Министерство образования и науки Российской Федерации

Тверской государственный технический университет

На правах рукописи

УДК 541.127

ЛУЦИК Владимир Иванович

КИНЕТИКА ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО И ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДНЫХ И СУЛЬФИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Специальность 02.00.04. - "Физическая химия"

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Тверь - 2004

2005-4
14795

Министерство образования и науки Российской Федерации

Тверской государственный технический университет

На правах рукописи

УДК 541.127

ЛУЦИК Владимир Иванович

КИНЕТИКА ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО И ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДНЫХ И СУЛЬФИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Специальность 02.00.04. - "Физическая химия"

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Тверь - 2004

878667

Работа выполнена на кафедре химии Тверского государственного технического университета.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Горелов Игорь Павлович;

доктор технических наук, профессор Медведев Александр Сергеевич;

доктор химических наук, профессор Андреев Олег Валерьевич.

Ведущая организация - Всероссийский научно-исследовательский и проектный институт тугоплавких металлов и твердых сплавов (ВНИИТС)

Защита диссертации состоится 4 ноября 2004 г. в 15 часов 30 мин на заседании специализированного совета Д 212.263.02 в Тверском государственном университете по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Тверского государственного университета.

Автореферат разослан "25" сентября 2004 г.

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ БИБЛИОТЕКА С.Петербург 09 300 720

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент Рыжков Ю.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Растворение - важнейшая стадия гидрохимического извлечения металлов из руд, концентратов и полупродуктов, в которых они находятся преимущественно в виде оксидных и сульфидных соединений. Физико-химическое описание, анализ кинетических закономерностей и выяснение деталей механизма этих процессов необходимы для оптимизации существующих и разработки перспективных технологий извлечения ценных металлов и решения экологических проблем.

В качестве объектов исследования выбраны оксидные соединения ванадия (V) и молибдена (VI), а также молибденит и сопутствующие ему в рудах сульфиды.

Получение ванадия из металлургических шлаков и переработка технического оксида на продукты высокой чистоты включают стадии растворения оксидных соединений ванадия (V_2O_5, мета-, пиро- и ортованадатов *s*- и d-элементов) в воде, щелочных и кислотных средах. Растворение сульфидов металлов при гидрохимическом окислении представляет теоретический и практический интерес в плане изучения их поведения в водных растворах, для создания и совершенствования технологий извлечения металлов из рудного и вторичного сырья. Имеющиеся в литературе далеко неполные сведения об этих процессах соответствуют дисперсным материалам и не позволяют получить достаточно надежные кинетические характеристики, вскрыть детали механизма взаимодействия.

Важнейшим направлением физико-химических исследований в гидрометаллургии является подбор эффективных реагентов и определение кинетических параметров процессов растворения с целью выбора технологических режимов селективного извлечения ценных металлов из сырья, не поддающегося переработке. Примером являются молибденитовые руды с высоким содержанием талька. Это сырье считают забалансовым, и вовлечение его в переработку позволит расширить истощающуюся сырьевую базу металлургии. Комплексный анализ кинетических закономерностей и механизма процессов растворения компонентов такой руды позволяет решить проблему селективного выщелачивания ценных металлов.

Несмотря на значимость обсуждаемых процессов, в литературе практически отсутствуют сведения об их кинетике, полученные наиболее корректным при исследовании подобных объектов методом равнодоступной поверхности вращающегося диска. Не встречаются также и математические модели, позволяющие рассчитывать удельную скорость взаимодействия при одновременном изменении нескольких влияющих факторов и проводить физико-химическую интерпретацию полученных аналитических выражений.

