

О РАСЧЕТЕ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ ХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ С ОБРАЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ ИЛИ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В. В. Доливо-Добровольский

Зависимости, связывающие через константу равновесия степень разложения твердого вещества с начальным количеством и концентрацией растворителя, описываются более просто, если уравнение реакции химического растворения, сопровождающейся образованием комплексных или труднорастворимых продуктов, отнести к одному молю растворителя. Константа равновесия такой реакции

$$K_a = \frac{Pa_{Y_i}^{\rho_i}}{a_X}, \quad (1)$$

где ρ_i — стехиометрический коэффициент, указывающий число молей i -го продукта реакции Y_i , образующихся при разложении твердого вещества одним молем растворителя; a_{Y_i} — активность этого продукта реакции; a_X — активность растворителя X .

Заменив активности реагирующих веществ их концентрациями, получим

$$K_a = \frac{PC_{Y_i}^{\rho_i}}{C_X} \cdot \frac{\gamma_{Y_i}^{\rho_i}}{\gamma_X} = K_c \frac{\gamma_{Y_i}^{\rho_i}}{\gamma_X}, \quad (2)$$

где γ_X и γ_{Y_i} — коэффициенты активности соответственно растворителя X и продукта реакции Y_i ; C_X и C_{Y_i} — моляльные

концентрации этих веществ. Величина K_c , непосредственно получаемая при экспериментальном изучении равновесий растворимого вещества с растворителем, по форме идентична константе равновесия K_a , в выражении которой вместо активностей поставлены концентрации действующих веществ. С изменением концентрации последних величина K_c , в отличие от K_a , изменяется с соотношением между коэффициентами активности растворителя и продуктов реакции. Тем не менее в расчетах часто используют величины концентраций, а не активностей. Это оправдывается практикой, поскольку приходится оперировать с величинами констант равновесия, получаемыми при конечной величине ионной силы, а не экстраполированными к ее нулевому значению.

При рассмотрении функциональных зависимостей, стехиометрически связывающих концентрации растворенных веществ с количеством разложенного твердого вещества и затратой растворителя, будем фиксировать как начальные, так и конечные значения параметров процесса, независимо от причины, вызвавшей прекращение реакции. Последняя может быть прервана как произвольно, например, путем «закалки», резкого разбавления раствора, искусственного разобщения твердой и жидкой фазы и т. п., так и завершиться самопроизвольно вследствие достижения равновесного состояния или же полного израсходования одного из действующих веществ.

Пусть ε — доля первоначально взятого твердого вещества, разложенная в течение реакции (степень разложения или извлечение); ϑ — отношение исходного количества растворителя к эквивалентному взятому твердому веществу

$$\varepsilon = \frac{n_{D_{\text{нач}}} - n_{D_{\text{кон}}}}{n_{D_{\text{нач}}}}, \quad (3)$$

$$\vartheta = \frac{\sigma n_{X_{\text{нач}}}}{n_{D_{\text{нач}}}}, \quad (4)$$

где $n_{D_{\text{нач}}}$ и $n_{D_{\text{кон}}}$ — соответственно начальное и конечное число молей твердого вещества D ; $n_{X_{\text{нач}}}$ — взятое число молей растворителя X ; σ — стехиометрический коэффициент, показывающий число молей твердого вещества, разлагаемое одним молем растворителя.

Из уравнений (3) и (4)

$$C_{X_{\text{кон}}} = C_{X_{\text{нач}}} \frac{\vartheta - \varepsilon}{\vartheta}, \quad (5)$$

где $C_{X_{\text{кон}}}$ и $C_{X_{\text{нач}}}$ — соответственно исходная и конечная моляльные концентрации растворителя.

Аналогично для концентрации i -го продукта реакции в растворе

$$C_{Y_{i_{\text{кон}}}} = C_{Y_{i_{\text{нач}}}} + C_{X_{\text{нач}}} \frac{\rho_i \varepsilon}{\vartheta}, \quad (6)$$

где $C_{Y_{i_{\text{нач}}}}$ и $C_{Y_{i_{\text{кон}}}}$ — соответственно начальная и конечная моляльные концентрации продукта реакции Y_i .

