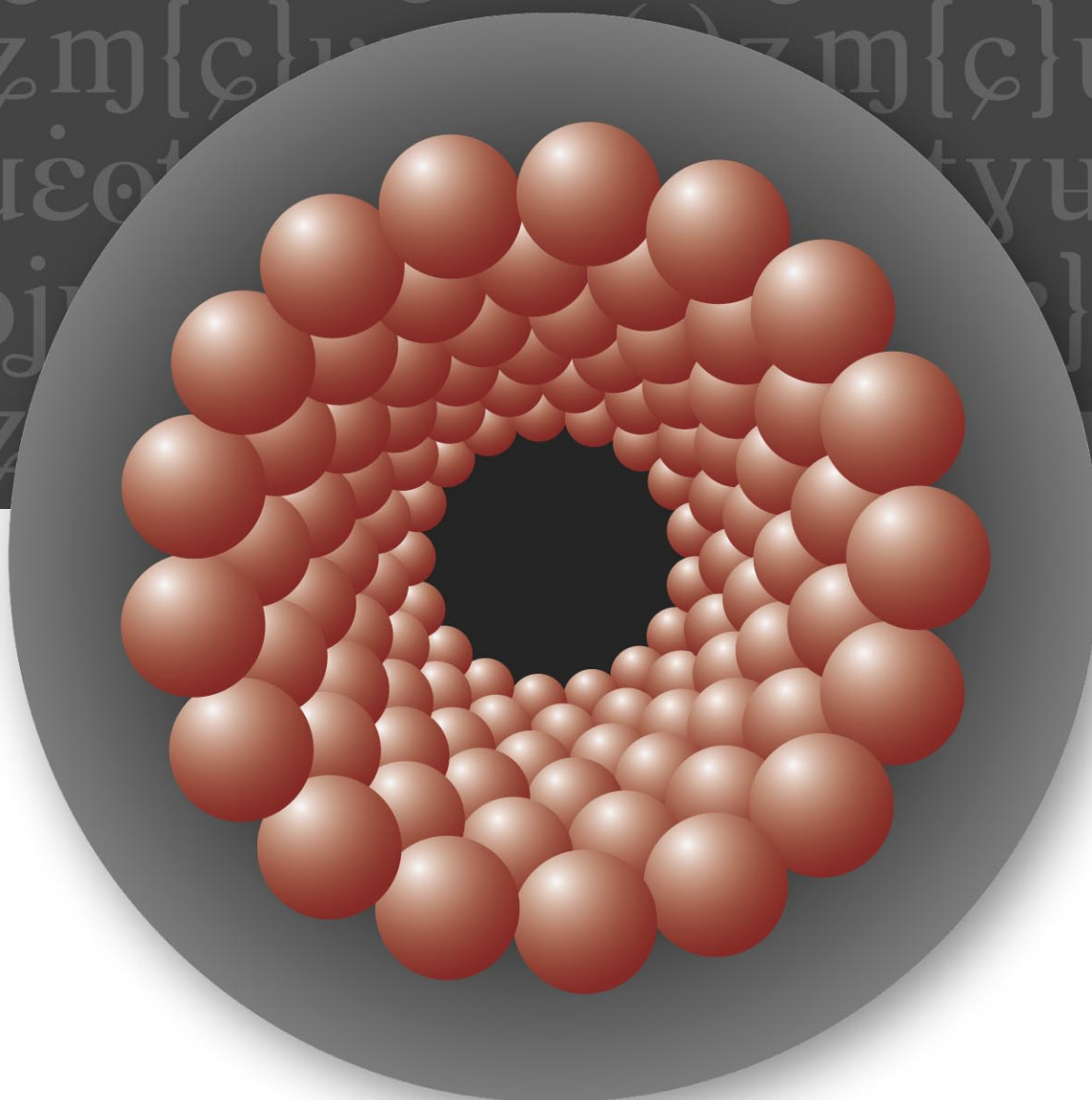




СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY



С.В. Сайкова, Г.Л. Пашков, М.В. Пантелеева

РЕАКЦИОННО-ИОНООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ
ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ
И СИНТЕЗА ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 669.2/.8.3:544.726

ББК 34.33

C149

Р е ц е н з е н т ы:

А.И. Холькин, академик, доктор химических наук, заведующий лабораторией химии и технологии экстракции Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН;

В.И. Кузьмин, доктор химических наук, заведующий лабораторией гидрометаллургических процессов, главный научный сотрудник Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН

Сайкова, С.В.

C149 Реакционно-ионообменные процессы извлечения цветных металлов и синтеза дисперсных материалов : монография / С.В. Сайкова, Г.Л. Пашков, М.В. Пантелеева ; под ред. С.В. Сайковой. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2018. – 198 с.

ISBN 978-5-7638-3856-5

Представлено термодинамическое рассмотрение и кинетическое описание новых совмещенных реакционно-ионообменных процессов катионообменного растворения и анионообменного осаждения, которые предполагают сопряжение химической реакции растворения или осаждения твердой фазы и процесса ионного обмена в одном реакционном пространстве.

Проведено подробное изучение этих процессов, изложены экспериментальные доказательства возможности применения полученных результатов при создании более эффективных и экономически выгодных способов извлечения цветных металлов из промпродуктов, техногенных отходов и других окисленных материалов, а также синтеза метастабильных α -модификаций гидроксидов кобальта и никеля, имеющих однородный химический, фазовый и гранулометрический состав, которые могут быть применены в качестве нанореакторов для производства нанопорошков металлов и оксидных соединений.

Предназначена для научных работников и аспирантов, занимающихся проблемами неорганической химии, химической технологии неорганических веществ, металлургии.

