

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124 (075.8)

НОВАЯ МОДЕЛЬ ХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2020 г. А. К. Рыскалиева^{a,*}, М. Е. Балтабаев^{a,**}

^a *Казахский национальный аграрный университет, Алматы, Казахстан*

**e-mail: aryskaliyeva@mail.ru*

***e-mail: muratpark@mail.ru*

Поступила в редакцию 08.12.2019 г.

После доработки 13.03.2020 г.

Принята к публикации 17.03.2020 г.

На основе теории адсорбции Л.Э. Гуревича и теории констант скоростей химических реакций М.И. Шахпаронова построена модель кинетики химического растворения твердых веществ. Дано теоретическое обоснование эмпирического соотношения Х.К. Оспанова, которое имеет важное значение в практике гидрометаллургических процессов.

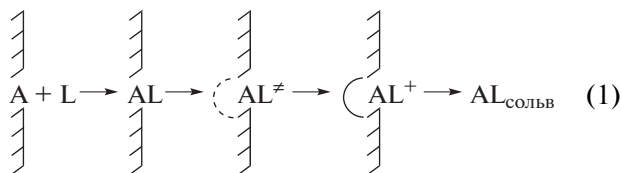
Ключевые слова: модель кинетики химического растворения твердых веществ, хемосорбция, компенсационная природа хемосорбции, термическая активация, скорость растворения твердых веществ в неидеальных системах

DOI: 10.31857/S0044453720100258

Для отхода от ныне существующего, только эмпирического поиска оптимальных условий протекания промышленного гидрохимического неравновесного процесса в полидисперсных системах необходимо понимание сущности, механизма и последовательности элементарных процессов, лежащих в основе процесса растворения труднорастворимых природных соединений. В связи с этим актуален вопрос о теоретической модели процесса химического растворения твердых веществ в кинетическом режиме.

Предлагаемая схема химического растворения

Реакции растворения минералов, согласно классификации Басоло и Пирсона, можно отнести к реакциям переноса ион-атома А от поверхности кристаллической решетки в объем раствора:



В предлагаемой нами модели реакция растворения протекает через образование поверхностного хемосорбционного комплекса AL и процессы его химической и физической активации с образованием поверхностного активного комплекса $\text{AL}_{\text{пов}}^{\neq}$ и последующей его трансформацией в переходное состояние AL^+ , которое в растворе распадается на продукты реакции. Процесс химической ак-

тивации — ослабление связей поверхностного хемосорбционного комплекса AL с кристаллической решеткой отмечен пунктирной лункой. Физическая активация — дальнейшее обособление поверхностного комплекса от кристаллической решетки за счет его участия в тепловом движении окружающих частиц — сплошной лункой.

Наличие в модели отдельной, химической стадии активации процесса перехода ион-атома в раствор следует из концепции Р. Хофмана [1] о компенсационной природе хемосорбции, по которой хемосорбция лиганда L на активном центре — на ион-атоме А поверхности решетки приводит к ослаблению связей ион-атома А с кристаллической решеткой.

Применение метода Л.Э. Гуревича для описания хемосорбции

Результат, полученный Л.Э. Гуревичем при решении задачи об адсорбции молекул из газовой фазы на твердой поверхности [2], можно применить и для хемосорбции из жидкой фазы, если принять допущение об аддитивности свободных энергий Гельмгольца систем частиц лиганда L в объемной фазе и на поверхности. С учетом того, что промышленный гидрохимический процесс протекает при постоянстве объема и давления можно перейти от энергии Гельмгольца $F(T, V)$ к энергии Гиббса $G(p, T)$. В наших обозначениях, уравнение Гуревича [2] для среднего числа хемо-

сорбционных комплексов n_{AL} как функции от энергии Гиббса хемосорбции примет вид:

$$n_{AL} = \frac{n_A^0}{\frac{1}{n_L} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{хем}}}{kT}\right) + 1}, \quad (2)$$

где $\Delta G_{\text{хем}}$ – энергия Гиббса хемосорбции, n_A^0 – среднее число активных центров/ион-атомов А на поверхности решетки, n_L – среднее число частиц лиганда L в растворе.