Если в исходном растворе продукт реакции отсутствует, то $C_{Y_{i_{\text{нач}}}} = 0$, и из уравнения (6)

$$C_{Y_{i_{\text{кон}}}} = C_{X_{\text{нач}}} \frac{\rho_i \varepsilon}{\vartheta}. \quad (6')$$

Ряд процессов выщелачивания минерального сырья производится обратными растворами после неполного осаждения извлекаемого элемента (автоклавное выщелачивание бокситов способом Байера, методическая перколяция растворами серной кислоты некоторых окисленных медных руд, выщелачивание обожженных цинковых концентратов кислыми растворами после электролиза и др.). В то же время в других технологических процессах применяют растворы, первоначально не содержащие извлекаемого вещества (автоклавно-содовое выщелачивание вольфрамовых продуктов, цианирование золотых руд и др.).

При наличии в конечной стадии реакции всех ее участников, в условиях достижения равновесия, концентрации $C_{X_{\text{кон}}}$ и $C_{Y_{i_{\text{кон}}}}$ будут отвечать равновесным. Из уравнения (2)

$$K_c = \frac{P C_{Y_{i_{\text{кон}}}}^{\rho_i}}{C_{X_{\text{кон}}}} = \frac{P \left[C_{Y_{i_{\text{нач}}}} + C_{X_{\text{нач}}} \frac{\rho_i \varepsilon}{\vartheta} \right]^{\rho_i}}{C_{X_{\text{нач}}} \frac{\vartheta - \varepsilon}{\vartheta}}. \quad (7)$$

Если жидкая фаза первоначально не содержит продуктов реакции, то

$$K_c = \frac{P \left[C_{X_{\text{нач}}} \frac{\rho_i \varepsilon}{\vartheta} \right]^{\rho_i}}{C_{X_{\text{нач}}} \frac{\vartheta - \varepsilon}{\vartheta}}. \quad (7')$$

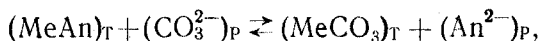
По этим уравнениям можно в любом конкретном случае рассчитать при известной величине K_c избыток растворителя, необходимый для достижения заданной степени разложения твердого вещества, или, наоборот, достижимую степень разложения при заданном избытке растворителя.

Если лишь один продукт реакции получается в растворенном состоянии, то в числителе уравнений (7) или (7') вместо произведения нескольких степенных функций остается только одна из них

$$K_c = \frac{\left[C_{Y_{нач}} + C_{X_{нач}} \frac{\varepsilon \rho}{\vartheta} \right]^p}{C_{X_{нач}} \cdot \frac{\vartheta - \varepsilon}{\vartheta}}, \quad (8)$$

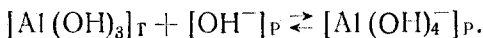
$$K_c = \frac{\left[C_{X_{нач}} \cdot \frac{\varepsilon \rho}{\vartheta} \right]^p}{C_{X_{нач}} \cdot \frac{\vartheta - \varepsilon}{\vartheta}}. \quad (8')$$

Особый интерес представляют эквимолекулярные реакции, в которых на один моль растворителя образуется один моль растворенного вещества: например, применяемые на практике процессы обменного разложения растворами соды нерастворимых в воде солей серной, вольфрамовой, молибденовой и других двухосновных кислот



где An — кислотные остатки SO_4 , WO_4 , MoO_4 , Me — Ca или Ba; Т — твердая фаза; Р — раствор;

или процесс выщелачивания гидраргиллита раствором едкого натра



Для всех этих случаев зависимости между K_c , ε и ϑ в форме явных функций каждой из этих величин, полученные из уравнений (8) и (8') при $p=1$, выражаются следующим образом:

1) при содержании продукта реакции в исходном растворе

$$K_c = \frac{C_{Y_{нач}}}{C_{X_{нач}}} \cdot \frac{\vartheta}{\vartheta - \varepsilon} + \frac{\varepsilon}{\vartheta - \varepsilon}; \quad (9)$$

$$\vartheta = \frac{\left[K_c - \frac{C_{Y_{\text{нач}}}}{C_{X_{\text{нач}}}} \right]}{1 + K_c}; \quad (10)$$

$$\vartheta = \frac{\varepsilon(1 + K_c)}{K_c - \frac{C_{Y_{\text{нач}}}}{C_{X_{\text{нач}}}}}; \quad (11)$$

