрифугирование, для разделения эмульсий — отстаивание и реже центрифугирование. Эффективность разделения суспензий названными выше методами повышается использованием в сочетании с ними процессов промывки осадков и сгущенных пульп и продувки осадков газами.

Процессы отстаивания имеют очень большое значение в гидрометаллургии цветных и редких металлов. Так, в цехах выщелачивания цинковых огарков площадь, занятая под сгустителями, составляет более половины площади цеха; на золотоизвлекательных фабриках, применяющих процесс цианирования, сгустители занимают ~ 25% общей площади предприятия.

Необходимым условием осаждения частицы в жидкости является превышение ее веса над архимедовой силой, при этом скорость осаждения будет зависеть от сопротивления среды.

Различают свободное осаждение, когда осаждающиеся частицы при движении не соприкасаются одна с другой, и стесненное или солидарное (коллективное) осаждение частиц, сопровождающееся трением между частицами и их взаимными столкновениями. Свободное осаждение имеет место лишь при очень малых концентрациях дисперсной фазы [$< 1\%$ (объемн.)]. В процессе отстаивания суспензий наблюдается постепенное увеличение концентрации диспергированных частиц по на-

¹ Электрокинетический или ζ -потенциал — это разность потенциалов в той области диффузионной части двойного электрического слоя, которая при тангенциальном движении жидкости перемещается относительно твердого тела.

правлению сверху вниз, поэтому свободное осаждение переходит постепенно в стесненное.

Постоянная скорость свободного осаждения, которую приобретает сферическая частица при уравнивании действия силы тяжести сопротивлением среды, может быть определена для наиболее распространенного случая ламинарного осаждения по закону Стокса [1]:

$$v_{св} = \frac{d^2 (\rho - \rho_0) g}{18\mu} \quad (\text{XII.1})$$

где d — диаметр частицы, м;
 ρ — плотность частицы, Н·с²/м⁴;
 ρ_0 — плотность среды, Н·с²/м⁴;
 g — укорение силы тяжести, м/с²;
 μ — динамическая вязкость среды, Па·с.

Минимальный размер частиц, осаждающихся по закону Стокса, равен $1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-5}$ см (критерий Рейнольдса $Re = 10^{-4}$). Максимальный размер частиц определяется по формуле, полученной из уравнения (XII.1) при подстановке в него значения скорости из выражения критерия Рейнольдса:

$$Re = \frac{v_{св} d \rho}{\mu} \quad (\text{XII.2})$$

При $Re = 1,85$ (предельное значение для ламинарного режима)

$$d_{\max} = \sqrt[3]{\frac{1,85 \cdot 18\mu^2}{\rho_0 g (\rho - \rho_0)}} \quad (\text{XII.3})$$

При любых режимах (турбулентном, ламинарном, переходном) процесс свободного осаждения частиц может быть описан уравнением в критериальной форме, полученным из тех же исходных положений приемами теории подобия:

$$Re = a (Ar)^n \quad (\text{XII.4})$$

где Ar — критерий Архимеда,
 a, n — экспериментально определенные коэффициенты, зависящие от величины Re .

Критерий Архимеда определяется уравнением

$$Ar = \frac{g d^3 (\rho - \rho_0) \rho_0}{\mu^2} \quad (\text{XII.5})$$

Зависимость коэффициентов n и a от критерия Рейнольдса приведена ниже:

Re	a	n
1,85	~0,055	1
1,85—500	0,162	0,715
500	1,74	0,5

После подстановки в уравнение (XII.4) выражений Re и Ar из уравнений (XII.2) и (XII.5), а также значений коэффициентов a и n , соответствующих Re , получают уравнение для скорости осаждения при заданном режиме.

Скорость осаждения частиц нешарообразной формы $v'_{св}$ меньше, чем шарообразных частиц. При расчетах уменьшение скорости учитывают с помощью коэффициента формы $\varphi < 1$, который для частиц округлой формы принимают равным 0,77, для угловатых частиц 0,66, для продолговатых частиц 0,58 и для пластинчатых 0,43. При этом в соответствующее уравнение, используемое для определения скорости осаждения частиц, следует подставлять значение диаметра эквивалентного шара (шара, имеющего тот же объем, что и данное тело нешарообразной формы):

$$v'_{св} = \varphi v_{св}. \quad (\text{XII.6})$$

Приведенные уравнения относятся только к свободному осаждению частиц. Они позволяют судить о влиянии главных физических факторов на осаждение. Скорость стесненного осаждения частиц всегда меньше скорости свободного осаждения частиц тех же размеров, так как в первом случае появляется дополнительное сопротивление, связанное с трением и соударением частиц. При стесненном осаждении сближаются скорости осаждения частиц разного размера, но различаются скорости движения частиц по высоте аппарата, осаждение замедляется одновременно с уплотнением суспензии.

Процесс осаждения частиц во времени иллюстрируется рис. 164. В зоне свободного осаждения частиц скорость их осаждения постоянна, затем по мере сгущения суспензии осаждение замедляется (зона стесненного осаждения) и далее скорость резко падает до нуля (зона уплотнения). Со временем у поверхности возникает зона осветленного раствора. В зоне уплотнения

грубодисперсных суспензий образуются плотные осадки; очень тонкие суспензии не дают осадков, как и полного осветления раствора, в них происходит лишь постепенное повышение концентрации частиц сверху вниз. Полидисперсные суспензии образуют слоистые (по крупности частиц) осадки, что используется для классификации твердых веществ по их плотности и по величине частиц.

Согласно гидродинамике, стесненное осаждение аналогично состоянию псевдооживленного слоя на верхнем пределе существования, когда скорость потока жидкости (или газа) достигает величины, превышение которой ведет к уносу кипящего слоя. При этом скорость стесненного осаждения частиц $v_{ст}$ равна скорости потока среды через взвешенный слой частиц $v_{крит\ max}$ и зависит от концентрации частиц в объеме жидкости. Поэтому для расчета $v_{ст}$ можно воспользоваться зависимостями $Re=f(Ar)$, описывающими скорость потока во взвешенном слое [1, с. 104—114]. Однако и при таком подходе не могут быть учтены многие факторы, влияющие на осаждение, поэтому в практике чаще пользуются эмпирическими формулами для определения $v_{ст}$.

При плотных пульпах ($\epsilon \leq 0,7$)

$$v_{ст} = \left(v_{св} \frac{0,123\epsilon^3}{1 - \epsilon} \right) \varphi, \quad (XII.7)$$

где $\epsilon = \frac{V - V_ч}{V}$ — доля свободного объема жидкости в суспензии;

V — объем пульпы, м³;

$V_ч$ — суммарный объем частиц, м³.

При менее плотных пульпах ($\epsilon > 0,7$)

$$v_{ст} = \left(v_{св} \epsilon^2 - 10^{-1,82(1-\epsilon)} \right) \varphi. \quad (XII.8)$$

При использовании формул (XII.7) и (XII.8) $v_{св}$ рас-

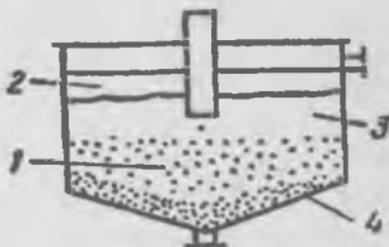


Рис. 164. Схема процесса отстаивания:

1 — зона стесненного осаждения; 2 — зона осветленного раствора; 3 — зона свободного осаждения; 4 — зона уплотнения (осадка)

считывают по уравнениям (XII.1) или (XII.4). Наиболее достоверные значения $v_{ст}$ и $v_{св}$ получают путем эксперимента [2].

§ 2. Применение коагулянтов и флокулянтов при отстаивании

Интенсификация отстаивания, а также и других процессов разделения жидкой и твердой фаз может быть достигнута добавлением к суспензии веществ, понижающих устойчивость суспензии и приводящих к образованию агрегатов, осаждение которых происходит быстрее, чем исходных частиц. Такими веществами могут быть многие соединения, относящиеся к различным химическим классам: неорганические электролиты (щелочи, кислоты, соли), поверхностно активные органические вещества, растворенные в водном растворе (высокомолекулярные спирты, кислоты, эфиры) и коллоиды (желатина, агар, сапонин); высокополимерные соединения с линейной структурой молекул, природные (крахмал, столярный клей) и синтетические полимеры типа полиакриламида.

Различают две разновидности процесса образования агрегатов частиц: коагуляцию и флокуляцию [3].

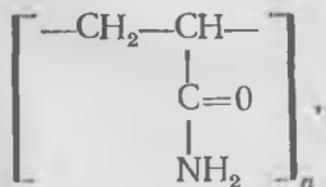
Коагуляцией называют процесс образования агрегатов частиц под влиянием добавления простых электролитов или других веществ, снижающих электрокинетический потенциал до значений, не превышающих 0,03 В. При этом вследствие утоньшения диффузной части двойного слоя уменьшается гидратная оболочка. Добавление поверхностно активных веществ, адсорбирующихся на частицах, снижает поверхностное натяжение и также приводит к гидрофобизации поверхности вследствие ориентированной адсорбции молекул полярными группами к поверхности частицы, а углеводородными (не несущими заряда) — наружу. При гидрофобизации поверхности ранее разобщенные гидратными оболочками частицы сближаются и происходит их сцепление за счет некомпенсированных на поверхности сил. Термодинамически неустойчивая дисперсная система переходит в состояние, более близкое к равновесному.

