

ПОВЕДЕНИЕ ИОНОВ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ В ОБМЕННЫХ ПРОЦЕССАХ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ

Ризаханов Р.Р., Эрдынеев Н.Б.

научный руководитель канд. хим. наук Королёва Г.А.

Сибирский федеральный университет

В гидрометаллургическом производстве гидролиз нередко является частью технологического процесса. Так, в процессах аффинажа Pt-металлов свыше 95% примесных неблагородных металлов гидролитически осаждаются в виде гидроксидов. В ряде случаев при извлечении ценных металлов протекающий гидролиз осложняет основной процесс, снижая степень извлечения.

Актуальным остаётся вопрос изучения факторов, влияющих на смещение равновесия процессов гидролиза, осложняющихся совместным присутствием солей, в частности, негидролизующихся.

Различают несколько вариантов взаимодействия соли с водой. Нами в работе изучены следующие типы гидролиза:

- соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой (гидролиз по аниону): $An^- + H_2O \rightleftharpoons (HAn)^{n+1} + OH^-$; (pH > 7)
 $K_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons KHCO_3 + KOH$;
- соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой (гидролиз по катиону): $Kat^+ + 2H_2O \rightleftharpoons KatOH + H_3O^+$ (pH < 7)
 $NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + HCl$.

Количественными характеристиками процессов гидролиза являются – степень гидролиза (α_r – отношение числа гидролизованных молекул C_r к общему числу молекул растворенной соли C : $\alpha_r = C_r/C$) и константа гидролиза (K_r – отношение числа гидролизованных молекул C_r к общему числу молекул растворенной соли C : $\alpha_r = C_r/C$).

Расчет термодинамических характеристик процессов гидролиза:

Изменение энергии Гиббса нами рассчитано по уравнению Вант-Гоффа:

$$\Delta G_T^0 = -RT \lg K_r = -19,15 T \lg K_r .$$

Для расчета изменения энтальпии процесса гидролиза необходимы значения констант гидролиза при двух температурах (T_1 и T_2):

$$\Delta H^0 = 2,3 \lg \frac{K_{r,2}}{K_{r,1}} \cdot \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1},$$

Где $K_{r,2}$ и $K_{r,1}$ – константы гидролиза, определенные при температурах T_1 и T_2 .

Расчёт изменения энтропии реакции гидролиза нами проведён по уравнению Гиббса:

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G_T^0}{T}$$

Для точного измерения pH растворов нами был использован потенциометрический метод. Он основан на определении электродвижущей силы электрохимической цепи. Она состоит из двух электродов – измерительного и электрода сравнения, погруженных в исследуемый раствор, усилителя и показывающего прибора, называемого pH-метром. В качестве измерительного электрода применяют стеклянный электрод, потенциал которого зависит от концентрации ионов H_3O^+ в изучаемом растворе.

При изучении процессов гидролиза следует учитывать гидратацию ионов в растворе. За счет донорно-акцепторного взаимодействия катион – вода в растворе

образуются аквакомплексы. Молекулы воды (донор) предоставляют неподеленную электронную пару кислорода в свободные электронные ячейки иона металла (акцептор). Число присоединенных к катиону молекул воды определяется размерами иона и его электронным строением.

При сильном поляризующем действии катиона на молекулы воды протекает гидролиз, причем усиление гидролиза происходит при уменьшении радиуса катиона и увеличении поляризующего действия иона.

Сильное поляризующее действие оказывают небольшие по размеру многозарядные ионы (Be^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}), соли которых в водных растворах в значительной степени гидролизуются. Для некоторых ионов (Be^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} , UO_2^{2+}), наряду с образованием гидроксо солей в растворе образуются полиядерные комплексы.

Экспериментальная часть

В работе были количественно изучены процессы гидролиза 0,05М растворов солей NH_4Cl и K_2CO_3 при температурах 25 и 45 °С (табл.1).

Таблица 1. Количественные характеристики процессов гидролиза 0,05М растворов солей NH_4Cl и K_2CO_3 при различных условиях

| Температура, t°, С | pH раствора соли | $[\text{H}_3\text{O}^+]$, моль/л | Степень гидролиза, α_r | Константа гидролиза, K_r |
|---|------------------|-----------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| NH_4Cl | | | | |
| 25 | 6,86 | $1,38 \cdot 10^{-7}$ | $2,76 \cdot 10^{-6}$ | $3,81 \cdot 10^{-13}$ |
| 45 | 5,14 | $7,34 \cdot 10^{-6}$ | $1,25 \cdot 10^{-4}$ | $7,81 \cdot 10^{-10}$ |
| K_2CO_3 | | | | |
| 25 | 10,35 | $4,47 \cdot 10^{-11}$ | $4,48 \cdot 10^{-3}$ | $2,24 \cdot 10^{-7}$ |
| 45 | 10,4 | $3,98 \cdot 10^{-11}$ | $2,76 \cdot 10^{-2}$ | $3,81 \cdot 10^{-5}$ |

Ионы при совместном присутствии взаимно влияют друг на друга, усиливая или ослабляя процессы гидролиза. Введение в растворы исследуемых солей NH_4Cl и K_2CO_3 сильного негидролизующегося электролита KCl различной концентрации должно влиять на состояние равновесия их гидролиза (табл.2).

