

ОБ ОЦЕНКЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ РАСТВОРЕНИЯ

В. В. Доливо-Добровольский

Общие принципы подбора избирательно действующих растворителей, постановки испытаний и интерпретации их результатов для технико-экономической оценки процессов выщелачивания минерального сырья давно известны и детально описаны во многих курсах гидрометаллургии. Применительно к специфическим задачам избирательности растворения при фазовом химическом анализе эти вопросы также освещены достаточно полно [1—5]. В условиях определяющего влияния термодинамических факторов, т. е. ограничения реакции достижением равновесного состояния численным показателем, характеризующим избирательность растворителя, может служить величина отношения констант равновесия

$$\varphi_a = \frac{K'_a}{K''_a}, \quad (1)$$

где K'_a и K''_a — выраженные через активности константы равновесия реакций растворения соответственно первого и второго вещества; φ_a — показатель избирательности растворения; для определенности положим $K'_a > K''_a$, т. е. $\varphi_a > 1$.

Воспользуемся известным соотношением

$$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta F_T^0}{RT}\right), \quad (2)$$

где ΔF_T^0 — изменение свободной энергии в реакции растворения; R — универсальная газовая константа; T — абсолютная температура.

Подставив полученное выражение констант равновесия в уравнение (1), получим

$$\varphi_a = \exp \left[- \frac{\Delta F_T^{0'} - \Delta F_T^{0''}}{RT} \right]. \quad (3)$$

Более удобным показателем представляется отношение не констант, а непосредственно изменений свободных энергий реакций

$$\varphi^I = \frac{\Delta F_T^{0'}}{\Delta F_T^{0''}} = \frac{\lg K_a'}{\lg K_a''}. \quad (4)$$

Полученное выражение позволяет характеризовать избирательность растворения, исходя из изменений свободной энергии сравниваемых реакций растворения. Эти показатели, однако, неудобны при весьма малых значениях $\Delta F''$, так как резко возрастает погрешность оценки, и совсем непригодны при разных знаках величин $\Delta F'$ и $\Delta F''$, когда показатель избирательности становится величиной отрицательной. Применение абсолютных численных значений этих величин не приводит к удовлетворительному решению, поскольку заведомо различная избирательность сравниваемых реакций может характеризоваться одним и тем же показателем при равных по абсолютной величине, но разных по знаку значениях $\Delta F'$ и $\Delta F''$.

Этих недостатков лишен показатель в форме разности свободных энергий сравниваемых реакций

$$\varphi^{II} = \Delta F^{II} - \Delta F', \quad (5)$$

выраженный в тех же единицах, что и свободная энергия.

Заменив ΔF их выражениями через константы равновесия, получаем

$$\varphi^{II} = RT \ln \frac{K_a'}{K_a''} \quad (6)$$

или, подставив вместо R его численную величину и переходя от натуральных логарифмов к десятичным, имеем

$$\varphi^{II} = 0,019144 T \lg \frac{K_a'}{K_a''}, \text{ кдж/г-моль}. \quad (6')$$

Преобразование этого показателя для придания ему формы безразмерной величины, например

$$\varphi^{\text{III}} = \frac{\Delta F'' - \Delta F'}{|\Delta F''| + |\Delta F'|}, \quad (7)$$

нецелесообразно: при $\Delta F'' > 0$ для разных значений $\Delta F'$ величина $\varphi^{\text{III}} = 1$, т. е. один и тот же максимальный показатель характеризует заведомо различную избирательность растворения. Аналогично построенный показатель

$$\varphi^{\text{IV}} = \frac{\Delta F'' - \Delta F'}{|\Delta F'|} \quad (8)$$

также оказывается неудобным, так как при малых значениях $\Delta F''$ и любых $\Delta F'$ величина φ^{IV} очень близка к единице.

Таким образом, абсолютная величина разности свободных энергий дает более четкое представление об избирательности процесса.

Данные табл. 1, где сопоставлены показатели избирательности взаимодействия жидкой среды с твердыми веществами в стандартных термодинамических условиях, наглядно свидетельствуют о предпочтительности оценки избирательности процесса показателями φ^{II} или φ по сравнению φ^{I} , φ^{III} и φ^{IV} .