При флокуляции образование агрегатов происходит главным образом через посредство макромолекул фло-

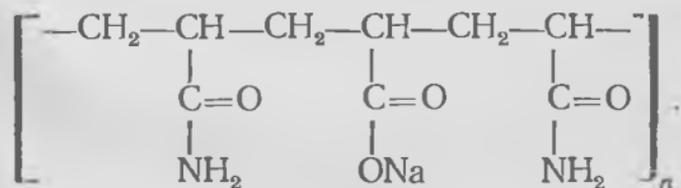
кулянтов. Связь между частицами в флокуле более прочная, чем в коагуляте. В отличие от коагуляции образование флокул может происходить при более высоких значениях электрокинетического потенциала, а иногда даже при его повышении в процессе флокуляции. Если при коагуляции главными силами являются слабые ван-дер-ваальсовы, то флокуляция происходит как в результате электростатического взаимодействия частиц и флокулянтов, так и образования водородных и химических связей между ними. Следует заметить, что в литературе нередко оба термина (коагуляция и флокуляция) применяют как синонимы.

В отечественной промышленности из природных высокополимерных флокулянтов широко используются крахмал и столярный клей, а в последние годы получили распространение синтетические полиакриламидные и некоторые другие флокулянты.

Полиакриламид (ПАА) имеет формулу



где n равно десяткам тысяч. Наиболее эффективен частично гидролизованный ПАА, являющийся катионо-анионным полиэлектролитом с большой молекулярной массой 10^5 — 10^6 и хорошо растворимый в воде. Его получают щелочной обработкой ПАА, при которой образуется продукт, отвечающий формуле



Молекула такого ПАА в водном растворе, отделяя в результате диссоциации ион натрия, образует анионные группы —COO^- ; в свою очередь амидная группа CONH_2 способна в некоторой степени присоединять ион водорода, образуя при этом катионную группу амидиния —CONH_3^+ . Длина цепочки одной молекулы ПАА достига-

ет нескольких микронов. Такая молекула может адсорбироваться на активных участках нескольких твердых частиц, связывая их в флокулу.

Следует отметить, что процесс отстаивания сфлокулированных пульп отличается от рассмотренного ранее. Отстаивание происходит без сегрегации тонких и крупных частиц. Крупные частицы присоединяются к флокулам из тонких частиц и осаждаются с постоянной скоростью вплоть до зоны уплотнения, где скорость резко падает. Материал в осадке также не сегрегируется.

В гидрометаллургических суспензиях процессы коагуляции неорганическими электролитами имеют место непосредственно при получении суспензии, так как они содержат достаточно концентрированные растворы щелочей, кислот или солей (например, при осаждении мало-растворимых сульфидов или гидроокисей металлов). Процессы флокуляции протекают при специальном добавлении флокулянтов.

На урановых предприятиях при сгущении продуктов выщелачивания руд добавление ПАА и некоторых природных флокулянтов (картофельного крахмала, пшеничной муки) в количествах от 4 до 40 г/т твердого увеличило скорость отстаивания в 10—30 раз, а при расходе флокулянтов 30—200 г/т твердого скорость фильтрации пульп возросла в 50—100 раз.

В цинковом производстве применение ПАА при сгущении пульп сернокислотного выщелачивания огарка увеличило производительность сгустителей вдвое при расходах ПАА 50 г/т твердого [3].

§ 3. Аппараты для отстаивания и принципы их расчета

В промышленности отстаивание производят в аппаратах, называемых отстойниками или сгустителями. Периодически действующие отстойники представляют собой емкости или бассейны без перемешивающих устройств с нижней выгрузкой сгущенной пульпы или осадка и боковым сливом осветленного раствора через сифон или по сливным трубам, расположенным на нескольких уровнях по высоте аппарата.

Большее распространение имеют аппараты непрерывного действия, одноярусные и многоярусные. Одноярус-

ный отстойник представляет собой широкий вертикальный цилиндрический резервуар с коническим дном, центральной гребковой мешалкой и внутренним кольцевым желобом вдоль верхнего края цилиндра. Исходная суспензия подается непрерывно через трубу в центре резервуара, осветленный раствор переливается в кольцевой желоб и удаляется через верхний штуцер. Оседающий на дно материал при вращении мешалки передвигается гребками к разгрузочному отверстию и удаляется с помощью шнека или шламового насоса. Мешалка вращается столь медленно (0,015—0,5 об/мин), что не нарушает процесса осаждения.

Расчет отстойников производится по скорости осаждения самых мелких частиц, а для сфлокурированной суспензии по установленной экспериментально скорости осаждения флокул. При этом отстойник принимают за аппарат идеального вытеснения.

Продолжительность пребывания элемента потока в отстойнике должна быть равна или больше времени осаждения частиц. Средняя продолжительность пребывания суспензии в отстойнике

$$\tau_{\text{ср}} = \frac{Fh}{\omega}, \quad (\text{XII.9})$$

где F — площадь поперечного сечения отстойника, м²;
 ω — часовая производительность по пульпе, м³/ч;
 h — рабочая высота (зон осаждения), м.

С другой стороны, продолжительность осаждения равна

$$\tau = \frac{h}{v_{\text{ст}}}. \quad (\text{XII.10})$$

Приравнявая (XII.9) и (XII.10), при заданной производительности отстойника по пульпе получаем необходимую площадь поперечного сечения отстойника

$$F = \frac{\omega}{v_{\text{ст}}}. \quad (\text{XII.11})$$

Для отстойника заданных размеров производительность по пульпе определится из соотношения

$$\omega = Fv_{\text{ст}}. \quad (\text{XII.12})$$

Общая высота отстойника определяется суммированием размеров зон осаждения (свободного и стесненного), зоны осветленного раствора, зоны уплотнения; размеры последних чаще выбираются по практическим соображениям [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. Изд. 8-е. М., «Химия», 1971. 784 с. с ил.
2. Романков П. Г., Курочкина М. И. Гидрохимические процессы химической технологии. Л., «Химия», 1974. 288 с. с ил.
3. Кузькин С. Ф., Небера В. П. Синтетические флокулянты в процессах обезвоживания. М., Госгортехиздат, 1963. 244 с. с ил.
4. Плаксин И. Н., Юханов Д. М. Гидрометаллургия. М., Металлургия, 1949. 732 с. с ил.

Глава XIII ФИЛЬТРОВАНИЕ

§ 1. Классификация процессов фильтрации и типы аппаратов

Из всех процессов разделения твердой и жидкой фаз фильтрация наиболее широко применяется в гидрометаллургии. Ею используют как для отделения твердой фазы от раствора в плотных пульпах, так и для осветления растворов, содержащих незначительное количество твердых частиц; кроме того, методом фильтрации проводят сгущение пульп малой плотности, удаляя из них часть жидкой фазы.

Любой фильтрующий аппарат является сосудом, разделенным на две части фильтровальной перегородкой. В качестве перегородки могут быть использованы различные материалы: ткани, пористые керамические материалы и металлы, металлические сетки и др. Перегородки, как и сосуд, могут иметь разную форму. В пространство с одной стороны перегородки направляется разделяемая суспензия, с другой — отводится чистый раствор. В разделенных частях сосуда создают разность давлений, под действием которой жидкость проходит через перегородку, а твердые частицы задерживаются на ее поверхности или внутри перегородки. В первом случае на перегородке постепенно нарастает слой осадка, и про-

цесс называют фильтрованием с образованием осадка. Во втором твердые частицы проникают в поры фильтровальной перегородки, при этом в зависимости от соотношения размеров частицы и поры в одну пору может проникать одна частица, полностью ее закрывая, или постепенно несколько частиц. Такой процесс называют фильтрованием с закупориванием пор.

Как правило, фильтрование с образованием осадка идет при концентрациях твердых частиц более 1—5% (объемн.). При этом над входом в поры фильтровальной перегородки быстро образуются сводики из твердых частиц (часто меньших по размеру, чем пора), пропускающих жидкую фазу и задерживающих твердые частицы. Процесс фильтрования с закупориванием пор имеет место при осветлении растворов с малым содержанием тонкодисперсных частиц твердой фазы ($< 0,1\%$ объемн.), а также в начальный период фильтрования более плотных пульп.

Процесс фильтрования с образованием осадка более желателен, чем с закупориванием пор, как имеющий большую производительность, кроме того, в этом случае значительно легче осуществляется регенерация фильтровальной перегородки.