Таблица 2. Количественные характеристики процессов гидролиза индивидуальных растворов солей NH_4Cl (0,05М раствор) и K_2CO_3 (0,05М раствор) и в присутствии электролита KCl

| Температура, t°, С | m(KCl), г | Молярная концентрация KCl, моль/л | pH раствора | $[\text{H}_3\text{O}^+]$, моль/л | Степень гидролиза, α_r | Константа гидролиза, K_r | Изменение энергии Гиббса, ΔG° , кДж/моль |
|--|-----------|-----------------------------------|-------------|-----------------------------------|-------------------------------|----------------------------|---|
| $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KCl}$ | | | | | | | |
| 25 | 3,73 | 0,5 | 6,12 | $7,58 \cdot 10^{-7}$ | $1,52 \cdot 10^{-5}$ | $1,16 \cdot 10^{-11}$ | 52,24 |
| 25 | 7,46 | 1,0 | 5,44 | $3,63 \cdot 10^{-6}$ | $7,26 \cdot 10^{-5}$ | $2,64 \cdot 10^{-10}$ | 54,66 |
| 25 | 11,18 | 1,5 | 5,50 | $3,16 \cdot 10^{-6}$ | $6,32 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-10}$ | 55,34 |
| $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KCl}$ | | | | | | | |
| 25 | 3,73 | 0,5 | 10,21 | $6,17 \cdot 10^{-11}$ | $3,24 \cdot 10^{-3}$ | $5,25 \cdot 10^{-7}$ | 35,83 |
| 25 | 7,46 | 1,0 | 10,16 | $6,92 \cdot 10^{-11}$ | $2,89 \cdot 10^{-3}$ | $4,18 \cdot 10^{-7}$ | 36,40 |
| 25 | 11,18 | 1,5 | 10,01 | $9,77 \cdot 10^{-11}$ | $2,05 \cdot 10^{-3}$ | $2,10 \cdot 10^{-7}$ | 38,11 |

3. Термодинамические характеристики процессов гидролиза представлены в табл.

Таблица 3. Термодинамические характеристики процессов гидролиза 0,05М растворов солей NH_4Cl и K_2CO_3

| Температура, t°, C | Константа гидролиза, K_r | Изменение энергии Гиббса, $\Delta G^\circ, кДж/моль$ | Изменение энтальпии, $\Delta H^\circ, кДж/моль$ | Изменение энтропии, $S^\circ, Дж/моль \cdot K$ |
|---------------------------|----------------------------|--|---|--|
| NH_4Cl | | | | |
| 25 | $3,81 \cdot 10^{-13}$ | 71,1 | 38,17 | -110,13 |
| 45 | $7,81 \cdot 10^{-10}$ | 54,46 | | |
| K_2CO_3 | | | | |
| 25 | $2,24 \cdot 10^{-7}$ | 37,94 | 19,77 | -23,41 |
| 45 | $3,81 \cdot 10^{-5}$ | 27,33 | | |

Из полученных данных следует, что гидролиз 0,05М раствора карбоната калия K_2CO_3 протекает в большей степени, чем в растворе хлорида аммония NH_4Cl той же концентрации $\alpha_r(K_2CO_3) / \alpha_r(NH_4Cl) = 1,62 \cdot 10^3$. Термодинамические параметры процессов, рассчитанные через значения констант гидролиза солей, свидетельствует об обратимости процесса гидролиза и его эндотермичности. Изменение энтропии процесса гидролиза раствора хлорида аммония (-110,13 Дж/моль·K) гораздо меньше величины ΔS раствора карбоната калия (-23, 41 Дж/моль·K), т.е. раствор карбоната более структурирован по сравнению с раствором хлорида аммония.

Для полярного растворителя (H_2O), молекулы которого способны к ассоциации за счет образования водородных связей, степень упорядоченности бывает весьма значительной. Введение растворимого вещества (KCl) может привести как к дополнительному структурированию растворителя (энтропия растворителя уменьшается), так и к частичному разупорядочению его структуры (энтропия растворителя возрастает). Большие по размеру ионы малого заряда (K^+, NH_4^+, Cl^-) оказывают деструктурирующее действие на растворитель.