2) при отсутствии продукта реакции в исходном растворе

$$K_c = \frac{\varepsilon}{\vartheta - \varepsilon}; \quad (9')$$

$$\varepsilon = \frac{\vartheta}{1 + \frac{1}{K_c}}; \quad (10')$$

$$\vartheta = \varepsilon \left(1 + \frac{1}{K_c} \right). \quad (11')$$

В этих уравнениях величина ε может принимать любое значение от нуля до единицы, т. е. $0 \leq \varepsilon \leq 1$; величина ϑ — теоретически любые положительные значения, т. е. $0 \leq \vartheta \leq \infty$; величина K_c также всегда положительна, т. е. $0 \leq K_c \leq \infty$. Практически, однако, для оценки необходимого и достаточного количества растворителя имеют значения K_c , лежащие в пределах 0,01—100. В самом деле, при значениях $K_c \leq 0,01$ величина ϑ должна превышать степень разложения твердого вещества ε более чем в 100 раз. Такой расход растворителя обычно уже не представляет интереса. С другой стороны, при значениях $K_c \geq 100$ величина ϑ настолько мало превышает величину ε , что дальнейшее уточнение оказывается излишним. Величина ε , вообще говоря, должна не слишком отличаться от своего максимального значения, лишь в особо исключительных случаях она может представлять интерес, когда $\varepsilon \leq 0,1$ и тем более $\varepsilon \leq 0,01$, которое можно принять за ее нижний предел. Тем самым определяются и границы величины ϑ .

Величина $K_c = C_{Y_{\text{кон}}} / C_{X_{\text{кон}}}$ может характеризовать равновесное состояние до тех пор, пока величина ϑ не превзойдет значения, обеспечивающего полноту разложения твердого вещества. Вне этих граничных условий равновесия величина K_c закономерно убывает в соответствии с разбавлением равновес-

ного раствора избытком растворителя. Независимо от того, достигается ли возрастание избытка растворителя ϑ путем повышения начальной концентрации его или же путем увеличения количества жидкой фазы при той же концентрации, величина

$$K_c = \frac{1}{\vartheta - 1}. \quad (12)$$

Логарифмируя уравнение (11'), получаем

$$\lg\left(1 + \frac{1}{K_c}\right) + \lg \varepsilon = \lg \vartheta. \quad (13)$$

Это уравнение второй канонической формы третьего номографического порядка нулевого жанра разрешается номограммой из выравненных точек в виде системы параллельных прямолинейных шкал. С целью расширения интервала наиболее важных значений определяемых величин и уменьшения сбегамости шкал близ их предельных отметок воспользуемся двоянными шкалами, разбив пределы изменения функций на несколько последовательных интервалов, но сохранив указанные выше пределы изменений аргументов K_c , ε и ϑ .

Номограмма (рис. 1) имеет две ответные шкалы: правую ϑ_d и левую ϑ_g . Искомое значение ϑ определяется пересечением шкалы ϑ_d или ϑ_g с прямой, соединяющей известное значение K_c с заданным значением ε . В зависимости от того, относится ли величина K_c к ее значениям в левой или правой стороне шкалы K_c , надо пользоваться соответственно левой ϑ_g или правой ϑ_d ответной шкалой. Если заданное значение ε помещено на левой стороне шкалы ε , то и ответное значение ϑ читается на левой стороне шкалы ϑ , если же заданная величина ε обозначена на правой стороне своей шкалы, то и отсчет на ответной шкале берется с правой стороны.

Эта же номограмма может служить, понятно, и для определения ε при заданной величине ϑ , а также для приближенной оценки K_c по экспериментально найденным величинам ε и ϑ .

Рассмотрим зависимости между ε , ϑ и K_c для реакции взаимодействия вольфрамата кальция с растворами карбоната натрия, используемой для извлечения вольфрама из шеелитовых концентратов автоклавно-содовым процессом Масленицкого—Сырокомского. Константа равновесия этой реакции по

А. Н. Зеликману [1], выраженная отношением весовых концентраций соды к вольфрамату натрия, равна 0,78, откуда $K_c = 105,99/293,83 \cdot 0,78 = 0,4624$, где 105,99 и 293,89 молекулярные массы соответственно соды и вольфрамата натрия.