Такие приемы оценки позволяют получить общее представление о различном действии растворителя на рассматриваемые вещества. Более ярко результаты конкретных процессов одновременного растворения характеризуются сопоставлением извлечений в раствор или степени разложения каждого получаемого объекта. На этой основе для оценки избирательности растворения можно рекомендовать много формул. Наиболее удобные из них приведены в табл. 2, где ϵ' и ϵ'' — доли извлечения в раствор или разложения соответственно первого и второго вещества; η' и η'' — доли этих веществ, оставшиеся неразложенными. Для однозначности показателей принимается такой порядок нумерации процессов, при котором $\epsilon' > \epsilon''$. Недостатком показателей χ (отношение извлечений в раствор ϵ' к ϵ'') и χ' (среднее геометрическое относительных извлечений — первого вещества в раствор ϵ'/ϵ'' , второго — в осадок η''/η' — аналогичное «индексу селективности», предложенному А. М. Годеном [6, 10] для оценки результатов механического обогащения) являются их высокие значения при сравнительно

Таблица 1

Показатели избирательности разложения сульфатов растворами соды
 $\text{MeSO}(\text{тв}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{раствор}) \rightleftharpoons \text{MeCO}_3(\text{тв}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{раствор})$

Твердое вещество		$\Delta F_{298}^{0'}$, кдж/2-моль	$\Delta F_{298}^{0''}$, кдж/2-моль	K_a'	K_a''	φ	φ^I	φ^{II} , кдж/2-моль	φ^{III}	φ^{IV}
Первое	Второе									
Zn SO ₄	Ba SO ₄	-73,64	-0,29	$8,0 \cdot 10^{12}$	$8,9 \cdot 10^{-1}$	$9,00 \cdot 10^{14}$	~ -250	73,93	1,0000	1,0040
Zn SO ₄	Sr SO ₄	-73,64	-14,28	$8,0 \cdot 10^{12}$	$2,6 \cdot 10^2$	$3,08 \cdot 10^{10}$	5,15	59,36	0,6746	0,8057
Zn SO ₄	Ca SO ₄	-73,64	-22,30	$8,0 \cdot 10^{12}$	$8,1 \cdot 10^3$	$9,88 \cdot 10^8$	3,30	51,34	0,5351	0,6972
Zn SO ₄	Pb SO ₄	-73,64	-28,99	$8,0 \cdot 10^{12}$	$1,2 \cdot 10^5$	$6,67 \cdot 10^7$	2,54	44,65	0,4350	0,6063
Pb SO ₄	Ba SO ₄	-28,99	-0,29	$1,2 \cdot 10^5$	$8,9 \cdot 10^{-1}$	$1,35 \cdot 10^5$	~ -100	29,28	1,0000	1,0101
Ca SO ₄	Ba SO ₄	-22,30	-0,29	$8,1 \cdot 10^3$	$8,9 \cdot 10^{-1}$	$9,10 \cdot 10^3$	~ -75	22,59	1,0000	1,0131
Pb SO ₄	Sr SO ₄	-28,99	-14,28	$1,2 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^2$	$4,62 \cdot 10^2$	2,03	14,71	0,3391	0,5065
Sr SO ₄	Ba SO ₄	-14,28	-0,29	$2,6 \cdot 10^2$	$8,9 \cdot 10^{-1}$	$2,92 \cdot 10^2$	~ -50	14,57	1,0000	1,0205
Ca SO ₄	Sr SO ₄	-22,30	-14,28	$8,1 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^2$	$3,12 \cdot 10^1$	1,56	8,02	0,2183	0,3583
Pb SO ₄	Ca SO ₄	-28,99	-22,30	$1,2 \cdot 10^5$	$8,1 \cdot 10^3$	$1,48 \cdot 10^1$	1,30	6,69	0,1305	0,2309

низких ϵ' , когда ϵ'' крайне малы. Кроме того, в отличие от операций механического обогащения, в реальных процессах химической обработки нередко наблюдается полное разложение одной из составляющих смеси: $\epsilon' = 1$ или $1 - \epsilon' = 0$. При этом величина χ' становится бесконечно большой, т. е. показывает идеальную избирательность даже в тех случаях, когда большая часть или почти все второе вещество смеси переходит в раствор и, следовательно, разделения фактически нет. Наконец, широкий диапазон колебаний придает числовым значениям этих показателей несколько абстрактный характер.