При добавлении в раствор негидролизующегося электролита, равновесие гидролиза соли нарушается.

В случае хлорида аммония введение в раствор KCl приводит к первоначальному росту степени гидролиза, а за тем к уменьшению (рис.1).

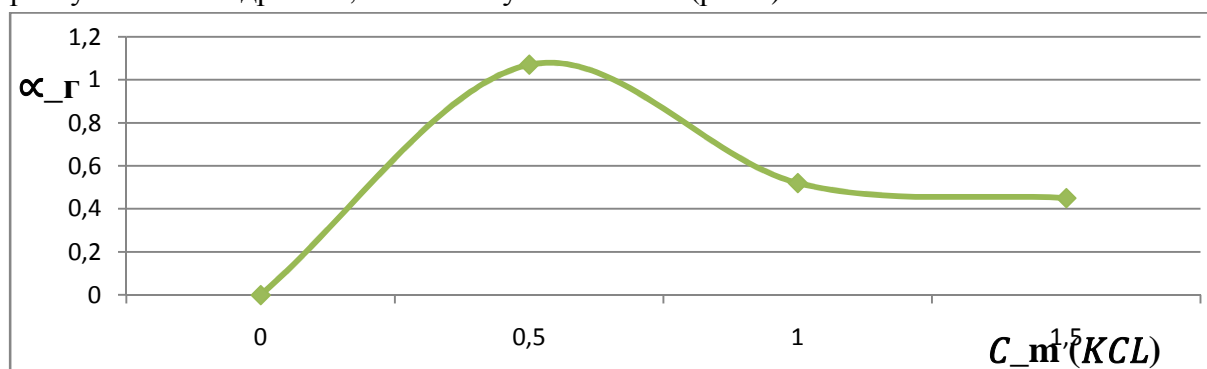


Рис.1 – График зависимости относительной степени гидролиза $\alpha_r = \alpha_r / 7,06 \cdot 10^{-5} NH_4Cl$

Увеличение степени гидролиза на начальном этапе объясняется возрастанием концентрации деструктурирующих ионов (K^+ и Cl^-). Одновременно с этим увеличивается ионная сила растворов, т.е. возрастает электростатическое взаимодействие ионов. Это тормозит протеканию процесса гидролиза.

В растворе карбоната калия, имеющем более высокие значения ионной силы по сравнению с раствором хлорида аммония, электростатические взаимодействия ионов приводит к уменьшению степени гидролиза по мере роста концентрации хлорида калия (рис.2).

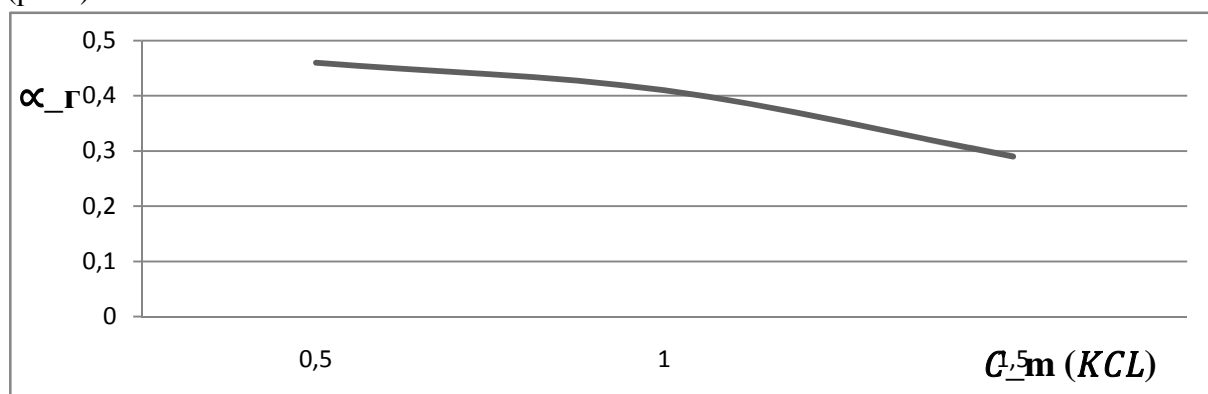


Рис.2 – График зависимости относительной степени гидролиза ($\alpha_G = \alpha_{Г} / 7,06 \cdot 10^{-5}$) K_2CO_3 от концентрации KCL.

Выводы:

1. Определены экспериментальным и расчётным путем количественные характеристики процессов гидролизом солей NH_4Cl и K_2CO_3 .
- 2) Установлено, что присутствием в растворе сильного электролита можно контролировать процессы гидролиза солей, направляя их в нужную сторону, что может быть использовано в реальном гидрометаллургическом производстве.