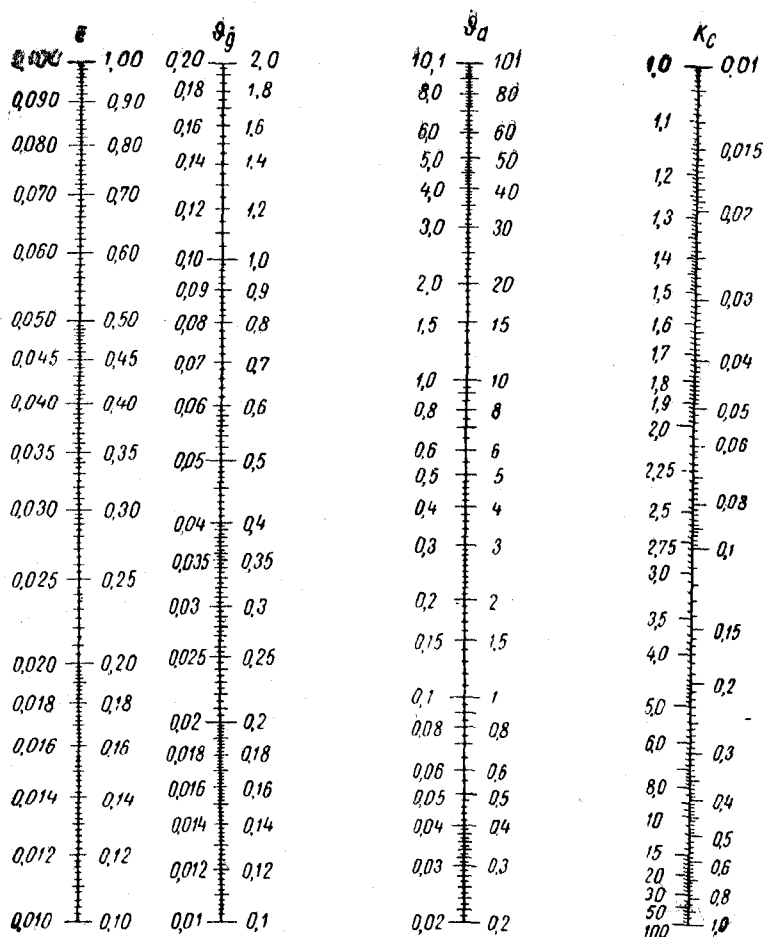


Рис. 1. Графическое решение уравнения $\Phi = \epsilon(1 + 1/K_c)$

По уравнению (11') или непосредственно по номограмме рис. 1 находим, что при полном извлечении $\epsilon = 1$ необходимый расход соды $\Phi = 3,16$. При более высоких значениях Φ величина

K_c , согласно уравнению (13), закономерно убывает (рис. 2, кривая 1).

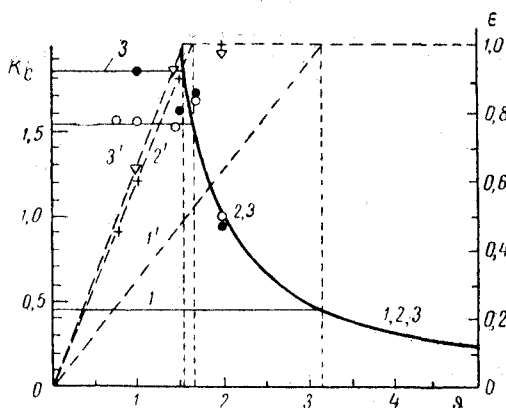


Рис. 2. Зависимости между ϕ , ϵ и K_c при взаимодействии шеелита с растворами соды; пунктир — зависимость ϵ от ϕ

Соотношения между ϵ , ϕ и K_c при разложении шеелита растворами соды

Содовый эквивалент ϕ	Отношение конечных моляльных концентраций $K_c = C_{\text{WO}_4^{2-}} / C_{\text{CO}_3^{2-}}$	Извлечение вольфрама в раствор, доли единицы	
		по П. М. Перлову [2, 3]	по формуле (10')

При 225°C

0,75	1,56	0,459	0,457
1,0	1,56	0,608	0,609
1,5	1,49	0,899	0,897
2,0	0,99	0,995	0,994

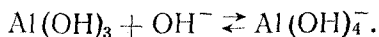
При 250°C

1,0	1,85	0,634	0,649
1,5	1,61	0,923	0,925
2,0	0,97	0,984	0,985

Как видно из таблицы, при 225° С величина K_c до значений $\Phi = 1,5$ приближенно может быть принята постоянной и равной $K_c = 1,54$. По уравнению (11') или по номограмме рис. 1 определяются величины Φ , отвечающие различным заданным значениям ϵ , вплоть до $\epsilon = 1$, для которого $\Phi = 1,65$. Выше этого количества отношение K_c в конечном растворе падает по кривой любого другого случая превышения граничных условий равновесия (рис. 2, кривая 2). При этом найденные величины извлечения ϵ , очень близкие к $\epsilon = 1$, все же не достигают предельного значения, по-видимому, вследствие кинетических ограничений, связанных с замедленным разложением последних остаточных зерен шеелита. Поэтому лишь при извлечениях вольфрама $\epsilon \leq 0,9$ система отвечает равновесному состоянию. При 250° С этому условию удовлетворяют результаты опыта с эквивалентным количеством соды ($\Phi = 1$), и для расчета зависимости ϵ от Φ за равновесную константу можно принять $K_c = 1,85$ (рис. 2, кривая 3). Зависимости ϵ от Φ рассчитаны по опытам А. Н. Зеликмана при 90° С (прямая 1') и М. П. Перлова при 225 и 250° С (прямые 2' и 3').