Электронный вариант издания см.:
<http://catalog.sfu-kras.ru>

УДК 669.2/.8.3:544.726
ББК 34.33

ISBN 978-5-7638-3856-5

© Сибирский федеральный университет, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
---------------	---

Глава 1

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КИСЛОТНОГО И КАТИОНООБМЕННОГО РАСТВОРЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
--	---

1.1. Кислотное растворение.....	9
1.2. Применение ионного обмена в процессах переработки рудного сырья и техногенных отходов.....	12
1.3. Катионообменное растворение.....	15
1.4. Кислотное растворение оксидов переходных металлов	19
1.4.1. Термодинамика кислотного растворения оксидов.....	19
1.4.2. Скорость и механизм кислотного растворения оксидов	20
1.4.3. Влияние электронных свойств оксида на его реакционную способность	24
1.4.4. Влияние состава раствора на скорость кислородного растворения оксидов.....	27
1.4.5. Теории кислотного растворения оксидов.....	29
1.5. Закономерности ионного обмена, сопряженного с другими процессами.....	34
1.5.1. Ионнообменное равновесие	34
1.5.2. Скорость ионного обмена	36
1.5.3. Скорость ионного обмена, сопряженного с реакцией растворения	39
Выводы	42

Глава 2

ИЗУЧЕНИЕ КАТИОНООБМЕННОГО РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ	43
---	----

2.1. Реактивы и методики экспериментов	43
2.2. Катионообменное растворение как метод извлечения металлов из окисленного сырья	46

2.2.1. Катионообменное растворение оксидов.....	47
2.2.2. Исследование скорости и механизма катионообменного растворения оксида цинка [185; 455; 334]	58
2.2.3. Одностадийное элюирование катионита КУ-2-8 от ионов цинка и меди с образованием твердого продукта	69
2.3. Катионообменное выщелачивание как метод разделения.....	72
2.3.1. Катионообменное выщелачивание металлов из смеси оксидов [458]	72
2.3.2. Катионообменное выщелачивание продуктов совместного осаждения металлов	74
2.4. Катионообменное растворение в переработке минерального сырья и техногенных материалов (полупродуктов и отходов)	83
2.4.1. Катионообменное выщелачивание окисленных никелевых руд	83
2.4.2. Катионообменное извлечение цинка из феррита цинка и промышленного огарка [336]	94
2.4.3. Катионообменное извлечение скандия из зол сжигания бородинских углей [332; 333].....	97
Выводы	100

Глава 3

АНИОНООБМЕННЫЙ СИНТЕЗ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ 103

3.1. Обзор литературы	103
3.2. Материалы и методики экспериментов	112
3.3. Оценка величины константы анионообменного осаждения	115
3.4. Анионообменный синтез гидроксида кобальта (II) [206–211; 214].....	117
3.5. Анионообменный синтез гидроксида никеля [465].....	122
3.6. Исследование продуктов анионообменного синтеза гидроксидов кобальта (II) и никеля.....	124
3.7. Анионообменная очистка гидроксидов [212]	131
3.8. Анионообменный синтез основного карбоната кобальта [464]	135
3.9. Анионообменный синтез оксалата кобальта [454; 462].....	139
3.10. Анионообменный синтез оксалата никеля [456; 461]	143
3.11. Некоторые закономерности анионообменного синтеза кобальт- и никельсодержащих продуктов.....	148

3.12. Процессы, осложняющие анионообменный синтез	154
3.13. Синтез оксида циркония тетрагональной модификации [463]	157
Выводы	162
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	165

Глава 1

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КИСЛОТНОГО И КАТИОНООБМЕННОГО РАСТВОРЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Кислотное растворение

Гидрохимические методы извлечения ценных компонентов из рудного сырья, основанные на процессах выщелачивания, имеют солидную историю [2]. Однако до недавнего времени, несмотря на серьезные недостатки пирометаллургических методов и значительные преимущества гидрометаллургии [3; 4], первые доминировали в производстве цветных металлов. По мере роста цен на энергоносители, истощения богатых или легкообогащаемых руд, увеличения внимания к защите окружающей среды, а также в связи с возросшим уровнем технологических разработок и фундаментальных работ в области гидрометаллургии и в смежных областях интерес к процессам выщелачивания в последние 20–30 лет значительно повысился [5].

Одним из основных преимуществ гидрометаллургии является возможность подбора специфического реагента для каждого вида рудного материала в соответствии с его составом. Для получения цветных металлов чаще всего используют аммиачно-карбонатное [31; 32; 39], кислотное или окислительное выщелачивание [1; 8; 41]. Применение щелочных растворов, предлагавшееся, например, для извлечения цинка, не получило распространения вследствие невысокой степени извлечения металла при большом расходе реагента [9].

Сернокислотное выщелачивание занимает особое место среди гидрометаллургических методов, давно и широко применяется для извлечения цветных металлов в различных схемах и вариантах. В работе Робертсона с соавторами [47] существующие технологии сернокислотного выщелачивания приведены в соответствие с качественным и количественным составом руд с точки зрения экономической целесообразности их применения. Представлены следующие варианты осуществления процесса: в реакторах при атмосферном давлении или в автоклавах (для высококачественных руд

и концентратов), перколяционное выщелачивание (кучное, кюветное, подземное) само по себе и совмещенное с бактериальным выщелачиванием. Перколяционное выщелачивание целесообразно применять для относительно легко вскрываемых оксидных и вторичных сульфидных руд с низким содержанием извлекаемых компонентов. В большинстве случаев его осуществляют без предварительного концентрирования руды. В настоящее время кислотное выщелачивание с использованием термофильных бактерий (процессы BioCop, BioCop-Codelco) широко применяется в Чили (рудники Chuquibambata, Mansa Mina), в Южной Африке, Бразилии, Австралии, на о. Тасмания [9]. В 2009 г. в Финляндии (Sotkamo) запущен проект биовыщелачивания сульфидных руд со средним содержанием никеля 0,23 %, меди – 0,13 %, цинка – 0,51 %, кобальта – 0,02 %. Всего же путем перколяционного выщелачивания добывается 20 % меди в мире, при этом в Латинской Америке – около 40 % меди, а в США – 30 % [44].