В формуле (2) знак “плюс” перед единицей [2] относится к случаю, когда n_A^0 активных центров на поверхности потенциально имеют числа заполнения равные 0, 1; а “минус” перед единицей относится к числам заполнения 0, 1, 2, 3.... В нашей модели числа заполнения активных центров/ион-атомов на поверхности решетки равны 0 или 1, означающие наличие или отсутствие хемосорбции лиганда на активном центре, поэтому формула (2) будет использована нами со знаком “плюс” перед единицей в знаменателе. Можно отметить, что переход от среднего числа частиц к концентрациям и возможность пренебрежения единицей в знаменателе формулы (2) зависит от характера и точности искомого решения.

Применение метода М.И. Шахпаронова для описания процесса термической активации поверхностного комплекса

Преимущество теории констант скоростей реакций М.И. Шахпаронова в том, что она основана на первых принципах физики и применима к любым неидеальным системам [3, 4]. Применяя метод Шахпаронова для изолированной системы [4], нетрудно получить выражение для среднего числа частиц активированных поверхностных комплексов n_{AL}^\ddagger :

$$n_{AL}^\ddagger = n_{AL} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{п.к}}^\ddagger}{kT}\right), \quad (3)$$

где n_{AL} – среднее число частиц поверхностного хемосорбционного комплекса; $\Delta G_{\text{п.к}}^\ddagger = G_{AL^\ddagger} - G_{AL}$ изменение энергии Гиббса системы при физической активации поверхностного комплекса.

Согласно теориям РПКМ и Шахпаронова, в нашей модели переходное состояние AL^\ddagger поверхностного активного комплекса AL^\ddagger есть его неустойчивое состояние, в котором он неизбежно распадается на продукты реакции. Пусть частота колебаний вдоль координаты реакции поверхностного хемосорбционного комплекса AL составляет ν . Тогда общее число событий, приводящее в единицу времени к возникновению поверхностных активных комплексов равно ν , причем

доля ϕ таких событий сопровождается последующим возникновением переходного состояния AL^\ddagger . Следовательно, среднее число частиц поверхностного комплекса, превратившихся в переходное состояние в единицу времени, определяется равенством:

$$n_{AL}^+ = \phi \nu n_{AL}^\ddagger, \quad (4)$$

где ϕ – трансмиссионный коэффициент теории Шахпаронова [4].

Скорость процесса химического растворения

На основе соотношений (2)–(4) можно получить уравнение для скорости химического растворения в неидеальных системах [5]:

$$W = \phi \nu \frac{(n_A^0/S) \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{п.к}}^\ddagger}{kT}\right)}{\frac{1}{n_L} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{хем}}}{kT}\right) + 1}, \quad (5)$$

где $W = \frac{dn_{AL,\text{СОЛВ}}}{Sdt}$ – скорость переноса ион-атомов А из твердой фазы в раствор; n_A^0/S – поверхностная концентрация активных центров/ион-атомов А на поверхности твердого тела, $\Delta G_{\text{п.к}}^\ddagger$ – энергия Гиббса физической активации, $\Delta G_{\text{хем}}$ – энергия Гиббса хемосорбции.

Обсуждение результатов

В общем случае уравнение Л.Э. Гуревича (2) по сути устанавливает аналогию с квантовыми статистиками, согласно которой, химическое взаимодействие поверхности твердого тела с раствором происходит с мономолекулярным или полимолекулярным заполнением активных центров подобно законам распределения Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна. Используя эту аналогию, единицей в знаменателе уравнения (5) можно пренебречь в случае, когда число доступных активных центров много больше числа контактирующих с ними лигандов. Такая ситуация имеет место в условиях протекания промышленных гидрорхимических процессов. В результате получим уравнение (5) в приближении максвелл-больцмановской статистики:

$$\ln W = \left(-\frac{\Delta G_{\text{хем}}}{kT}\right) + \left(-\frac{\Delta G_{\text{п.к}}^\ddagger}{kT}\right) + \left[\ln \phi \nu \left(\frac{n_A^0}{S}\right) n_L\right]. \quad (6)$$

При извлечении одного и того же металла из однотипных твердых веществ в одном и том же растворяющем реагенте с заданной концентрацией в одних и тех же условиях термической и механической активации энергия Гиббса активации поверхностных комплексов и произведение $\phi \nu$