Как видно из сравнительных данных рис. 2 и таблицы, совпадение данных вполне удовлетворительное, особенно, если принять во внимание, что в действительности величины K_c не сохраняют строгого постоянства с изменением ионной силы раствора. Применяемые на практике количества растворителя значительно выше вычисленных на основе анализа равновесных растворов. Помимо неизбежной затраты растворителя на примеси в природных продуктах, снижение фактической концентрации карбонат-ионов объясняется гидролизом соды при высоких температурах [4].

Другим примером применения выведенных зависимостей может служить реакция растворения гидроокиси алюминия в растворах едкого натра. Согласно представлениям ионной теории строения алюминатных растворов [5, 6]



Условия равновесий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ детально освещены в работах многих исследователей [7—9, 12, 13]. Рассмотрим лишь взаимосвязи между константой равновесия реакции и интересующими нас параметрами процесса ϵ и Φ

$$K_a = \frac{a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}}{a_{\text{OH}^-}}.$$

где a_{OH^-} и $a_{\text{Al(OH)}_4^-}$ — активности соответственно гидроксил-ионов и комплексных алюминатных анионов.

По экспериментальным данным о составах равновесных растворов [10, 11] вычисляются отношения моляльных концентраций $C_{\text{Al(OH)}_4^-}$ и C_{OH^-} — соответственно ионов Al(OH)_4^- и OH^-

$$K_c = \frac{C_{\text{Al(OH)}_4^-}}{C_{\text{OH}^-}}.$$

Даже в узком интервале изменения концентраций величину K_c нельзя считать постоянной: она существенно возрастает с повышением концентрации щелочи (рис. 3, кривая a). При отсутствии в растворе карбонат-ионов или других посторонних анионов, для любого заданного начального соотношения $(C_{\text{Al(OH)}_4^-})_{\text{нач}}$ и $(C_{\text{OH}^-})_{\text{нач}}$, исходная ионная сила раствора

$$\mu = \frac{1}{2}(C_{\text{OH}^-} + C_{\text{Al(OH)}_4^-} + C_{\text{Na}^+})$$

в течение растворения Al(OH)_3 остается неизменной и численно равной моляльной концентрации катионов Na^+ , определяемой анализом раствора. Отсюда по кривой b рис. 3 легко определяется K_c , отвечающая достижению равновесия.

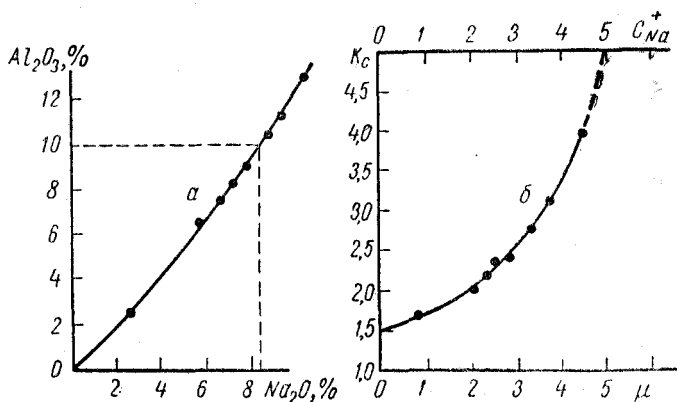


Рис. 3. Равновесные концентрации (а) и зависимость K_c [14] от ионной силы раствора (б) в алюминатных растворах при 150°C

С учетом присутствия $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ в исходном растворе связь между величинами K_c , ε и Φ выражается уравнениями (9), (10) и (11). Если результаты анализа даны в весовых процентах, то применительно к рассматриваемой реакции уравнение (11) получает вид

$$\Phi = \frac{\varepsilon (1 + K_c)}{K_c - \frac{61,98 (\% \text{Al}_2\text{O}_3)}{101,96 (\% \text{Na}_2\text{O}) - 61,98 (\% \text{Al}_2\text{O}_3)}}. \quad (14)$$

Номографирование этого уравнения осуществляем последовательным построением ряда частных номограмм, каждая из которых служит для нахождения одной неизвестной величины по двум заданным. Обозначив

$$\frac{61,98 (\% \text{Al}_2\text{O}_3)}{101,96 (\% \text{Na}_2\text{O}) - 61,98 (\% \text{Al}_2\text{O}_3)} = \alpha; \quad K_c - \alpha = \beta \quad \text{и} \quad \frac{1 + K_c}{\beta} = \gamma,$$