Кислотное выщелачивание является основным методом извлечения цинка из сульфидных свинцово-цинковых, медно-цинковых или полиметаллических руд. Выщелачиванию, как правило, подвергается продукт обогащения этих руд после окислительного обжига. Далее из сернокислотного раствора после его очистки от примесей меди, кадмия, хлора и других элементов электролизом выделяют цинк [4; 16]. Однако при этом в кеках выщелачивания остается значительное количество цинка (до 18–23 %), а также до 60 % меди и 30 % кадмия от их наличия в исходном огарке, почти все золото, серебро, редкие металлы. Кек содержит цинк в основном в виде малорастворимых соединений (ферритов, алюминатов и алюмосиликатов), поэтому очень высоки затраты на его переработку [12]. С целью доизвлечения цинка из кеков иногда проводят их разрушение путем восстановления железа (III) оксидами серы (IV) или углерода (II) с последующим аммиачно-карбонатным выщелачиванием или обработкой раствором сульфата аммония [18].

В 1968 г. впервые был применен т. н. «ярозит-процесс» [17; 20], при котором растворение цинковых кеков проводилось 2М H₂SO₄ при 95 °С, что повышало извлечение цинка, меди, кадмия в раствор, а свинца и серебра – в свинцовый кек и позволяло преодолеть главную трудность – выведение из процесса значительного количества железа в виде кристаллического, легко фильтрующегося осадка ярозита A_x(H₃O⁺)_{1-x}[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆], где A = K⁺, Na⁺, NH₄⁺. Этот процесс используется на цинковых заводах Det Norske (Норвегия), Austriana de Zink (Испания), Electrolytic Zinc Co. of Australia Ltd (Австралия), Ruhzzink (Германия), в Канаде, Тасмании. Вследствие высокой стоимости менее распространены процессы «Goetite» (рН = 2–3,5, Т = 79–90 °С) и «Hematite» (Т = 200 °С, 2 % H₂SO₄), в ходе которых также образуются кристаллические осадки соответственно гетита

(α - и β -FeOOH) и гематита (α -Fe₂O₃) [17; 21]. Но описанные процессы имеют существенный недостаток – большое количество отходов в виде Fe-содержащих шламов (3–4 млн т ежегодно [22]), которые окружающая среда не в состоянии ассимилировать [23].

В случае использования низкокачественных упорных окисленных руд, не поддающихся концентрированию, например латеритов, целесообразно применение выщелачивания под давлением [11; 25]. Так, высокая степень извлечения никеля и кобальта (95–96 %) достигнута в процессе автоклавного сернокислотного выщелачивания латеритов при давлении 3 200–4 600 кПа и концентрации H₂SO₄ 100–125 г/дм³ [34]. Этот способ применяется на заводе им. Педро Санта Альба «Моа-Бей» (Куба), заводе «Коппер-Клиф» в ЮАР, «Харьявата» (Финляндия) [35]. Кислотное выщелачивание под давлением применяют и на новых заводах, построенных на Филиппинах, в Индонезии, Австралии, Новой Каледонии (проект Горо) [42]. Всего же в мире работает несколько десятков автоклавных установок для выщелачивания кобальта и никеля из флотационных концентратов, штейнов и полупродуктов. При этом в качестве реагентов используется не только серная, но и хлороводородная кислота FeCl₃ (процесс Sullivan [1]), а также аммиак (процесс фирмы Шерритт – Гордон) [38]. Из 54 новых проектов переработки латеритов, которые были запущены до 2015 г., 25 основывались на автоклавном сернокислотном выщелачивании, шесть предполагали кучное выщелачивание и только меньше трети – пирометаллургию [19].

Автоклавное сернокислотное выщелачивание (давление 30–40 атм., температура 200–230 °С) концентратов сульфидных медных минералов применяли в США еще в 50-х гг. прошлого века. Этот же процесс был положен в основу извлечения меди и на новом заводе в Багдаде (Аризона) [41]. В нашей стране на Норильском горно-металлургическом комбинате также применяется автоклавно-окислительная сернокислотная технология переработки пирротиновых концентратов [36].

Цветная металлургия характеризуется наибольшим количеством отходов, образующихся на единицу товарной продукции, по сравнению с другими отраслями промышленности: при обогащении руды на 1 т металла в концентрате образуется от 30 до 100 т отвальных хвостов; каждая тонна металла, полученная в пирометаллургическом производстве, влечет за собой образование до 8 т шлаков [29]. Все эти отходы приводят к значительным потерям металлов.

Рациональная переработка этих отходов не только снимает проблему безвозвратных потерь ценных металлов и их соединений, но и дает возможность снизить загрязнение окружающей среды. Для извлечения металлов из отходов, полупродуктов, а также вторсырья зачастую применяется кислотное выщелачивание. Его использование описано, в частности, для

сферы выделения металлов из отработанных катализаторов [7; 13; 28], анодных шламов [26], металлургических шлаков [29–30], анодных материалов отработанных щелочных аккумуляторов [10], а также для извлечения кобальта, молибдена и золота из зол сжигания углей [13], шламов глиноземного производства [14; 147].