С целью создания условий фильтрования с образованием осадка в тонкодисперсные суспензии с малым содержанием твердого вводят коагулянты и флокулянты, способствующие образованию более крупных агрегатов частиц, или специальные инертные вещества (диатомит, целлюлозу и др.), увеличивающие содержание твердой фазы. Иногда перед фильтрованием основной суспензии на поверхность фильтровальной перегородки наносят слой осадка вспомогательного инертного вещества путем предварительной фильтрации его суспензии.

Разность давлений по обе стороны фильтровальной перегородки может быть обеспечена:

1) вакуумированием объема за перегородкой, при этом максимальная разность давлений не превышает 0,9 ат;

2) созданием давления сжатого воздуха (до 5—10 атм) над перегородкой;

3) созданием гидростатического давления суспензии (до 0,5 ат);

4) подачей суспензии на фильтр центробежным или поршневым насосами, развивающими давление до 5 ат и более.

В гидрометаллургии чаще используют первые два способа.

Образующиеся в процессе фильтрования осадки разделяются на несжимаемые и сжимаемые. Несжимаемыми называют осадки, пористость которых и гидравлическое сопротивление не меняются при увеличении разности давлений. Пористость сжимаемых осадков уменьшается с увеличением разности давлений и соответственно возрастает их гидравлическое сопротивление потоку жидкости. Практически несжимаемыми являются осадки, состоящие из частиц неорганических веществ размером более 100 мкм, например осадки, получаемые при кристаллизации соды, поташа. К сильносжимаемым относятся осадки гидратов окисей металлов, например $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ и др.

Закономерности фильтрования сложны и зависят как от свойств твердой фазы, раствора, фильтровальных перегородок и конструкции фильтра, так и от условий фильтрования. Так, при фильтровании, проводимом при постоянном давлении, создаваемым подключением фильтра к вакуум-системе или системе сжатого воздуха, с ростом толщины осадка на фильтре или закупориванием пор фильтровальной перегородки падает скорость фильтрации. При подаче суспензии на фильтр поршневым насосом фильтрование идет с постоянной скоростью практически соответствующей производительности насоса, при этом давление фильтрования возрастает до значения, предельного для данного насоса или конструкции фильтра.

Использование центробежных насосов для транспортировки суспензии на фильтр приводит к изменению в процессе фильтрования как давления, так и скорости фильтрования.

Цикл фильтрования включает ряд стадий. При фильтровании с образованием осадка такими стадиями в общем случае являются:

- 1) собственно фильтрование суспензии;
- 2) промывка осадка;
- 3) продувка осадка воздухом или паром;
- 4) удаление осадка;
- 5) регенерация фильтровальной перегородки.

По режиму работы фильтры подразделяют на периодически и непрерывно действующие. К первому типу относятся Нутч-фильтры, работающие, как правило, под вакуумом, рамные фильтрпрессы, автоматизированные фильтрпрессы с горизонтальными камерами (ФПАКи), работающие под избыточным давлением, листовые фильтры, работающие как под избыточным давлением, так и под вакуумом, патронные вакуум-фильтры — сгустители и некоторые другие. Фильтровальная перегородка периодически действующего фильтра неподвижна, и на всех ее элементах одновременно происходит один и тот же процесс (одна стадия цикла), осуществление разных стадий разделено во времени.

Периодические фильтры работают при создании разности давлений всеми перечисленными выше способами, т. е. работают как при постоянном давлении, так и при постоянной скорости или переменных давлении и скорости фильтрования.

При расчете таких фильтров определяют оптимальную продолжительность основной стадии фильтрования и вспомогательных стадий, оптимальную толщину слоя осадка, давление фильтрования.

К распространенным непрерывно действующим фильтрам относятся барабанные, дисковые и ленточные вакуум-фильтры. При работе этих фильтров фильтровальная перегородка непрерывно перемещается по замкнутому пути, при этом имеет место вся последовательность стадий цикла фильтрования, однако они разделены по месту осуществления, и в результате каждая из стадий является непрерывной. Непрерывно действующие фильтры работают при постоянной разности давлений [1].

Ниже приводится краткое описание конструкций и принципа действия нескольких распространенных на гидрометаллургических заводах типов фильтров.

Н у т ч - ф и л ь т р, работающий под вакуумом, представляет собой открытый вертикальный сосуд круглого или прямоугольного сечения с двойным дном. На верхнее ложное дно в виде решетки укладывается фильтрующая ткань. Суспензия заливается на нутч-фильтр сверху и в пространстве под ложным дном создается вакуум, в результате чего жидкая фаза (фильтрат) проходит сквозь фильтровальную перегородку и удаляется из нут-

ча, а твердая фаза в виде осадка накапливается на перегородке.

Преимущество таких фильтров — простота конструкции, возможность хорошей промывки осадка, недоста-

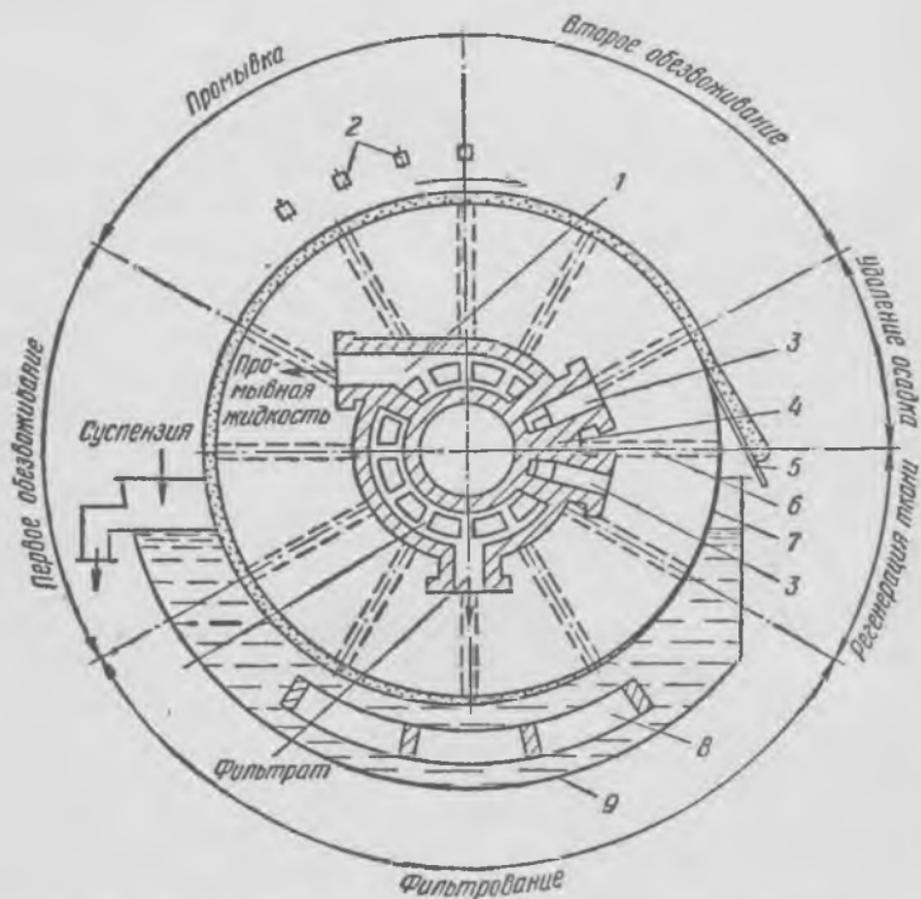


Рис. 165. Схема действия барабанного вакуум-фильтра с наружной поверхностью фильтрования:

1 — полости распределительного устройства, сообщающиеся с источником вакуума; 2 — разбрызгивающее устройство для промывной воды; 3 — полости распределительного устройства, сообщающиеся с источником сжатого воздуха; 4 — распределительное устройство; 5 — нож для съема осадка; 6 — ячейка с соединительной трубкой; 7 — барабан; 8 — качающаяся мешалка; 9 — корыто для суспензии

ток — большая площадь занимаемого ими помещения на единицу фильтрующей поверхности и необходимость ручного труда при удалении осадка.

Барабанный фильтр (рис. 165) имеет горизонтальный цилиндрический вращающийся перфорированный барабан, покрытый снаружи фильтровальной

тканью, погруженный примерно на одну треть своей поверхности в суспензию, находящуюся в корыте с мешалкой. Фильтрующая поверхность барабана разделена на ряд изолированных прямоугольных ячеек, которые при вращении барабана присоединяются в определенной последовательности трубкой к различным полостям неподвижной части распределительного устройства.

В зоне фильтрования ячейка, соприкасающаяся с суспензией, соединяется с полостью, которая сообщается с источником вакуума. Фильтрат через трубку и полость уходит в сборник, а на поверхности ячейки образуется осадок. В зоне первого обезвоживания поверхность осадка соприкасается с атмосферным воздухом, а ячейка продолжает быть соединена с той же полостью. Производится продувка осадка воздухом, вытесняющим из пор осадка фильтрат. В зоне промывки на осадок из разбрызгивающих устройств подается промывная жидкость, а ячейка соединяется трубкой с полостью, связанной через сборник промывных растворов с источником вакуума. В зоне второго обезвоживания промытый осадок соприкасается с атмосферным воздухом, ячейка остается соединенной с той же полостью, поэтому промывная жидкость вытесняется из пор осадка и уходит в сборник промывных растворов. В зоне удаления осадка ячейка соединяется с полостью, сообщаемой с источником сжатого воздуха, под действием которого осадок отделяется от ткани и далее снимается ножом. В зоне регенерации ткань продувается сжатым воздухом из полости.