окончательно имеем

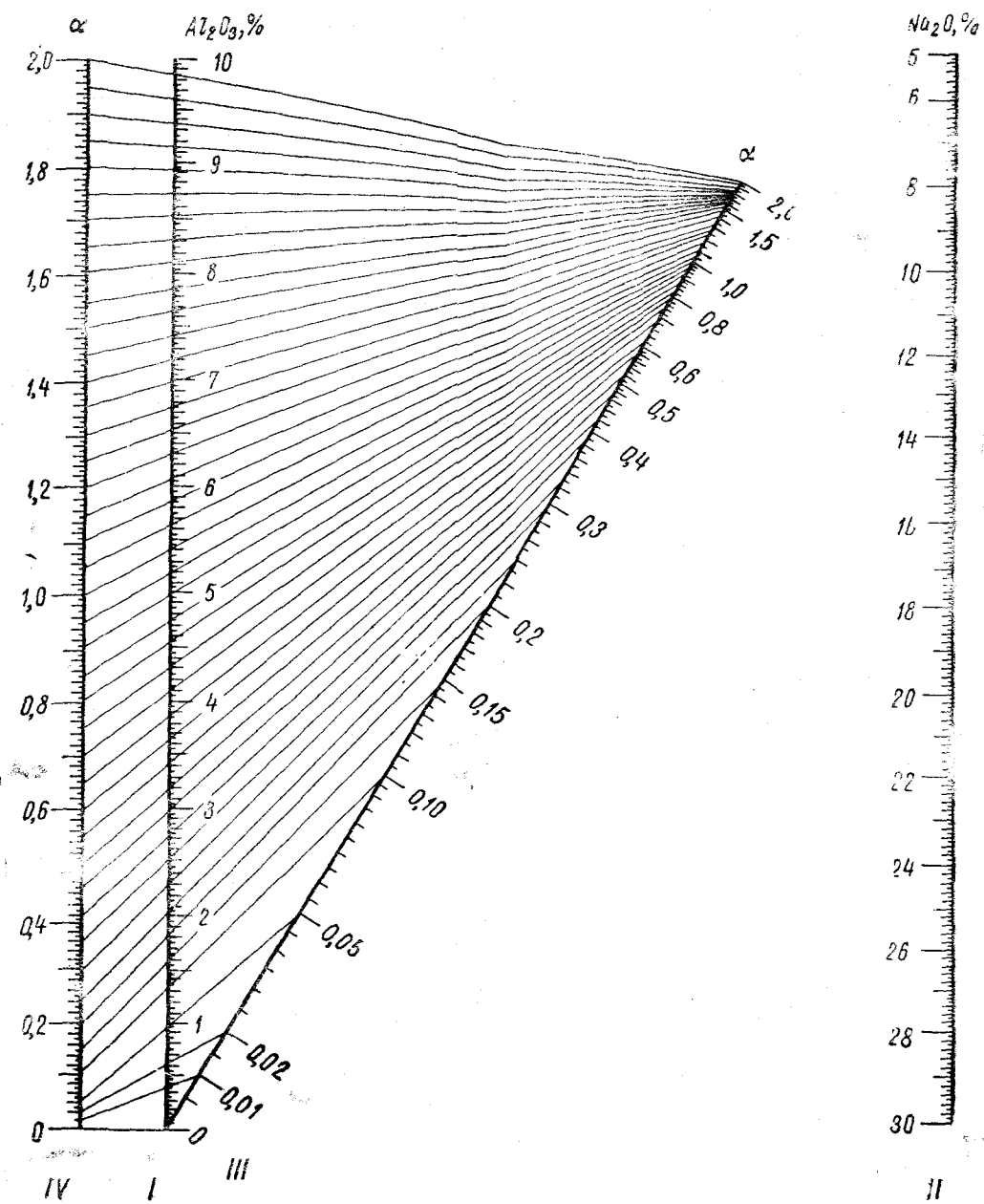
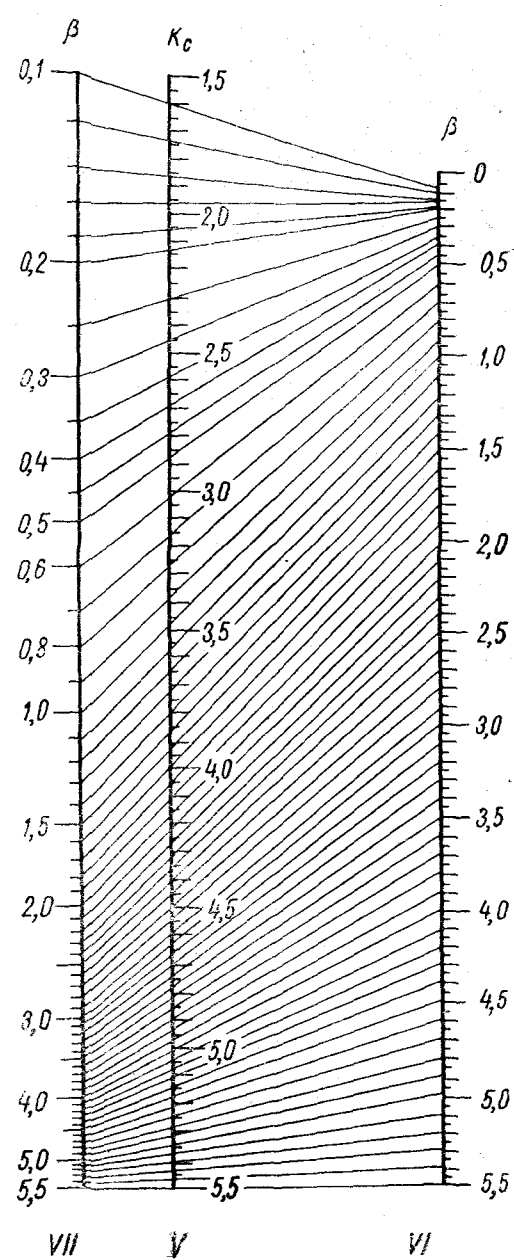