1.2. Применение ионного обмена в процессах переработки рудного сырья и техногенных отходов

Обзор литературы позволяет выделить следующие области использования ионного обмена в гидрометаллургии.

1. Регулирование ионного состава пульпы при флотации и извлечение флотационных, осадительных и других реагентов из сточных вод и пульпы.

Ионы металлов, переходящие в жидкую фазу пульпы при флотации, вступают во взаимодействие с поверхностью минералов и влияют на их селективное разделение, а также взаимодействуют с флотационными реагентами, резко увеличивая их расход. В силу этого качество концентратов обычно улучшается при ионообменном удалении мешающих флотации катионов цветных металлов. Одновременно можно избежать потерь этих металлов. Способ извлечения цинка и свинца из водной фазы флотационной пульпы с помощью ионита в смешанной H-Na-форме описан в [145].

2. Разделение близких по свойствам металлов и очистка электролитов для получения металлов высокой степени чистоты.

Обычно для этих целей используют селективные сорбенты; поэтому широкое развитие данной области сдерживается синтезом таких ионообменников. Хорошие результаты, впрочем, были получены и на доступных ионитах [194–197]. По данному вопросу имеются также монографии [530; 688].

3. Концентрирование металлов из растворов выщелачивания, рудничных вод и сбросных растворов гидрометаллургических цехов.

Реагентные методы очистки сточных вод не позволяют полностью очищать их от примесей цветных металлов. Техничко-экономические расчеты [548] показали, что при концентрации ионов металлов менее 1–5 г/л ионный обмен является более эффективным по сравнению с осаждением, а также с экстракцией жирными кислотами.

4. Сорбция из пульпы.

При кислотном и солевом выщелачивании для выведения извлекаемого металла из реакционного раствора используется сорбция на ионитах

или активных углях, осуществляемая непосредственно из пульпы. В англоязычной литературе применяют следующие обозначения таких сорбционных процессов: *RIP* (*resin in pulp* – «смола в пульпе») и *RIL* (*resin in leach* – «смола на стадии выщелачивания»). В первом случае ионообменная смола по окончании выщелачивания добавляется к насыщенному раствору (*pregnant solution*) без фильтрации пульпы для извлечения перешедшего в раствор компонента. Процесс *RIL* предусматривает введение ионита одновременно с выщелачивающим реагентом.

Процесс *RIP* позволяет эффективно проводить извлечение растворенного компонента, а также решить проблему отделения раствора, полученного при выщелачивании, от рудной массы. При традиционной гидрометаллургической переработке зачастую получают труднофильтруемые осадки, затраты на фильтрацию которых обычно составляют до 35 % общей стоимости продукции [165]. В частности, для фильтрации продуктов обогащения ежегодно расходуется 200 тыс. м² синтетической фильтроткани и 400 тыс. м² натуральных и хлопчатобумажных тканей [155; 166]. При использовании *RIP* устраняются побочные процессы соосаждения (или адсорбции) извлекаемого компонента на поверхности твердой фазы [156; 161], резко уменьшается расход воды на промывку кеков [151], а также вследствие низких равновесных концентраций металлов в растворе уменьшается количество проблем, связанных с утилизацией этих растворов [61].

В случае применения *RIL* дополнительные преимущества связаны с уменьшением затрат на очистку и концентрирование извлекаемого элемента, а также с сохранением градиента концентрации ионов на межфазной границе и в объеме раствора на достаточно высоком уровне, что обеспечивается выводом продуктов выщелачивания из сферы реакции в фазу ионита (совмещенный процесс с обратной связью). Это приводит и к повышению скорости процесса (иногда очень значительно – в 2–3 раза [163]), полноты извлечения металлов (на 10–20 %) [13, 155]. Применение селективного к целевому компоненту сорбента обеспечивает увеличение скорости извлечения именно этого металла, что повышает избирательность процесса в целом.

Использование *RIL*-процесса (в русскоязычной литературе устоялся термин «сорбционное выщелачивание») приводит к снижению капитальных затрат благодаря применению того же самого оборудования для выщелачивания и сорбции. Кроме того, вследствие повышения эффективности выщелачивания сокращаются технологическое время, количество необходимого оборудования, что ведет к существенной экономии производственных площадей и объемов производственных зданий [156].

Впервые сорбционное выщелачивание (*RIL*) было применено в конце 40-х – начале 50-х гг. XX века в урановой промышленности США, а позд-

нее – в СССР [16; 155; 146]. В 1969 г. под руководством Б.Н. Ласкорина в СССР впервые в мировой практике был осуществлен промышленный процесс сорбционного выщелачивания – сорбция золота из пульп [150; 157]. В этом процессе золото выщелачивается цианидами, а сорбция цианидных комплексов $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ из жидкой фазы проводится анионитами или активным углем. Описан также способ катионообменной сорбции тиомочевинных комплексов золота и серебра из кеков цинкового производства и пиритных огарков [158].

В [154] приведены данные о сорбции молибдена из сернокислотной выщелоченной пульпы сильноосновным анионитом АМ при $\text{pH} = 2$. Тейлор с соавторами сообщают [149] об извлечении ванадия из кеков выщелачивания, осуществляемом с помощью анионита при постоянном контроле pH , а также марганца из его оксидной руды с использованием смолы с иминодиацетатными хелатирующими функциональными группами ТР 207. Описана также [156] технология селективного извлечения меди аминокарбоксильным амфолитом АНКБ-35 из растворов кучного выщелачивания после осаждения ионов железа в виде гидроксида без отделения осадка; подобный процесс применительно к пульпам биовыщелачивания меди рассматривается в [149]. Применение селективного к ионам меди сорбента позволяет снизить потери меди с железистым кеком вследствие частичного сорбционного растворения соосажденного гидроксида меди.