Барабанный вакуум-фильтр успешно применяется для фильтрования пульп с высоким содержанием твердых частиц, образующих осадки с достаточно хорошей проницаемостью и стабильностью свойств. Барабанный фильтр удобен в обслуживании, обеспечивает достаточно хорошую промывку. Применяемые в гидрометаллургии барабанные фильтры имеют поверхность фильтрования от 5 до 40 м², толщина слоя осадка в зависимости от его свойств составляет 5—40 мм, влажность отфильтрованного осадка колеблется в пределах от 10% (для крупнокристаллических осадков) до 30% и более.

Отношение поверхности фильтрования к площади, занимаемой фильтром, больше, чем для нутч-фильтров, однако значительно ниже, чем для дисковых, листовых фильтров или фильтрпрессов.

Рамный фильтрпресс (рис. 166) состоит из вертикально расположенных чередующихся прямоугольных рам и плит, между которыми зажата фильтрующая ткань. Каждые две соседние плиты с заключенной между ними рамой образуют самостоятельно работающую фильтровальную камеру. В верхней части рам и плит имеются совпадающие по оси отверстия, которые образуют общие каналы для подачи фильтруемой суспензии

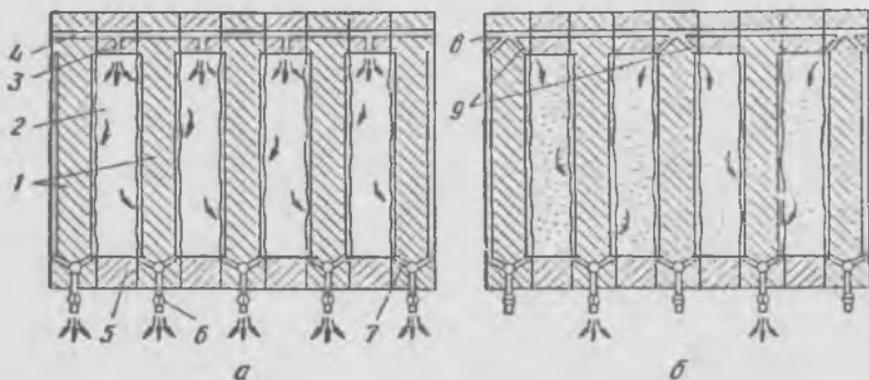


Рис. 166. Схема работы рамного фильтрпресса:

а — стадия фильтрации; *б* — стадия промывки; 1 — плиты; 2 — камеры; 3 — каналы в рамах для подачи суспензии; 4 — центральный канал; 5 — рамы; 6 — краны для удаления фильтрата; 7 — нижние сборные каналы фильтрата и промывных вод; 8 — боковой канал для промывочной жидкости; 9 — каналы в плитах для подачи промывочной жидкости

и промывочной жидкости в камеры. Суспензия нагнетается в центральный канал и из него через отводные каналы в верхних стенках рам поступает в камеру. Жидкость проходит через фильтрующие салфетки, стекает по канавкам в плиты в нижние сборные каналы и через краник удаляется наружу, осадок же остается на фильтрующей перегородке внутри камеры, постепенно ее заполняя. После заполнения камер, которое фиксируется по прекращению стекания фильтрата, проводится промывка. Промывочная вода поступает по верхнему каналу и через отверстия в каждую камеру с обратной стороны фильтрующей перегородки, проходит через весь слой осадка в камере и собирается в нижнем канале соседней плиты. По окончании промывки через фильтрпресс продувают сжатый воздух, после чего выгружают осадок.

Величина фильтрующей поверхности рамных фильтрпрессов может достигать 100 м², давление подаваемой

пульпы 10 атм. Обычно фильтрпресс работает при постоянной скорости фильтрования и постепенно возрастающем давлении перед фильтром. Когда при максимальном давлении перед фильтром скорость фильтрования существенно снизится из-за заполнения камер осадком, процесс прекращают.

Рамные фильтрпрессы имеют преимущества перед другими фильтрами при фильтровании суспензий с малым содержанием твердых тонкодисперсных частиц (шламов, гидратных осадков). К достоинствам их относится большая поверхность фильтрования на единицу занимаемой площади.

Автоматизированный фильтрпресс с горизонтальными камерами ФПАКМ, подробно описанный в литературе [1, 2], характеризуется рядом достоинств фильтрпрессов и при этом не требует затрат ручного труда.

Патронный фильтр-сгуститель представляет собой открытый вертикальный цилиндрический резервуар, в который погружены металлические патроны с перфорированной боковой поверхностью, покрытой фильтрующей тканью. Патроны соединены трубопроводами с распределительной головкой, с помощью которой производится их подключение к вакуумной системе или линии сжатого воздуха. При создании вакуума внутри патронов происходит фильтрование, раствор отсасывается в сборник, а на поверхности патронов отлагается осадок, при подключении сжатого воздуха осадок отдувается с поверхности, падает на дно аппарата, перемещается гребками или шнеком и выгружается через донный патрубок в виде сгущенной пульпы. Поверхность фильтрации таких фильтров достигает 250 м².

§ 2. Количественные закономерности фильтрования

Количественно процесс фильтрования описывают кинетическими уравнениями, связывающими скорость фильтрования с параметрами процесса и свойствами твердых частиц, жидкой фазы и фильтровальной перегородки.

Практическое использование кинетических уравнений требует экспериментального определения ряда величин, называемых постоянными фильтрования, таких как

удельное сопротивление осадка и фильтровальной перегородки, отношение объема осадка к объему фильтрата, начальная скорость фильтрования.

Вид расчетных формул для скорости фильтрования зависит прежде всего от типа фильтрования [1, 3].

Фильтрование с образованием осадка

Скорость фильтрования можно выразить уравнением

$$v = \frac{dV}{sd\tau} = \frac{\Delta p}{(R_{\text{осад}} + R_{\text{ф.п}})\mu}, \quad (\text{XIII.1})$$

где V — объем фильтрата, м^3 ;

s — поверхность фильтрования, м^2 ;

τ — продолжительность фильтрования, с;

Δp — разность давлений по обе стороны фильтровальной перегородки с осадком, Па;

$R_{\text{осад}}$ — сопротивление слоя осадка, м^{-1} ;

$R_{\text{ф.п}}$ — сопротивление фильтровальной перегородки, м^{-1} ;

μ — динамическая вязкость жидкой фазы суспензии, Па·с.

Для случая фильтрования с образованием осадка сопротивление фильтровальной перегородки в процессе фильтрования считают постоянным. Практически вначале имеет место некоторое увеличение $R_{\text{ф.п}}$ вследствие проникновения в поры небольшого количества тонких частиц, однако далее оно остается постоянным. Сопротивление осадка возрастает от нуля до максимального значения по мере увеличения толщины слоя.

В процессе фильтрования объем осадка на фильтре $V_{\text{осад}}$ пропорционален объему фильтрата и зависит от толщины слоя осадка;

$$V_{\text{осад}} = x_{\text{об}} V = hs, \quad (\text{XIII.2})$$

где $x_{\text{об}}$ — отношение объемов осадка и фильтрата;

h — высота слоя осадка, м.

Из равенства (XIII.2) следует:

$$h = x_{\text{об}} \frac{V}{s}. \quad (\text{XIII.3})$$

Тогда сопротивление слоя осадка можно представить выражением

$$R_{\text{осад}} = r_{\text{об}} h = r_{\text{об}} x_{\text{об}} \frac{V}{s}, \quad (\text{XIII.4})$$

где $r_{\text{об}}$ — удельное объемное сопротивление осадка, $(\text{м}^2)^{-1}$, оказываемое потоку фильтрата равномерным слоем осадка толщиной 1 м.

Подставив (XIII.4) в (XIII.1), получаем основное уравнение скорости фильтрования с образованием осадка:

$$\frac{dV}{sd\tau} = \frac{\Delta p}{\mu \left(r_{\text{об}} x_{\text{об}} \frac{V}{s} + R_{\text{ф.п}} \right)}. \quad (\text{XIII.5})$$

В случае несжимаемого осадка и перегородки величины $r_{\text{об}}$, $x_{\text{об}}$, $R_{\text{ф.п}}$ постоянны, в противном случае они зависят от Δp . Однако для наиболее распространенного в гидрометаллургии случая фильтрования при постоянном давлении эти величины будут постоянными даже и при образовании сжимаемых осадков и использовании сжимаемых перегородок.