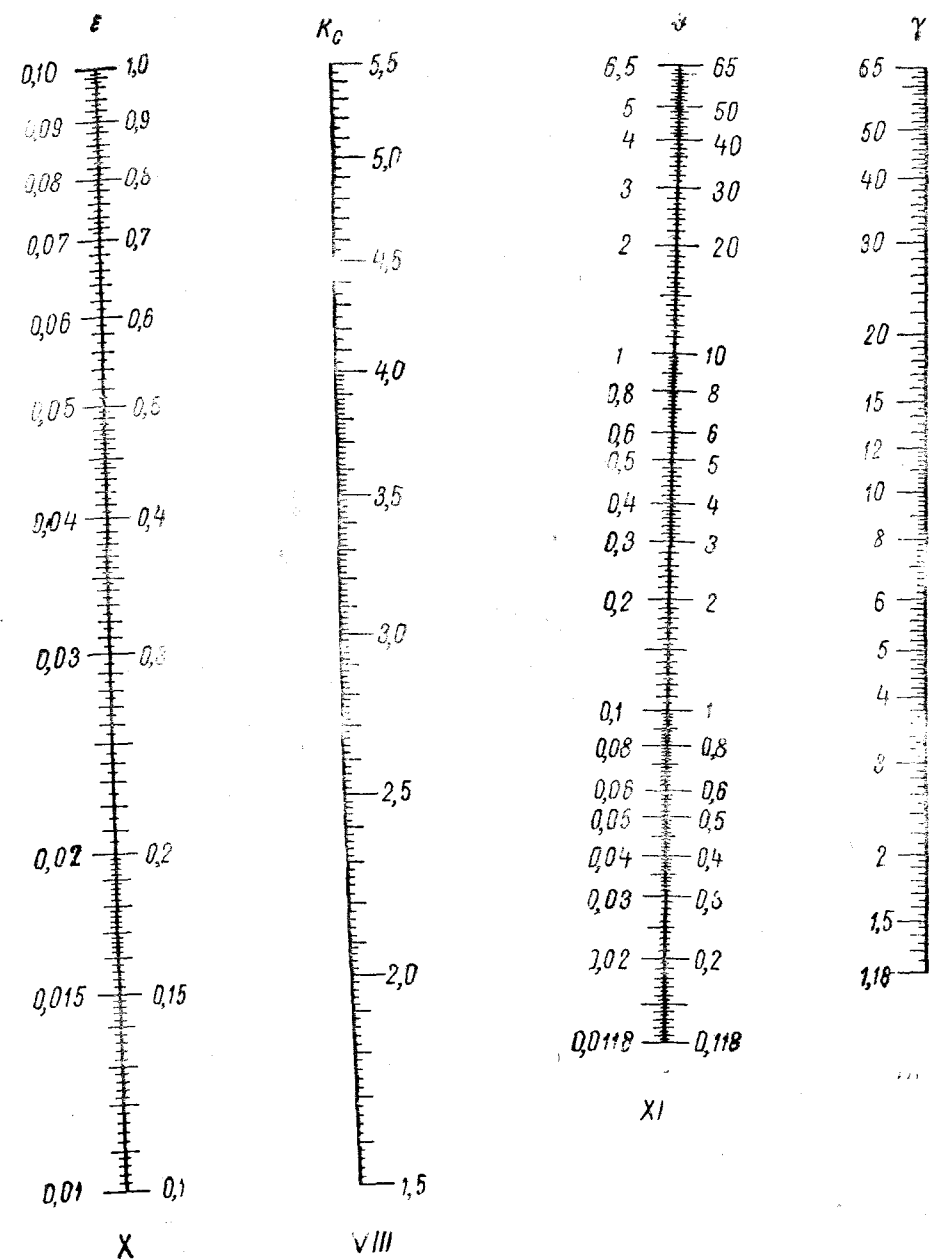
$$\Phi = \varepsilon \gamma.$$