Таблица 2

Оценка избирательности растворения по экспериментальным данным

Символ показателя избирательности	Расчетная формула	Пределы изменения показателей	
		отсутствие избирательности	идеальная избирательность
χ	$\chi = \epsilon' / \epsilon''$; (9)	1	∞
γ'	$\gamma = \sqrt{\frac{\epsilon'}{\epsilon''} \cdot \frac{\eta''}{\eta'}} = \sqrt{\frac{\epsilon'}{1 - \epsilon'} \cdot \frac{1 - \epsilon''}{\epsilon''}}$; (9')	1	∞
ψ	$\psi = \epsilon'' + \eta''$; (10)	1	2
ψ'	$\psi' = \frac{\epsilon' + \eta''}{2}$; (10')	0,5	1
ω	$\omega = \epsilon' - \epsilon''$; $\omega = \epsilon' - (1 - \eta'') = \psi - 1$ (11)	0	1

Числовые значения показателей, основанных на суммировании извлечений первого вещества в раствор, а второго в остаток ϕ' и ϕ'' , при полном отсутствии разделения, отличны от нуля. Показатель в форме разности извлечений первого и второго вещества ω лишен этого недостатка.

Сравнение намеченных путей оценки избирательности растворения с опубликованными ранее экспериментальными исследованиями советских ученых [7, 8, 9] показывает (табл. 3),

Таблица 3

Показатели избирательности растворяния

Твердое вещество		Температура °С	ε'	ε''	χ	χ'	ψ	ψ'	ω	ω, %	
Первое	Второе										
Растворитель — соляная кислота											
Окись цинка	Цинк металлический	25	1,0000	0,0861	11,6	∞	1,9139	0,9570	0,9139	91,39	
	Растворитель — трилон Б										
	Родохрозит	Пирролюзит	90	0,9720	0,0020	486	131,61	1,9700	0,9850	0,9700	97,00
Родохрозит	Манганит	90	0,9720	0,0061	159	75,21	1,9659	0,9830	0,9659	96,59	
Манганит	Пирролюзит	90	0,0061	0,0020	3,0	1,75	1,0041	0,5021	0,0041	0,41	
Растворитель — уксусная кислота											
Кальцит	Магнезит	20	1,0000	0,0164	61,0	∞	1,9836	0,9918	0,9836	98,36	
Кальцит	Доломит плотный	20	1,0000	0,0966	10,4	∞	1,9034	0,9517	0,9034	90,34	
Кальцит	Доломит рыхлый	20	1,0000	0,1919	5,2	∞	1,8081	0,9041	0,8081	80,81	
Доломит плотный	Магнезит	20	0,0966	0,0164	5,9	2,53	1,0802	0,5401	0,0802	8,02	
Доломит рыхлый	Магнезит	20	0,1919	0,0164	11,7	3,47	1,1755	0,5878	0,1755	17,55	
Доломит рыхлый	Доломит плотный	20	0,1919	0,0966	2,0	1,49	1,0953	0,5477	0,0953	9,53	

что при высоких извлечениях первого вещества и весьма низких второго χ и χ' изменяются чрезвычайно резко в зависимости от колебаний ϵ'' , которое практически в этих случаях роли не играет. Величины ψ и ω в этом отношении более показательны.

В ряде реакций, используемых в гидрометаллургии и сопровождающихся образованием комплексных или труднорастворимых соединений (процессы растворения гидроокиси алюминия в растворах едкого натра или разложение молибдата или вольфрамата кальция растворами карбоната натрия и другие), один моль растворителя приводит к получению одного моля растворенного продукта реакции. Константа равновесия этих реакций

$$K_a = \frac{C_Y \gamma_Y}{C_X \gamma_X} = K_c \frac{\gamma_Y}{\gamma_X}, \quad (12)$$

где C_X и C_Y — концентрации; γ_X и γ_Y — коэффициенты активности соответственно растворителя X и продукта реакции Y .

Рассмотрим течение реакции в условиях сохранения приблизительного постоянства отношения коэффициентом активности γ_X/γ_Y действующих веществ X и Y , когда изменение их концентраций в ходе процесса незначительно влияет на ионную силу раствора и практически не сказывается на значениях γ_X и γ_Y ,

$$K_c = K_a \frac{\gamma_X}{\gamma_Y} \approx \text{const.} \quad (13)$$

В рассматриваемых реакциях степень разложения твердого вещества ϵ связана с количеством растворителя* соотношением

$$\epsilon = \frac{\phi \left[K_c - \frac{C_{Y_0}}{C_{X_0}} \right]}{1 + K_c}, \quad (14)$$

где ϕ — количество растворителя относительно эквивалентного для разложения твердого вещества; C_{X_0} и C_{Y_0} — концентрации в исходном растворе соответственно растворителя и продукта реакции.

* См. в настоящем сб.: Доливо-Добровольский В. В. О расчете некоторых реакций химического растворения с образованием комплексных или труднорастворимых соединений.