Интегрированием уравнения (XIII.5) получим выражения, по которым при известных постоянных фильтрования можно рассчитать продолжительность фильтрования для получения заданного объема фильтрата или время достижения предельно допустимого давления и соответственно объем отфильтрованного раствора и количество осадка.

При постоянных Δp , $R_{\text{ф.п}}$, μ , s , $x_{\text{об}}$, т. е. при фильтровании суспензии постоянного состава со стабильными свойствами при постоянном давлении на данном фильтре, интегрируя уравнение (XIII.5) в пределах от 0 до V и от 0 до τ , получим уравнение фильтрования при постоянной разности давлений:

$$V^2 + 2 \frac{R_{\text{ф.п}} s}{r_{\text{об}} x_{\text{об}}} V = 2 \frac{\Delta p s^2}{\mu r_{\text{об}} x_{\text{об}}} \tau. \quad (\text{XIII.6})$$

Уравнение (XIII.6) применимо как к несжимаемым, так и к сжимаемым осадкам. В обоих случаях с увеличением продолжительности скорость фильтрования падает.

При фильтровании с постоянной скоростью $v = \frac{dV}{sdt} = \text{const}$, и уравнение (XIII.5) упрощается:

$$\Delta p = \mu r_{об} x_{об} v^2 \tau + \mu R_{ф.п} v. \quad (\text{XIII.7})$$

Из выражения (XIII.7) следует, что при $v = \text{const}$ по мере фильтрования возрастает разность давлений. Продолжительность фильтрования ограничивается давлением, предельным для источника давления или конструкции фильтра. Уравнение (XIII.7) применимо для несжимаемых осадков. В противном случае следует учесть зависимость $r_{об}$ и $x_{об}$ от Δp . Для зависимости $r_{об}$ от Δp предложены эмпирические уравнения [1]:

$$r_{об} = r'_{об} (\Delta p)^{s'} \quad (\text{XIII.8})$$

или

$$r_{об} = r''_{об} + \alpha (\Delta p)^{s''}, \quad (\text{XIII.9})$$

где $\alpha, r'_{об}, s', r''_{об}, s''$ — постоянные, определяемые опытным путем.

Для величины $x_{об}$ пользуются средним значением, рассчитанным по величинам $x_{об}$ для начального и конечного значения Δp .

При промывке осадка на фильтре, когда его количество (толщина слоя) постоянно, может иметь место фильтрование при постоянных разности давлений и скорости фильтрации.

В этом случае уравнение (XIII.5) преобразуется в выражение, пригодное для несжимаемых и сжимаемых осадков:

$$V = \frac{\Delta p s}{\mu (r_{об} h + R_{ф.п})} \tau. \quad (\text{XIII.10})$$

При переменных величинах Δp и v пользуются уравнением (XIII.6), в котором величину Δp заменяют величиной эквивалентной разности давлений $\Delta p_{эkv}$:

$$\Delta p_{эkv} = \frac{\int_0^{\tau} \Delta p_{(t)} dt}{\tau}, \quad (\text{XIII.11})$$

где $\Delta p(\tau) = f(\tau)$ — переменная величина, которая должна быть известна из эксперимента.

При неизвестной функции $\Delta p(\tau)$ для приближенного расчета пользуются средним значением

$$\Delta p_{\text{ср}} = \frac{\Delta p_{\text{н}} + \Delta p_{\text{к}}}{2}, \quad (\text{XIII.12})$$

где $\Delta p_{\text{н}}$ — разность давлений в начале фильтрования;
 $\Delta p_{\text{к}}$ — разность давлений в конце фильтрования.

Определение постоянных фильтрования с образованием осадка

Как указывалось ранее, постоянными фильтрования называют отношение объема осадка к объему фильтрата $x_{\text{об}}$, удельное объемное сопротивление осадка $r_{\text{об}}$, сопротивление фильтровальной перегородки $R_{\text{ф.п}}$. Их определяют экспериментально, так как методы расчета ненадежны.

В качестве примера рассмотрим определение постоянных фильтрования в основном рабочем уравнении (XIII.6), описывающем фильтрование при постоянном давлении.

Умножим обе части уравнения на $\frac{\mu r_{\text{об}} x_{\text{об}}}{\Delta p s^2 2V}$ и обозначим

$$\frac{\mu r_{\text{об}} x_{\text{об}}}{2\Delta p s^2} = M; \quad (\text{XIII.13})$$

$$\frac{R_{\text{ф.п}} \mu}{\Delta p s} = N. \quad (\text{XIII.14})$$

Подставив M и N в уравнение (XIII.6), получим уравнение прямой линии:

$$\frac{\tau}{V} = MV + N, \quad (\text{XIII.15})$$

наклоненной к оси абсцисс V под углом α , тангенс которого равен M , и отсекающей на оси ординат $\frac{\tau}{V}$ отрезок N (рис. 167).

Для построения этой прямой проводят не менее трех измерений объема фильтрата V за разное время τ и стро-

ят ее по точкам в координатах $\frac{\tau}{V}—V$. Из полученных по графику значений M и N по выражениям (XIII.13) и (XIII.14) вычисляют $r_{об}$ и $R_{ф.п.}$ Величину $x_{об}$ рассчитывают, непосредственно измеряя объем фильтрата и объем осадка.

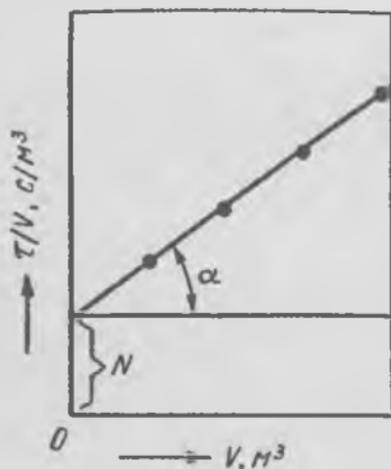


Рис. 167. Рабочий график для определения постоянных фильтрации в уравнении (21)

Фильтрация с закупориванием пор фильтровальной перегородки

Как и в случае фильтрации с образованием осадка, скорость фильтрации с закупориванием пор фильтровальной перегородки прямо пропорциональна разности давлений по обеим сторонам перегородки и обратно пропорциональна сопротивлению последней, возрастающему со временем. Для количественной оценки сопротив-

тивления фильтровальной перегородки считают, что она состоит из множества капилляров, длина которых равна толщине перегородки, а количество и диаметр в процессе фильтрации меняются. При этом закон их изменения определяется тем, идет ли фильтрация с полным закупориванием каждой поры одной твердой частицей или имеет место фильтрация с постепенным закупориванием каждой поры многими твердыми частицами.

По уравнению Паузейля — Гагена, объемная скорость v^* , м³/с, ламинарного течения вязкой жидкости через трубу (капилляр) равна

$$v^* = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8 \mu l} \quad (XIII.16)$$

где r — радиус трубы (капилляра), м;
 μ — динамическая вязкость жидкости, Па·с;
 l — длина трубы (капилляра), м;
 Δp — перепад давлений по концам трубы, Па.

В случае фильтрации по режиму полного закупоривания пор скорость фильтрации на единицу поверх-

ности фильтровальной перегородки будет пропорциональна числу капилляров, оставшихся свободными к данному времени, и может быть выражена уравнением

$$v = \frac{\pi r_k^4 \Delta p}{8 \mu l_k} (N_k - nq), \quad (\text{XIII.17})$$

где r_k — радиус поры перегородки, м;
 l_k — длина капиллярной поры, принимаемая равной толщине фильтровальной перегородки, м;
 N_k — число пор на 1 м^2 перегородки;
 n — число частиц в 1 м^3 фильтруемой суспензии;
 q — объем фильтрата, прошедшего через 1 м^2 фильтровальной перегородки, м^3 ;
 nq — число закупоренных пор на 1 м^2 перегородки.

В начальный период максимальная скорость фильтрования составит

$$v_n = \frac{\pi r_k^4 \Delta p}{8 \mu l_k} N_k. \quad (\text{XIII.18})$$

Подставив выражение (XIII.18) в уравнение (XIII.17), получим линейную зависимость скорости фильтрования при полном закупоривании пор от объема фильтрата на 1 м^2 фильтрующей поверхности:

$$v = v_n - Kq, \quad (\text{XIII.19})$$

где $K = \frac{\pi r_k^4 \Delta p n}{8 \mu l_k}$.

Соответствие экспериментальных данных линейной зависимости скорости фильтрования от объема фильтрата является свидетельством протекания процесса фильтрования в режиме с полным закупориванием пор. Постоянные фильтрования v_n и K могут быть определены экспериментально, подобно ранее рассмотренному.

В случае фильтрования с постепенным закупориванием пор фильтровальной перегородки твердые частицы, проникая в поры перегородки, отлагаются на стенках, уменьшая со временем диаметр поры вплоть до полного ее закрытия. Обозначив отношение объема осадка в порах к объему полученного фильтрата через $x_{об}$, можно

связать изменение радиуса поры dr с объемом полученного за это время фильтрата dq (на единицу площади фильтровальной перегородки) выражением

$$x_{об} dq = -N_k 2\pi r l_k dr, \quad (\text{XIII.20})$$

где q — количество фильтрата на 1 м^2 фильтровальной перегородки к времени τ , $\text{м}^3/\text{м}^2$.