В [146] предлагается способ извлечения скандия и урана из отхода производства глинозема – красного шлама, содержащего в основном гидроксиды железа, кальция и алюминия, а также небольшие количества титана, ванадия, скандия, урана и тория [147]. Используется сернокислотное выщелачивание шлама, совмещенное с ионным обменом на амфолитах АFI-21, АFI-22, АFI-24, селективных к ионам скандия и титана.

Недостатком *RIP*- и *RIL*-процессов является низкая термическая и механическая стабильность органических ионообменников, в особенности анионитов. Кроме того, при использовании ионитов для переработки руд и отходов, содержащих цветные металлы, вследствие гораздо более высокой концентрации последних по сравнению с золотом или ураном увеличивается количество циклов «загрузка – отмывка – регенерация», а соответственно и нагрузка на смолу. Однако, как отмечается в [151], в последние годы качество выпускаемых ионообменных материалов резко возросло именно с точки зрения их применения к пульпам; поэтому многие исследователи, см. например [151–153], предлагают *RIP*- и *RIL*-процессы для гидрометаллургии цветных металлов, в частности кислотно-сорбционное извлечение никеля и кобальта из латеритов.

Стоит, однако, отметить, что при выщелачивании таких упорных руд, как силикаты цветных металлов, необходимо использование высоких

значений концентрации кислоты, а также повышенной температуры. В то же время это отрицательно влияет на ионный обмен, снижает рабочую емкость ионита. В [151] подчеркивается, что для эффективного осуществления сорбции рН в ходе *RIL*-процесса должно быть в интервале 1–3, т. е. необходимо введение реагентов, регулирующих кислотность (щелочи, карбонаты, гидроксиды), которые добавляются по окончании процесса выщелачивания. Это означает, что в данном случае преимущества *RIL*-процесса невозможно реализовать. И это, по сути, совмещенный реакционно-ионообменный процесс без обратной связи, т. е. *RIP*.

Впрочем, эффективность ионного обмена при сорбционном выщелачивании снижена, даже если проводится обработка не кислотами, а солями, например цианирование в ходе извлечения золота. Реагент расходуется по мере осуществления процесса, поэтому необходимо использование его в высокой концентрации или постоянное добавление в систему. К тому же в результате ионного обмена в растворе генерируются противоионы функциональных групп ионита. Все это приводит к увеличению ионной силы раствора, что отрицательно сказывается на полноте и избирательности сорбции. Вероятно, по этой причине во многих технологических схемах извлечения золота предусмотрено предварительное цианирование без загрузки смолы в течение 3–6 ч до достижения 60–80 % растворения золота с последующим сорбционным выщелачиванием остаточного металла. В этом случае преимущества *RIL*-процесса реализуются также лишь частично. Указанных недостатков лишен изучаемый в данной работе процесс катионообменного растворения (выщелачивания).

1.3. Катионообменное растворение

Как уже упоминалось, термин «сорбционное выщелачивание» используется для описания совмещенного процесса «выщелачивание – ионный обмен», в котором сорбент вводится одновременно с выщелачивающим реагентом (*RIL*-процесс). В данной монографии приведены результаты исследования модификации данного совмещенного процесса, в которой выщелачивающий реагент (кислота) не вводится в систему, а генерируется в ходе массообменного процесса – ионного обмена, – поскольку используется катионит в водородной форме, т. е. один и тот же реагент – катионит – используется и для растворения (выщелачивания) материала, и для сорбции образовавшегося продукта. Принципиальное отличие данного процесса – катионообменного растворения – от сорбционного выщелачивания

заключается в том, что в данном случае не только осуществляется сорбция ионов металла, т. е. отвод их из зоны реакции, но генерируется и обратный диффузионный поток – приток эквивалентного количества реагента (ионов водорода) в зону реакции, – что, очевидно, обеспечивает более быстрое и полное протекание процесса.

Однако следует отличать процесс катионообменного растворения, протекающий по уравнению (1.4) с образованием слабодиссоциирующего продукта и сорбцией металла фазой катионита, от процесса растворения малорастворимого соединения, осуществляющегося вследствие постепенного смещения равновесия



которое обеспечивается только связыванием ионов M^+ или A^- матрицей ионита



где MA – условное обозначение малорастворимого соединения (справедливо для случая однозарядных катионов и анионов); RD , RB – анионит и катионит в D - или B -формах соответственно.

Как показано в работах [164; 172; 173; 213], растворение MA продолжается либо до установления равновесия, либо в случае значительного избытка ионита и его селективности к данному иону до полного растворения осадка. Банзл [172] показывает, что полное растворение достигается далеко не всегда. Количество растворяющегося соединения в некоторых случаях, например для $CaCO_3$ и $CaSO_4$, не превышало в его опытах 25 % в силу низкой селективности использованного им сильноосновного анионита, содержащего остатки четвертичных аммониевых оснований, в B -форме к карбонат- и сульфат-ионам.

В [13] изучали процесс растворения сульфата свинца с использованием сильнокислотного сульфокатионита Duolite C26 в H -, Na -, K -, Cu - и Al -формах, а также сильноосновного анионита Duolite A161 (функциональные группы – остатки четвертичных аммониевых оснований) в Cl -, NO_3 - и OH -формах. При использовании катионита в ходе растворения в результате обменной реакции происходило увеличение концентрации серной кислоты или сульфатов калия, натрия, меди и алюминия в растворе, что отрицательно сказывалось на растворимости $PbSO_4$ (влияние одноименного иона). Полного растворения не наблюдалось, большая концентрация

ионов Pb^{2+} в растворе достигалась при использовании сорбента в Ca - и Al -формах, поскольку, во-первых, присутствие в растворе ионов меди и алюминия обеспечивало большую ионную силу, что компенсировало отрицательный эффект одноименного иона, а, во-вторых, в силу большей селективности катионита к многозарядным ионам ионный обмен на этих формах ионита менее обусловлен. Полное растворение сульфата свинца достигалось только при одновременном использовании катионита и анионита; причем скорость и полнота растворения в значительной степени зависела от соотношения количеств использованных сорбентов.