будут приблизительно постоянными. В таких условиях, ввиду того, что на поверхности будет образован один и тот же поверхностный хемосорбционный комплекс, уравнение (6) устанавливает линейную связь между логарифмом скорости гетерогенного растворения труднорастворимых соединений $\ln W$ и их энергией Гиббса образования, пересчитанных на грамм-атом $\Delta_f \bar{G}$:

$$\ln W \approx \frac{\Delta_f \bar{G}}{RT} + \text{const}, \quad (7)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Такая связь действительно имеет место. Например, из данных табл. 1 следует, для растворения сульфидов меди выполняется соотношение:

$$\ln W [\text{моль см}^{-2} \text{ с}^{-1}] = 0.5588 \Delta_f \bar{G}^0 [\text{кДж/г-ат}] + 5.2911 \quad (r^2 = 0.99). \quad (8)$$

Соотношение (8) – частный случай эмпирического корреляционного соотношения Х.К. Оспанова [6], которое устанавливает связь между скоростью растворения W оксидов, сульфидов, силикатов и других труднорастворимых природных соединений и среднеатомной энергией Гиббса образования этих соединений $\Delta_f \bar{G}$ (кДж/г-ат):

$$\ln W = a \Delta_f \bar{G} + b, \quad (9)$$

где коэффициенты a и b – постоянные в ряду однотипных твердых веществ в заданных условиях растворения. Согласно формуле (7), угловой коэффициент a соотношения (9) определяется температурой системы и должен быть равен $1/RT$ с точностью допущения об образовании одного и того же поверхностного комплекса.

Таким образом, получены уравнения для скорости химического растворения труднорастворимых соединений в кинетическом режиме. Они демонстрируют зависимость кинетики химического растворения от компенсационной природы процесса хемосорбции. При получении уравнений (5), (6) не делается никаких допущений относительно агрегатного состояния и структуры хемосорбируемых частиц и активных центров/ионов, и поэтому они описывают скорости химического растворения твердых веществ в неидеальных системах. Формулы (5), (7) служат теоретическим обоснованием эмпирического уравне-

Таблица 1. Скорость растворения (W) сульфидов меди в 0.05 М растворе хлорида железа(III) в 1 М солянокислой среде [6] и энергия Гиббса образования сульфидов $\Delta_f \bar{G}^0$

Сульфиды	Формула	W , моль/(см ² с)	$\Delta_f \bar{G}^0$, кДж/г-атом
Халькозин (ромб)	Cu ₂ S(p-p)	1.42×10^{-9}	26.4
Халькозин (гекс)	Cu ₂ S(г)	1.37×10^{-9}	28.7
Борнит(I)	Cu ₅ FeS ₄	0.57×10^{-10}	32.2
Борнит(II)	Cu ₃ FeS ₃	0.23×10^{-10}	33.7
Ковеллин	CuS	0.19×10^{-11}	38.6
Кубанит	CuFe ₂ S ₃	0.13×10^{-12}	43.6
Халькопирит	CuFeS ₂	0.09×10^{-12}	44.7

Примечание. Крупность частиц – 150 + 200 меш, число опытов 6, порядок реакции по концентрации лиганда ≈ 1 , $T = 298$ К.

ния Х.К. Оспанова (9) и позволяют сравнивать скорости растворения различных соединений, делать прогнозы кинетики растворения на основе информации о возможности и характере хемосорбции лигандов на ион-атомах поверхности кристаллов при использовании различных растворяющих реагентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хофман Р. Строение твердых тел и поверхностей. М.: Мир, 1990. 216 с.
2. Гуревич Л.Э. Применение статистики к явлениям мономолекулярной адсорбции на твердых поверхностях. В сб.: Проблемы кинетики и катализа. Т. 3. Л.: ОНТИ, 1937 г.
3. Шахпаронов М.И. Теория констант скоростей реакции и неравновесная термодинамика. Методическая разработка по курсу “Теория жидких систем”. М.: Изд-во МГУ, 1975. 67 с.
4. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высшая школа, 1980. 351 с.
5. Алтаев Н.К., Балтабаев М.Е., Оспанов Х.К. // Исследования в области гомогенных и гетерогенных процессов. Алма-Ата: МВ и ССО КазССР, 1988. С. 103–107.
6. Оспанов Х.К. Общие принципы прогнозирования различия реакционной способности минералов и “растворителей” в условиях переработки минерального сырья. Алматы, 2012. 367 с.