Знак «минус» означает, что с увеличением q радиус поры уменьшается. Интегрируя уравнение (XIII.20) в пределах от 0 до q и от r_k до r , получим

$$q = \frac{N_k \pi l_k}{x_{об}} (r_k^2 - r^2). \quad (\text{XIII.21})$$

Аналогично уравнению (XIII.18) для начальной скорости скорость фильтрования в любой момент времени можно выразить уравнением

$$v = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8\mu l_k} N_k, \quad (\text{XIII.22})$$

где r — радиус поры в данный момент, м.

Подставив в уравнение (XIII.21) выражения r_k и r из уравнений (XIII.18) и (XIII.22) и проведя преобразования, получим зависимость скорости фильтрования при постепенном закупоривании пор от начальной скорости фильтрования и количества полученного фильтрата при постоянном давлении:

$$v = v_n \left(1 - \frac{1}{2} Kq\right)^2, \quad (\text{XIII.23})$$

где $K = \frac{2x_{об}}{\frac{1}{(v_n)^2} \pi l_k} \cdot \left(\frac{\pi \Delta p}{N_k 8\mu l_k}\right)$.

Уравнение (XIII.23) неудобно для практического использования, подстановкой мгновенного значения скорости $v = \frac{dq}{d\tau}$ и интегрированием полученного при этом уравнения в пределах от 0 до q и от 0 до τ после преобразований получим более простое выражение, описывающее процесс фильтрования с постепенным закупориванием пор фильтровальной перегородки:

$$\frac{\tau}{q} = \frac{1}{v_H} + \frac{K}{2} \tau. \quad (\text{XIII.24})$$

Уравнение (XIII.24) используют для выявления режима фильтрования, экспериментального определения постоянных фильтрования K и v_H и для расчета времени фильтрования, обеспечивающего получение заданного объема фильтрата q (на единицу фильтрующей поверхности). Следует заметить, что величина K является постоянной только при фильтровании с постоянной разностью давлений; в противном случае зависимость существенно усложняется.

При фильтровании в промежуточном режиме, когда сочетаются процессы закупоривания одной поры одной частицей и постепенного закупоривания пор многими частицами, что часто имеет место на практике, зависимость скорости фильтрования от времени может быть описана выражением, выведенным аналогично уравнениям (XIII.19) и (XIII.24):

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_H} + K_{\Sigma} \tau, \quad (\text{XIII.25})$$

где K_{Σ} — константа при $\Delta p = \text{const}$.

Сопоставление закономерностей фильтрования для различных типов и режимов фильтрования

Уравнения (XIII.15), (XIII.19), (XIII.24) и (XIII.25) для разных типов процессов фильтрования при постоянном давлении выражают линейную зависимость между различными переменными, которые могут быть измерены в реальном процессе. Координаты линейной зависимости для различных типов фильтрования приведены ниже:

С полным закупориванием пор (XIII.19)	$q - v$
С постепенным закупориванием пор (XIII.24)	$\tau - \frac{\tau}{q}$
Промежуточный (XIII.25)	$\tau - \frac{1}{v}$
С образованием осадка (XIII.15)	$V - \frac{\tau}{V}$

Для определения типа исследуемого процесса фильтрования находят, в каком из четырех случаев экспериментальные данные дают линейную зависимость, и по ней определяют постоянные фильтрования.

В заключение можно отметить, что фильтрование с полным закупориванием пор и с образованием осадка на фильтровальной перегородке являются предельными случаями в ряду возможных видов фильтрования, причем фильтрование в первом из них наиболее затруднено, а в последнем имеются наиболее благоприятные условия фильтрования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жужиков В. А. Фильтрование. Теория и практика разделения суспензий. Изд. 3-е. М., «Химия», 1971. 440 с. с ил.
2. Романков П. Г., Курочкина М. И. Гидрохимические процессы химической технологии. Л., «Химия», 1974. 288 с. с ил.
3. Циборовский Я. Основы процессов химической технологии. Пер. с польск. Л., «Химия», 1967. 720 с. с ил.

Глава XIV **ПРОМЫВКА ОСАДКОВ И ПУЛЬП**

Полученные при фильтровании кеки (осадки) и сгущенные пульпы отстойников содержат от 5 до 50% (а иногда и более) влаги в виде растворов, входящих в исходную суспензию. Промывка представляет собой процесс выделения растворенных веществ из влаги осадков и пульп замещением маточного раствора промывным раствором, в частности чистой водой, и служит средством повышения извлечения ценных металлов в растворы из твердой фазы или повышения чистоты твердого продукта.

Существуют два способа промывки: промывка разбавлением маточного раствора промывной жидкостью и промывка вытеснением маточного раствора промывной жидкостью.

Первый способ, называемый часто декантационной промывкой, заключается в репульпации осадка или сгущенной пульпы в объеме промывной жидкости и повтор-

ном отстаивании со сливом осветленного раствора или повторной фильтрации. Второй способ состоит в подаче промывной жидкости непосредственно на фильтр. При этом возможны варианты промывки, различающиеся по характеру потока промывного раствора в капиллярах осадка. В варианте, осуществляемом на фильтрах непрерывного действия, промывная жидкость подается на поверхность осадка разбрызгиванием, тогда при движении ее в порах образуется двухфазный воздушно-жидкостный поток. При промывке осадков на периодически действующих фильтрах происходит просачивание через слой осадка однофазного потока промывной жидкости.

В последние годы получил применение способ промывки, в котором одновременно происходит разбавление и вытеснение маточного раствора промывной жидкостью. Он осуществляется в непрерывнодействующих колонных аппаратах с кипящим слоем промываемых твердых частиц; при этом промывная жидкость подается снизу вверх со скоростями, обеспечивающими состояние кипящего слоя [1].

Промывка вытеснением, проводимая на фильтрах, является наименее эффективным способом (нет полноты отмывки осадка), однако она не требует дополнительного оборудования, проста в осуществлении и поэтому широко используется.

При промывке на фильтрах периодического действия зависимость степени отмывки осадка $G_{п.р}/G_{м.р}$ (где $G_{п.р}$ — масса вымываемого вещества в промывном растворе, $G_{м.р}$ — масса вещества в маточном растворе, заключенном первоначально в порах осадка) от количества промывной воды $V_{п.р}/V_{м.р}$ (где $V_{п.р}$ — объем промывного раствора, $V_{м.р}$ — объем маточного раствора в порах осадка) имеет вид, показанный на рис. 168.

Процесс подразделяют на три периода. Первый период характеризуется простым вытеснением маточного раствора из пор осадка, он заканчивается, когда на выходе из наиболее крупных капилляров слоя осадка появится промывная жидкость. Концентрация по вымываемому компоненту раствора, вытекающего с фильтра в этот период ($C_{п.р}$), постоянна и примерно равна концентрации маточного раствора $C_{м.р}$ (см. рис. 168). Второй период — переходный, характеризуется продолжением вытеснения маточного раствора из мелких капил-

ляров осадка и протеканием промывного раствора через крупные капилляры. Концентрация раствора, выходящего из фильтра, резко падает. В третий период промывки из всех капилляров осадка вытекает разбавленный промывной раствор, концентрация которого медленно снижается до нулевой. В этот период промывка идет в основном за счет диффузии растворенных веществ из пле-

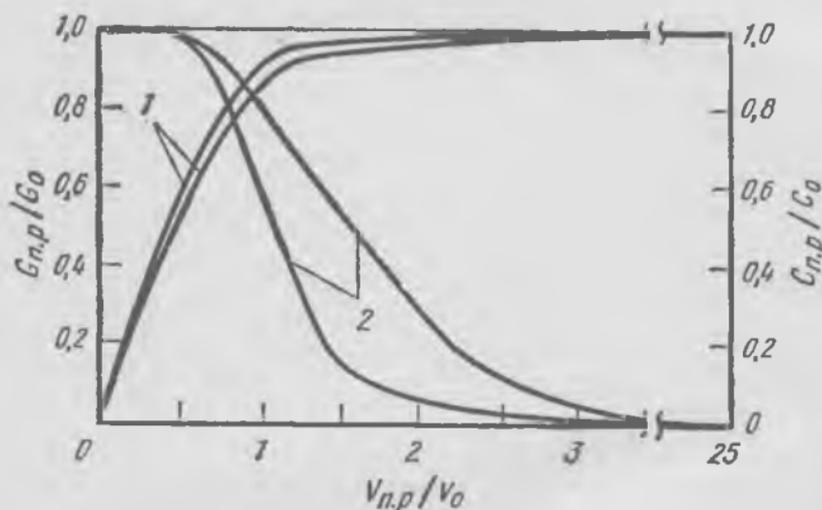


Рис. 168 Характерные кривые зависимости степени отмывки осадка и концентрации раствора от объема промывного раствора:

$$1 - \frac{G_{п.р.}}{G_0} = f\left(\frac{V_{п.р.}}{V_0}\right); \quad 2 - \frac{C_{п.р.}}{C_0} = f\left(\frac{V_{п.р.}}{V_0}\right)$$

нок, адсорбированных на поверхности твердых частиц, в объем раствора.