В [172] и [173] приводится вывод формул для расчета количества осадка, растворяющегося в данных условиях, необходимого количества ионита, а также нужного времени растворения заданного количества осадка [173] или его половины («время полурасстворения» в [172]). Следует отметить, что в предлагаемых авторами моделях делаются довольно грубые допущения, не учитываются многие факторы; поэтому проверка данных уравнений на практике дает лишь совпадение в порядке величины, да и то не во всех случаях, или затруднена вследствие отсутствия необходимых значений толщины δ – формы пленки, окружающей зерно ионита, и коэффициентов диффузии в довольно сложных системах, содержащих 3–4 компонента.

В [13] рассматриваются также случаи растворения малорастворимого соединения с использованием сильно- и слабокислотных (основных) ионитов. В последнем случае, размышляют авторы, необходимо присутствие в растворе иона-«активатора», роль которого, например, могут исполнить H^+ или OH^- -ионы. Имеющие к ним селективность слабокислотные (слабоосновные) функциональные группы «запускают» реакцию ионного обмена. Однако это возможно только в случае, если противоионы ионита будут образовывать слабодиссоциирующее соединение с одним из ионов малорастворимого соединения, т. е. характерно для катионообменного растворения:



где RH – катионит в водородной форме; MA – малорастворимое соединение.

Движущей силой катионообменного растворения (1.4), в отличие от процесса, описываемого уравнениями (1.1)–(1.3), является не только связывание катиона фазой ионита, но и образование слабодиссоциирующего соединения между противоионами катионита и анионной составляющей выщелачиваемой фазы. При этом обеспечивается значительная полнота извлечения целевого компонента.

Катионообменное растворение весьма скупо описано в литературе. Имеются только отдельные исследования с различной степенью прорабо-

танности. В [164] отмечается, что полное растворение портландцемента в присутствии сильнокислотного катионита в Н-форме наблюдалось при использовании 10-кратного избытка (по массе) катионита. Авторы [192] изучали растворение доломита, состоящего в основном из карбонатов кальция и магния, с помощью сильнокислотных сульфокатионитов гелевого (Duolite C20) и макропористого (Duolite C26) типов в Na- и Н-формах, а также сильноосновного анионита (Duolite A161). Очевиден полученный результат: растворение Н-формой катионитов протекало в гораздо большей степени, чем Na-формой. Закономерен и другой результат, полученный авторами: на извлечение магния и кальция катионитом в Н-форме практически не влияет присутствие в системе анионита в Cl-форме, но оно заметно снижается в случае применения ОН-формы анионита. Последнее происходит вследствие нейтрализации ионов водорода. Различия в количестве растворенного доломита при использовании макропористого и гелевого сорбентов не значимы, что означает, что твердая фаза не осаждалась внутри зерен ионита и не препятствовала протеканию процесса катионообменного растворения. К сожалению, авторы не проводили кинетических исследований, а время осуществления процесса было выбрано очень значительным – 1 неделя. Думается, что растворение доломита в системе с сильнокислотным катионитом в Н-форме при указанном соотношении фаз должно было осуществляться в течение 1–3 ч.

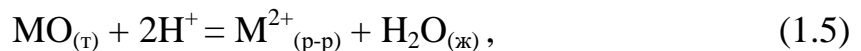
В [453] исследовали процесс взаимодействия сульфокатионита Amberlite IR-120 в Н-форме и свежесажженного геля гидроксида алюминия, не отмытого от ионов осадителя (NH_4^+). Полное растворение достигалось за 300 мин, причем присутствие ионов аммония в системе приводило к быстрому повышению концентрации H^+ в начальный момент времени (0–1 мин). Далее наблюдался довольно быстрый процесс кислотного растворения гидроксида алюминия (0–20 мин), сопровождающийся ионообменной сорбцией образующихся ионов Al^{3+} , которая протекала с более низкой скоростью. Через 20 мин от начала процесса и до конца растворения в системе устанавливалось практически постоянное значение концентрации H^+ (0,56–0,79 мМ).

Наши исследования показали, что введение ионита в систему не только приводит к смещению равновесия процесса, но также влияет на его скорость и механизм. Скорость катионообменного растворения может лимитироваться стадией как ионного обмена, так и растворения твердой фазы (в зависимости от природы растворяемого материала и условий процесса). В следующих главах мы рассмотрим имеющиеся в литературе сведения о закономерностях и механизме как кислотного растворения оксидов переходных металлов, так и ионного обмена из растворов.

1.4. Кислотное растворение оксидов переходных металлов

1.4.1. Термодинамика кислотного растворения оксидов

Кислотное растворение оксидов, которое можно описать простой реакцией (например, для двухзарядного металла)



сопровождается образованием слабодиссоциирующего соединения – воды, – т. е., по сути, является процессом нейтрализации; поэтому для оксидов с не очень значительной энергией кристаллической решетки оно должно быть термодинамически обусловленным. В табл. 1.1 приведены стандартные значения энергии Гиббса и рассчитанные на их основе величины термодинамических констант равновесия (K) кислотного растворения при 298 К некоторых оксидов 3d-металлов. Видно, что в стандартных условиях все рассмотренные реакции практически необратимы.