При расчете сводной номограммы (рис. 4) пределы начальных концентраций взяты для щелочи от 5 до 30% Na_2O и для алюмината — от нуля до 10% Al_2O_3 . Колебания отношения равновесных концентраций K_c , согласно данным [14], приняты 1,5—5,5. Крайние значения промежуточных величин α , β , γ установлены по определяющим их уравнениям в пределах сохранения их физического смысла. Числовые отметки на промежуточных шкалах облегчают самоконтроль при расчете и позволяют наглядно судить о соблюдении в заданных интервалах условий применимости используемых уравнений: например, обязательного условия $\beta \leq K_c$ или $\alpha \ll K_c$ и т. п. С помощью номограммы наглядно и быстро выявляется относительное количество оборотного раствора щелочного алюмината натрия известной концентрации, необходимого для заданного извлечения в раствор гидроокиси алюминия.

Выводы

1. Предлагаемая математическая формулировка посредством констант равновесия устанавливает зависимость степени разложения твердого вещества от относительного количества растворителя.

2. Выведенные уравнения решены графически — построением номограмм из выравненных точек нулевого жанра, разрешаемых системой прямых линий.



3. Установленные закономерности наглядно иллюстрируются данными экспериментальных работ по изучению реакций взаимодействия вольфрамата кальция с растворами соды и растворения гидроокиси алюминия в щелочных алюминатных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зеликман А. Н. Металлургия вольфрама и молибдена. Металлургиздат, 1949.
 2. Перлов П. М. О взаимодействии вольфрама кальция с раствором углекислого натрия в автоклавном процессе. Обогащение руд, № 1 (3), 1958.
 3. Масленицкий Н. Н., Перлов П. М. Исследования автоклавно-содового процесса переработки вольфрамовых концентратов. Международного конгресса по обогащению полезных ископаемых, Госгортехиздат, 1962.
 4. Беликов В. В. Исследование кинетики автоклавного выщелачивания шеелита и изыскание путей снижения расхода соды. Автореферат канд. диссерт., ЛГИ, 1966.
 5. Кузнецов С. И., Деревянкин В. А. Физическая химия производства глинозема по способу Байера. Metallurgizdat, 1964.
 6. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. I. Изд-во иностр. лит-ры, 1963.
 7. Магаршак Г. К. Политермы системы $Al_2O_3-Na_2O-H_2O$ при $=30-200^\circ$. Легкие металлы, № 2, 1938.
 8. Вульф Ф. Ф., Кузнецов С. И. Диаграмма равновесных состояний системы $Al_2O_3-Na_2O-H_2O$. Журн. прикл. химии, т. 26, вып. 3, 1953.
 9. Вульф Ф. Ф., Кузнецов С. И. Политермы системы $Al_2O_3-Na_2O-H_2O$. Ж. прикл. химии, т. 28, вып. 6, 1955.
 10. Лайнер А. И. Производство глинозема, Metallurgizdat, 1961.
 11. Кузнецов С. И. Константа равновесия реакции $Al(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-$. Ж. прикл. химии, т. 25, вып. 7, 1952.
 12. Fricke K., Jucaitis P. Z. anorgan. und allgem. Chem., B. 191, 930.
 13. Jucaitis P. Z. anorgan. und allgem. Chem., B. 220, 1934.
 14. Russel A. S., Edwards J. D., Taylor C. J. Metals, т. 7, № 10, 1955.
-