Границы периодов не постоянны, зависят от свойств промываемого материала, толщины и структуры осадка, скорости промывки. Переход от первого к второму периоду имеет место при пропускании примерно 0,5—0,7 объема промывного раствора на один объем маточного раствора в порах осадка, а переход от второго к третьему происходит при отношении объемов 1,3—1,5. Для полной отмывки осадка требуется более 25 объемов промывного раствора, т. е. эффективность промывки в последний период очень мала, поэтому обычно промывку заканчивают при пропускании около 3 объемов промывного раствора на один объем маточного раствора в порах осадка. Зависимость степени отмывки осадка от ко-

личества промывного раствора в первый период имеет вид

$$\frac{G_{п-р}}{G_{м-р}} = \frac{V_{п-р}}{V_{м-р}} \quad (\text{XIV.1})$$

Во второй и третий периоды эта зависимость усложняется [1, 2].

Закономерности скорости промывки на фильтрах аналогичны ранее рассмотренным для скорости фильтрования. Если вязкость промывного раствора мало отличается от вязкости маточного, то скорость промывки равна скорости фильтрования в конце процесса (при максимальной толщине осадка). Следует учесть, что для рамных фильтров путь промывной жидкости отличается от пути фильтрата, поэтому скорость промывки соответственно изменяется. Меняется скорость промывки со временем и при изменении структуры осадка, если свойства промывной жидкости существенно отличаются от свойств маточного раствора.

При промывке на фильтрах непрерывного действия, как выше указывалось, через поры осадка движется двухфазный газо-жидкостной поток; закономерности этого процесса в обобщенном виде приведены в работе [3].

Промывка по методу разбавления может осуществляться также в периодическом и непрерывном режимах. Кроме того, возможна однократная и многократная промывка. Эффективность многократной промывки при использовании одного и того же объема промывных вод всегда выше, чем однократной. При многократной периодической промывке, проводимой чаще в одном реакторе способом отстаивания суспензии и декантации, одну порцию материала промывают несколько раз порциями свежего промывного раствора. Полученные на каждой ступени промывные воды убывающей концентрации по отмываемому компоненту выводятся из промывки.

По такой же схеме производится последовательная непрерывная промывка с использованием непрерывно действующих отстойников или фильтров и репульпаторов (рис. 169, а). В этом случае свежий промывной раствор непрерывно подается в репульпаторы на все ступени промывки, с фильтра каждой ступени выводится про-

мывной раствор, а твердый материал непрерывно передвигается от первой ступени к последней.

По такой схеме получают хорошее качество отмытого твердого материала, но при этом образуется большой объем промывных растворов, из которых только небольшая доля с первой ступени промывки представлена в виде достаточно концентрированного раствора. Обычно схе-

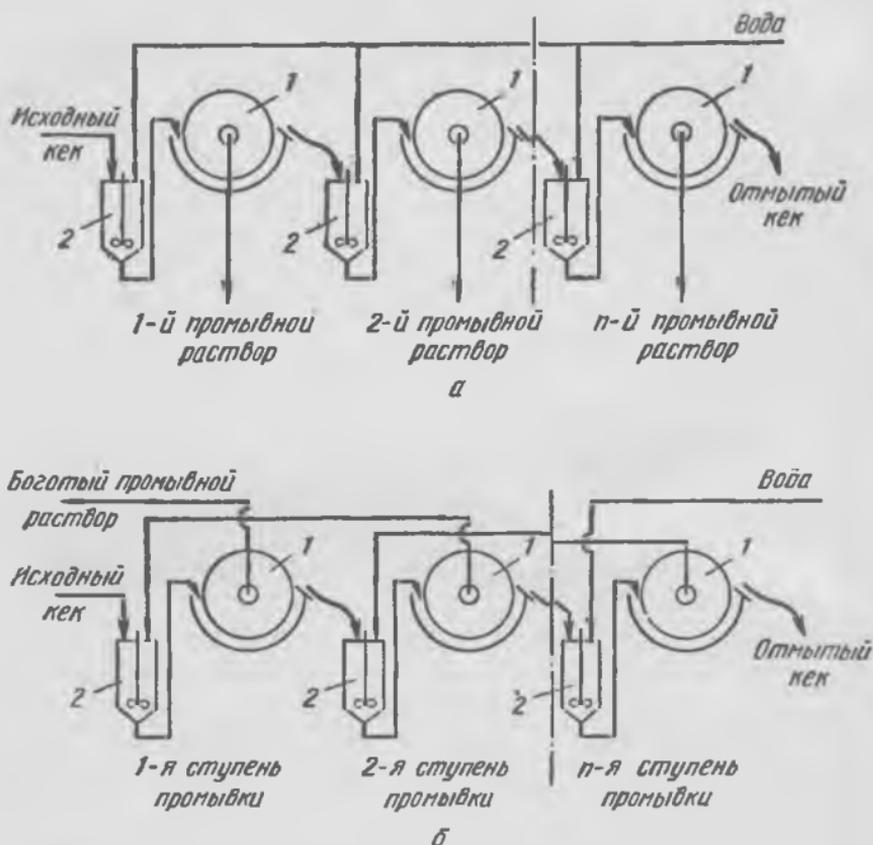


Рис. 169. Схема многоступенчатой последовательной (а) и противоточной (б) промывки:

1 — барабанные фильтры; 2 — репульсаторы

му применяют, когда главную ценность имеет твердая фаза и к ее чистоте предъявляются высокие требования.

Если цель промывки — повышение извлечения металла в растворы, которые далее перерабатываются, стоит задача сокращения их объема и соответственно повышения концентрации ценного компонента. В этом случае применяют противоточную промывку. Схема противоточ-

ной промывки кеков с использованием барабанных фильтров показана на рис. 169, б.

Принципиально схемы последовательной и противоточной промывки аналогичны рассмотренным в гл. VII схемам многократной периодической и непрерывной противоточной экстракции. Для расчетов можно пользоваться формулами, подобными (VII.61) и (VII.63): для последовательной промывки

$$C_n = C_0 \left[\frac{1}{1 + \frac{V_{п.в}}{V}} \right]^n \quad (\text{XIV.2})$$

и для противоточной промывки

$$C_n = C_0 \frac{\frac{V_{п.в}}{V} - 1}{\left(\frac{V_{п.в}}{V}\right)^{n+1} - 1}, \quad (\text{XIV.3})$$

где C_0 и C_n — концентрации отмываемого вещества в исходном и промытом продуктах;

$V_{п.в}$ и V — объемы (массы) воды, добавляемой на промывку и удерживаемой твердой фазой;

n — число ступеней промывки.

Формулы (XIV.2) и (XIV.3) справедливы для идеализированного случая промывки водой, не содержащей вымываемого вещества, при равенстве объемов воды, удерживаемых твердой фазой до и после промывки, неизменности объема и плотности суспензии на всех ступенях промывки; не учитываются объемы твердых частиц в суспензии. Различные методы практических расчетов промывки описаны в монографиях [1, 2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тюфтин Е. П. Промывка гидрометаллургических пульп. М., «Металлургия», 1970. 220 с. с ил.
2. Жужиков В. А., Фильтрование. Теория и практика разделения суспензий. Изд. 3-е. М., «Химия», 1971. 440 с. с ил.
3. Брук О. Л. — «Теоретические основы химической технологии», 1969, т. 3, № 6, с. 889—895.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автоклавные процессы:**
выделения из растворов низших окислов восстановлением водородом 439
выделения металлов из растворов восстановлением водородом 432—438
окисью углерода и сернистым газом 440—443
выщелачивания минералов алюминия 188—191
— окислов урана 198—201
окислительного выщелачивания сульфидов 204—215
разложения шеелита растворами соды 201—204
- Автоклавы, использование для выщелачивания** 164—167
- Адсорбции изотерма Ленгмюра** 381
— — **Фрейндлиха** 382
- Активирование твердых тел:**
механическое 155—160
термическое 161—162
ультразвуковое 160—161
- Активность** 33
— электролитов 34—36
- Аппараты для выщелачивания** 162—167
— — — расчет производительности 168—175
— — ионного обмена 260—266
— — отстаивания 476—478
— — промывки 494—499
— — фильтрования 481—485
— — цементации 463—464
— — экстракции 330—332
- Ассоциация ионов** 42—44
- Бактериальное выщелачивание, организация** 293
- Бактерии, механизм действия при выщелачивании** 221—223
— типы 220—221
- Валенси уравнение** 153
- Ваиадия полутораокись, осаждение восстановлением водородом из растворов** 439
- Внешняя массопередача (конвективная диффузия)** 108—117
- Внутренняя диффузия** 117—119
- Вода:**
устойчивость (диаграмма $\varphi - \text{pH}$) 78—80
физические и химические свойства 55—59
- Водород, растворимость в воде** 165
- Выщелачивание:**
лимитирующая стадия 100—101, 116—118, 133
общее уравнение удельной скорости 99
основные стадии 95
режимы 167
с участием газообразного реагента 105
— — двух или более реагентов 120—122
- Давление:**
газа над его раствором 28
пара компонентов идеально-го раствора 28
- Дефекты кристаллической решетки:**
влияние на равновесие и скорость выщелачивания 154—155
типы 154
- Диаграммы рН-потенциал** 48—80, 422
— — в системе алюминий — вода 80—85
— — — медь — вода 85—87
— — — цинк — вода 87
- Зародышеобразование:**
гетерогенное 410
гомогенные 405—410
- Золото, растворение в цианистых растворах** 176—181
- Иониты:**
выходная кривая сорбции 237, 263
— — элюирования 237, 265