Таблица 1.1

Некоторые термодинамические параметры кислотного растворения оксидов в стандартных условиях

Оксид	ΔG^0_{298} , кДж/моль	K
ZnO	-63,7 [160]	$1,4 \cdot 10^{11}$ [160]
CuO	-42,9	$3,3 \cdot 10^7$
CoO	-51,14	$9,3 \cdot 10^8$
FeO	-71,9	$4,1 \cdot 10^{12}$
NiO	-82,5 [345]	$3,0 \cdot 10^{14}$ [345]
Fe ₃ O ₄	-23,1	$1,1 \cdot 10^4$

Более подробную информацию можно получить из диаграмм «потенциал – pH» (диаграмм Пурбе), отображающих в графической форме равновесия в системах, содержащих твердые фазы и водные растворы. Они позволяют в наглядной форме представить термодинамически стабильные состояния в зависимости от величины потенциала (φ) и pH системы. Расчет диаграмм осуществляется с использованием уравнения Нернста и главным образом зависит от температуры и активности реагирующих веществ. Анализ подобных диаграмм для систем Cu–H₂O и Zn–H₂O, представленных,

например, в [16], показывает, что в интервале $\text{pH} = 6\text{--}13$ в зависимости от величины потенциала термодинамически стабильными являются фазы Cu_2O и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (или CuO). При более низких значениях pH происходит растворение указанных форм с образованием Cu^{2+} . В системе $\text{Zn}\text{--}\text{H}_2\text{O}$ в жидкой фазе цинк может присутствовать в виде ионов Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})^+$, HZnO_2^- и ZnO_2^{2-} . Ниже $\text{pH} = 9$ происходит растворение оксида (гидроксида) цинка и преобладающей формой является Zn^{2+} , при $\text{pH} > 9$ – анионы ZnO_2^{2-} , минимум растворимости наблюдается при $\text{pH} = 10,4$. Из диаграммы также видно, что цинк, в отличие от меди разлагает воду с выделением водорода, так как линия равновесия $\text{Zn}\text{--}\text{Zn}^{2+}$ расположена ниже линии a – нижней границы устойчивости воды.

1.4.2. Скорость и механизм кислотного растворения оксидов

Скорость кислотного растворения оксидов переходных металлов активно изучалась в 60–80-х гг. XX века. Имеется ряд обзоров по этой теме [52–54, 71, 120]. Данные разных авторов значительно отличаются, но можно выделить некоторые общие закономерности. Так, скорость процесса в значительной степени зависит от природы металла. По увеличению скорости некоторые оксиды 3d-металлов можно расположить в ряд: $\text{NiO} < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{CuO}, \text{CoO}, \text{FeO} < \text{ZnO}, \text{CdO}$ [121, 129]. Вид кинетических кривых также зависит от природы металла и условий осуществления процесса. Как правило, кинетические кривые имеют вид обычной логарифмической зависимости с выходом на плато, однако некоторые авторы [105, 107–109, 115–116, 125] при растворении оксидов меди (II), железа (III и II, III) и никеля (II и III) в серной кислоте наблюдали S-образные кинетические кривые, которые они интерпретировали с точки зрения топочимического механизма. В большинстве случаев сообщается о близком к единице значении порядка реакции по ионам водорода для большинства оксидов независимо от природы используемой кислоты. Маджима с соавторами [54] отмечает, что порядок по H^+ при растворении в серной кислоте CuO равен 0,5 в отличие от других кислот; однако никак не объясняет этот результат. Значение 0,5 получено и Даниловым с соавторами [131] (см. ниже). Кроме того, при растворении ZnO в очень разбавленных растворах ($\text{pH} > 5$) некоторые авторы [343] наблюдали нулевой порядок по ионам водорода. Приводимые в литературе значения энергии активации кислотного растворения оксидов варьируют в широких пределах: от 11,8 (CuO в HCl при $50\text{ }^\circ\text{C}$ [138]) до 77 кДж/моль (растворение Fe_2O_3 в 1 М HCl [54]) в зависимости от природы металла и условий осуществления процесса.

В обзоре Проссера [24] отобраны по меньшей мере 30 факторов, которые могут оказывать влияние на скорость растворения оксидных фаз в кислотах. Автор делит их на четыре группы:

1) характеризующие систему в целом (температура, гидродинамические условия, плотность пульпы);

2) имеющие отношение к раствору (концентрация каждого реагента, рН, значение окислительно-восстановительного потенциала, форма существования противоиона реагента и его концентрация, присутствие и концентрация растворимых катализаторов/ингибиторов, ионная сила);

3) относящиеся к твердой фазе (кристаллическая морфология и структура, фазовый состав, размер зерен и границ зерен, размер и форма частиц твердой фазы, внутренняя площадь поверхности с учетом пористости и трещиноватости, степень разупорядоченности, наличие, тип и концентрация дислокаций, а также решеточных примесей, точное химическое окружение и нестехиометрия);

4) факторы, связанные с сопутствующими растворению явлениями (дезинтеграция и агломерация частиц, их смачивание, гальванические эффекты, химические реакции с участием микровключений, прокаливание и старение твердой фазы, модификация поверхности, взаимодействие реагентов в растворе, конкурирующие реакции, последовательные реакции продуктов растворения, наличие твердых катализаторов, анизотропия реакции, блокировка доступа реагента к поверхности продуктами реакции, ее химическое удаление, действие излучения).

Проссер отмечает, что далеко не все из перечисленных факторов оказывают влияние на любую систему, но воздействие каждого из них было указано в литературе, а в настоящее время нет возможности заранее предсказать, какой фактор не будет значимым для конкретного процесса растворения. Рассмотрим влияние некоторых из них подробнее.