Если в исходном растворе продукт реакции отсутствует, то уравнение (14) принимает вид

$$\varepsilon = \frac{\vartheta K_c}{1 + K_c}. \quad (15)$$

Подставив значения ε' и ε'' двух сравниваемых процессов растворения по зависимостям (14) или (15) в уравнение (9) и (11), получим соответственно

$$\chi = \frac{\vartheta' (1 + K_c'') \left[K_c' - \frac{(C_Y)_0'}{(C_X)_0'} \right]}{\vartheta'' (1 + K_c') \left[K_c'' - \frac{(C_Y)_0''}{(C_X)_0''} \right]}, \quad (16)$$

$$\omega = \frac{\vartheta' \left[K_c' - \frac{(C_Y)_0'}{(C_X)_0'} \right]}{1 + K_c'} - \frac{\vartheta'' \left[K_c'' - \frac{(C_Y)_0''}{(C_X)_0''} \right]}{1 + K_c''} \quad (17)$$

и при отсутствии продуктов реакции в исходном растворе

$$\chi = \frac{\vartheta' \left(1 + \frac{1}{K_c''} \right)}{\vartheta'' \left(1 + \frac{1}{K_c'} \right)}, \quad (18)$$

$$\omega = \frac{\vartheta'}{1 + \frac{1}{K_c'}} - \frac{\vartheta''}{1 + \frac{1}{K_c''}}. \quad (19)$$

Если в уравнениях (18) и (19) заменить константы равновесия их выражениями через термодинамические функции, получим

$$\chi = \frac{\vartheta' \left[\gamma_X + \gamma_Y \exp \left(\frac{\Delta F_T^0}{RT} \right)'' \right]}{\vartheta'' \left[\gamma_X + \gamma_Y \exp \left(\frac{\Delta F_T^0}{RT} \right)' \right]}, \quad (20)$$

$$\omega = \frac{\vartheta'}{1 + \frac{\gamma_Y'}{\gamma_X} \exp \left(\frac{\Delta F_T^0}{RT} \right)'} - \frac{\vartheta''}{1 + \frac{\gamma_Y''}{\gamma_X} \exp \left(\frac{\Delta F_T^0}{RT} \right)'}. \quad (21)$$

При растворении двух веществ в общем растворителе одновременно равновесные извлечения ε' и ε'' будут, понятно, отличаться от рассчитанных для процесса растворения каждого вещества в отдельности. Фактические показатели избирательности χ и ω будут выше расчетных, которые имеют такой же условный характер, как сравнение значений термодинамических функций соответствующих химических реакций. Поэтому уравнения (20) и (21) могут служить для общей предварительной оценки избирательности растворения в реакциях, удовлетворяющих указанным условиям.

Аналогично через константы равновесия или соответствующие термодинамические функции подобных реакций также можно выразить и другие показатели избирательности растворения.

Заключение

В условиях определяющего влияния термодинамических факторов на избирательное растворение логарифм отношения констант равновесия сравниваемых реакций или разность их свободных энергий может служить однозначным и наиболее удобным показателем для общей оценки избирательного действия растворения. Наглядное представление об избирательности конкретного процесса растворения на основе эксперимента дают показатели, основанные на алгебраическом суммировании степеней разложения сравниваемых веществ. Они изменяются в строго ограниченных интервалах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Доливо-Добровольский В. В., Клименко В. Ю. Рациональный анализ руд. Металлургиздат, 1947.
2. Христофоров Б. С. Избирательные растворители в вещественном анализе. Изд. СО АН СССР, 1964.
3. Филиппова Н. А. О выборе селективных растворителей при химическом фазовом анализе. Заводская лаборатория, № 1, 1959.
4. Филиппова Н. А. Фазовый анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки. Metallurgizdat, 1963.
5. Доливо-Добровольский В. В. Оценка избирательности растворения минеральных веществ. Обогащение руд, № 5, 1964.
6. Годэн А. М. Основы обогащения полезных ископаемых. Metallurgizdat, 1946.
7. Христофоров Б. С., Фоминых В. С. Раздельное определение металлического цинка и окиси цинка. В сб. «Фазовый химический анализ руд и минералов». Изд-во ЛГУ, 1962.

8. Мильнер Р. С. Раздельное определение карбонатов и окислов марганца в марганцевых рудах. В сб. «Фазовый химический анализ руд и минералов». Изд-во ЛГУ, 1962.

9. Пельш Г. К., Власова И. В. К вопросу приближенно-количественной характеристики фазового состава карбонатов методом селективного растворения. В сб. «Фазовый анализ руд и минералов». Изд-во ЛГУ, 1962.

10. Gaudin A. M. Trans. Amer. Inst. Mining Metallurgical Engrs., v. 87, 1930.