- емкость обменная динамическая 235
 — — полная 235
 — — статическая 235
- закономерности внешнедиффузионной кинетики 256—257
 — гелевой кинетики 257—260
- ионитовые мембраны в электродиализе 280—284
- ионного обмена изотерма 240
 — — равновесие 237—241
- ионный обмен в колоннах 260—264
 — — из пульп 264—266
- константы ионного обмена 238
- коэффициент разделения ионов 239
 — распределения ионов 239
- мембранное равновесие 242
- мембранный потенциал 243
- ряды селективности 244—245
- факторы, обуславливающие селективность 245—255
- хроматографическое разделение латаноидов 277—279
- хроматография вытеснительная 268—269
 — элюентная 269—277
- Капустинского уравнение 51
- Каталитическое действие ионов меди 215—216
- Кинетика:
 выщелачивания изометрических частиц в случае образования твердой оболочки 153
 — частиц различной формы 152
- и механизм выщелачивания закиси меди в серной кислоте 191—194
 — — — золота, серебра и меди в цианистых растворах 176—181
 — — — меди и никеля в аммиачных растворах 181—185
- — — минералов алюминия 188—191
 — — — молибденита 210—215
 — — — окислов урана 196—201
 — — — пирита 207—210
 — — — сульфидов растворами гипохлорита натрия 216—219
 — — — трехокиси молибдена в аммиачной воде 194—197
 — — — халькозина 207—210
 — массовой кристаллизации 414—417
 — образования зародышей кристаллов 405—410
 — роста кристаллов 411—414
- реакций, протекающих на поверхности твердого вещества 127—133
- химическая, основные понятия 123—127
- экспериментальное изучение 133—147
- Кислород, растворимость в воде 165
- Комплексные соединения, константы устойчивости 357, 429, 430
- Константа равновесия:
 окислительно-восстановительных реакций 75—77, 444—446
 расчет по известным ΔH° и S° 72—74
 реакций выщелачивания, сопровождающихся образованием малорастворимого продукта 74—75
 связь с расходом реагента 69—70
 экспериментальное определение 70—72
- Коэффициенты активности 33
 — — методы определения 36—37
 — — расчет 37—42
 — — электролитов различных типов 48—49

Кристаллизация:

- изогидрическая 383
- изотермическая 383
- использование для очистки солей от примесей 417—419
- — — разделения редкоземельных элементов 422—423
- — — циркония и гафния 419—422
- расчеты по диаграммам растворимости 386
- — изотерме растворимости в тройной системе 392—393

Медь:

- закись, растворение в серной кислоте 191—194
- осаждение восстановлением из растворов водородом 433—435
- растворение в аммиачной воде 181—185
- сульфид, окислительное выщелачивание 207—210

Молибден:

- двуокись, осаждение восстановлением водородом из растворов 439
- дисульфид окисление растворами гипохлорита натрия 216—219
- окислительное выщелачивание 210—215

Никель:

- осаждение из аммиачных растворов восстановлением водородом 431—432, 435—436
- отделение от кобальта восстановлением водородом 438
- — — осаждением гидроксида 364—365

Осадки:

- несжимаемые 480
- сжимаемые 480

Осаждение:

- гидроксида 361—362, 365, 336
- основных солей 362
- сульфидов металлов 367—373

частиц 469

- скорость 471, 473
- свободное 470
- стесненное 472—473

Отстаивание:

- аппараты, принципы расчета 476—478
- применение коагулянтов 474
- флокулянтов 476

Перенапряжение водорода для металлов 463

Пересыщенные растворы: количественные характеристики 399

- способы получения 400
- устойчивость 401—403

Пиллинга — Бедвордса критерий 117

Поляризация концентрационная 448, 458—459

- химическая 448, 450
- Порядок реакции 125—126
- — экспериментальное определение 139—143, 145—146

Потенциал полуволны 466—467

- химический компонентов идеального раствора 26—27
- — — реального раствора 31—34
- электродный нормальный 445

Произведение растворимости 343—345

- — гидроксида 362—363
- — основных солей 364
- — сульфидов металлов 370

Промывка:

- вытеснением 494—495
- многоступенчатая последовательная 497—499
- проточная 497—499
- разбавлением 494, 497
- скорость 497

Равновесие химической реакции 29

Распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями 28

Растворимость:

- диаграмма в системе $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ 385
- — — $\text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 387

- зависимость от размера частиц 403—404
 изотерма в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 396
 — — — $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 396
 — — системах AX — AY — H_2O различных типов 388—399
 политерма в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 384—385
 газов в воде 165
 металлов в ртути 465
 солей, влияние гидролиза аниона 350—352
 — влияние гидролиза катиона 353—355
 — — ионной силы 345—346
 — — комплексующих лигандов 355—358
 — — pH раствора 347—350
 — связь со свойствами ионов 66—69
- Растворы 21
 — идеальные 25
 — идеальные разбавленные 30
 — концентрация 21—33
 — реальные 30
- Рост кристаллов 411—414
- Серебро, растворенное в цианистых растворах 176
- Соосаждение примесей 373—382
 — — адсорбционное 378—382
 — — изоморфное 375—378
 — — — гетерогенное распределение 377—378
 — — — гомогенное распределение 375—376
- Термодинамика:
 выщелачивания гидрагиллита 87—89
 — металлической меди 92
 — сульфидов тяжелых металлов 92—93
 — шеелита 90—92
 кристаллизации, двухкомпонентные системы соль — вода 383—387
 — трехкомпонентные системы, две соли с общим ионом — вода 387—398
- Урана двуокись, осаждение восстановлением водородом из растворов 439
 — окиси, выщелачивание из руд 198—201
- Фильтрация:
 классификация процессов 478—480
 количественные закономерности 485—494
 с закупориванием пор перегородки 490—493
 с образованием осадка 486—489
 типы аппаратов 481—485
- Химическая кинетика, основные понятия 128—127
- Цементация металлов:
 аппаратура 463—464
 диффузионная кинетика 458—462
 на амальгамах 464—468
 скорость 459—462
 термодинамика 444—448
 электрохимическая кинетика 450—458
- Экстракция жидкостная:
 анионообменная 299—302, 310—314
 диаграммы распределения и разделения 322—325
 динамические методы разделения 338—341
 катионообменная 292—298, 305—310
 кинетика
 классификация процессов 291
 коэффициент разделения 290
 — распределения 289
 методы исследования механизма 320—322
 нейтральными экстрагентами 302—305, 314—318
 общие понятия, терминология 285—287
 расчет числа ступеней 333—338
 синергетный эффект 318—320

типы аппаратов 330—332
Энергия:
активации 125
— кажущаяся и истинная
147—149
— экспериментальное опре-
деление 136—139, 146—
147
Гиббса растворения 65
гидратации ионов 59
— — расчет 59—60
— — экспериментальное

определение 60—61
кристаллической решетки 51
— — расчет 51
— — экспериментальное
определение 52—54
Энтропия:
гидратации 64—65
кристаллической решетки 54
растворения 66
Эффективная толщина диффу-
зионного слоя 112—115
Яндера уравнение 153

Абрам Наумович Зеликман
Григорий Маркович Вольдман
Людмила Васильевна Беляевская

ТЕОРИЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Редактор издательства *Г. А. Луцкая*
Художественный редактор *Г. А. Жегин*
Технический редактор *Е. Б. Вайнштейн*
Корректоры *В. Б. Левин* и *Л. М. Зинченко*
Переплет художника *К. И. Милаева*

Сдано в набор 31/І 1975 г. Подписано в печать 22/VIІ 1975 г.
Т-13328. Формат бумаги 84×108^{1/32}. Бумага типографская № 2.
Усл. печ. л. 26,46. Уч.-изд. л. 25,03. Тираж 6300 экз. Заказ № 44
Изд. № 2436 Цена 1 р. 04 к.

Издательство «Металлургия», 119034, Москва, Г-34,
2-й Обыденский пер., д. 14

Владимирская типография Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
Гор. Владимир, ул. Победы, д. 18-б.