Образование поверхностного заряда

На поверхности любого оксида вследствие хемосорбции воды всегда находится некоторое количество гидроксильных групп [55–61]. При контакте с раствором электролита происходит образование поверхностного заряда вследствие диссоциации этих групп по основному или кислотному типу или за счет адсорбции из раствора электролита потенциалопределяющих ионов. Образующийся поверхностный заряд удобно описывать с помощью удельной адсорбции этих ионов (H^+ и OH^- в случае оксидов):

$$\sigma_s = F (\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}), \quad (1.6)$$

где F – число Фарадея; Γ – количество адсорбированных ионов на единицу поверхности (адсорбционная плотность потенциалопределяющих ионов).

Очевидно, плотность адсорбции (или в равной степени диссоциации поверхностных ОН-групп), а, значит и поверхностный заряд, изменяются в зависимости от кислотности среды. Значение рН раствора, для которого поверхностный заряд равен нулю, называют точкой нулевого заряда (т.н.з.), или изоэлектрической точкой (и.э.т.). В использовании этих понятий в литературе наблюдается определенный произвол. Жоливе в своей монографии [58] поясняет, что оба понятия описывают условия, в которых поверхностный заряд равен нулю, и отражают различные механизмы его формирования. Поверхностные группы не ионизованы ($M-OH^0$) при величине рН, равной т.н.з. При значении рН, соответствующем и.э.т., на поверхности оксида находятся одинаковые количества положительно и отрицательно заряженных групп, которые компенсируют друг друга. Разница между т.н.з. и и.э.т. соответствует доле ионизованных групп при суммарном нулевом заряде. У веществ с преимущественно ионным типом связи все поверхностные группы заряжены, следовательно, для описания равновесия «поверхность – раствор» в этом случае необходимо использовать понятие и.э.т. У большинства оксидов доля ионизированных групп мала, когда поверхностный заряд близок к нулю; поэтому следует применять термин т.н.з.

Паркс и Де Брайан [64] отмечают, что помимо диссоциативно-адсорбционного механизма с участием потенциалопределяющих ионов образование поверхностного заряда оксидов может быть объяснено адсорбцией гидроксокомплексов из раствора. Например, для Fe_2O_3 – это $Fe(OH)_4^-$ или $Fe(OH)^{2+}$, для ZnO – $Zn(OH)_3^-$ или $Zn(OH)^+$. Тогда, следуя Жоливе, для описания такого равновесия подходит термин «и.э.т.». Иногда в литературе различают и.э.т. для раствора и твердой фазы. Например, Горичев и Киприянов [120] определяют и.э.т. как состояние раствора, соответствующее нулевому потенциалу.

Образование области пространственного заряда

Практически все оксиды переходных металлов обладают полупроводниковыми свойствами. Их собственная проводимость находится в пределах 10^{-2} – 10^{-10} Ом⁻¹см⁻¹ [67], а ширина запрещенной зоны (эВ) варьируется следующим образом:

ZnO	$3,20 \pm 0,20$	[68, 69, 45]
α - Fe_2O_3	2,10	[69]
	3,0	[46]
NiO	1,72 – 1,90	[63, 69]
Cu_2O	1,83 – 2,08	[69]
CoO	0,60 – 0,70	[69]
CuO	~0,6	[45]

Вследствие низкой концентрации свободных зарядов имеет особенность, заключающуюся в существовании области пространственного заряда в твердой фазе. Падение потенциала (E) в ДЭС относительно потенциала электрода сравнения равно

$$E = E_{sc} + E_H + E_{el}, \quad (1.7)$$

где E_H и E_{el} – это падение потенциала в слое Гельмгольца и слое Гуи соответственно; E_{sc} – падение потенциала в объеме оксида.

Источником зарядов может служить также электролит. Так, сообщается о внедрении электронов в зонную структуру ZnO некоторыми восстановителями (аквакомплексы V^{2+} , Ti^{3+} , $[Co(en)_n]^{2+}$, органическими радикалами [73; 74]), а также об инжекции дырок достаточно сильными окислителями (H_2O_2 , O_2 [75]).

Величину E_{sc} можно определить из зависимости фотопотенциала, дифференциальной емкости и поверхностной проводимости от потенциала поляризации оксидного электрода [120].

Толщина слоя Гуи r_{el} рассчитывается по формуле

$$r_{el} = (\epsilon_{el} kT / 8\epsilon e^2 C_0)^{0,5}, \quad (1.8)$$

где ϵ_{el} – диэлектрическая проницаемость электролита, C_0 – концентрация электролита в объеме.

В достаточно концентрированных электролитах E_{el} можно не учитывать, и тогда

$$E = E_{sc} + E_H. \quad (1.9)$$

Изменение E чаще всего приводит к изменению потенциала только в объеме оксида вследствие низкой плотности заряда полупроводника. При катодной поляризации происходит обогащение поверхностного слоя электронами в полупроводнике, и границы энергетических зон изгибаются вниз, при анодной – дырками, зоны изгибаются вверх. Потенциал, при котором $E = 0$ (потенциал нулевого заряда электрода), и зоны остаются прямыми; потенциал плоских зон E_{fb} для оксидов в значительной степени зависит от рН контактирующего с его поверхностью электролита вследствие специфической адсорбции катионов водорода или гидроксид-ионов [65]. И.Г. Горичев и Н.А. Киприянов [120] приводят линейную зависимость E_{fb} от рН для некоторых оксидов (ZnO , TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3):

$$E_{fb} = E^0 - \frac{2,3kT}{e} \text{pH}, \quad (1.10)$$

где E^0 – стандартное значение потенциала электрода сравнения.