Цель работы - исследовать кинетику процессов растворения оксидных соединений ванадия и молибдена (V_2O_5, MoO_3, $Ca(VO_3)_2$, $Ca_2V_2O_7$, $Ca_3(VO_4)_2$, $Mg(VO_3)_2$, $Mg_2V_2O_7$, $Mn(VO_3)_2$, $Mn_2V_2O_7$) в водных растворах оснований и кислот, а также молибденита и сопутствующих ему в рудах сульфидных соедине-

ний (FeS_2, ZnS и др.) в присутствии окислителей **(HNO_3, H_2O_2, NaOCl).** Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- определить удельные скорости перехода металлов в раствор в условиях равнодоступной поверхности и описать их зависимости от влияющих параметров в виде кинетических моделей, позволяющих проводить физико-химическую интерпретацию получаемых аналитических выражений;

- установить макромеханизм взаимодействия кристаллических оксидных и сульфидных соединений с растворами электролитов и выявить лимитирующие стадии;

- выяснить роль воды и особенности поведения реагентов, определить условия появления промежуточных твердых продуктов различной природы в процессах растворения, а также характер их влияния на скорость взаимодействия.

Научная новизна. Зависимости удельных скоростей процессов растворения преобладающего большинства исследованных соединений от влияющих параметров изучены впервые. Описание кинетики процессов растворения минералов с поверхности вращающегося диска при помощи математических моделей ранее не предпринималось. Новыми являются полученные кинетические модели, связывающие удельную скорость перехода металла в раствор с величинами влияющих факторов: концентрацией реагентов, температурой, частотой вращения диска и продолжительностью процесса. Полученные принятым в работе методом кинетические модели справедливы для широких интервалов изменения величин влияющих параметров и удобны для физико-химической интерпретации. Они позволяют рассчитать количество металла, переходящего в раствор с единицы площади поверхности кристаллического соединения, при любом сочетании величин влияющих параметров в пределах изученной области эксперимента и применимы как для неосложненных режимов взаимодействия, так и для смешанных.

Явление усиления гидролиза реагента в приповерхностном слое растворяемых оксидов ванадия (V) и молибдена (VI) при протекании процессов в смешанном режиме, приводящее к увеличению скорости растворения оксидов, обнаружено впервые.

Определены природа промежуточных твердых продуктов, причины и условия их возникновения, а также характер влияния на кинетику процессов растворения оксидных и сульфидных соединений металлов.

В результате комплексного анализа физико-химических закономерностей поведения молибденита и сопутствующих ему в рудах сульфидов в присутствии различных окислителей выявлены условия селективного извлечения молибдена в раствор и предложен защищенный авторским свидетельством способ получения молибдена из необогащаемой руды геотехнологическим методом.

Практическая ценность. Предложенный в работе метод описания процессов растворения минералов с поверхности вращающегося диска путем построения кинетических моделей позволяет проводить их физико-химическую интерпретацию и эффективен при исследовании неосложненных и смешанных

режимов. Его применение существенно снижает трудоемкость и повышает информативность исследования процессов растворения.

Оксиды ванадия (V) и молибдена (VI) являются важнейшими соединениями, играющими роль исходного сырья, промежуточных и конечных продуктов в ряде технологических процессов. Анализ кинетики и механизма взаимодействия этих оксидов со щелочными растворами позволяет рационально выбрать технологические режимы процессов, включающих стадию их растворения, и наметить пути их оптимизации. Полученные при выполнении настоящей работы результаты исследования поведения плавленого V_2O_5 в растворах NaOH использованы при выработке задания на проектирование производства оксида ванадия (V) высокой чистоты на ПО "Востокредмет" (г. Чкаловск).

Основным ванадиевым сырьем для отечественной промышленности являются ванадийсодержащие металлургические шлаки. В ходе их окислительного обжига с добавками известняка и доломита ванадий переходит преимущественно в состав ванадатов кальция, магния и содержащегося в шлаке марганца. Выбор технологических режимов и дальнейшая оптимизация стадий водного и кислотного выщелачивания ванадия базируются на результатах исследования кинетики и механизма растворения индивидуальных соединений в воде и растворах кислот.

Комплексный анализ кинетических закономерностей и выяснение деталей механизма процессов растворения молибденита и сопутствующих ему в рудах сульфидов в присутствии различных окислителей позволили найти условия эффективного и селективного перевода молибдена в раствор при непосредственной обработке измельченной руды щелочными растворами гипохлорита натрия. Определены основные технологические условия осуществления этого процесса. Разработан защищенный авторским свидетельством способ и технологическая схема выщелачивания молибдена из сульфидных руд, не поддающихся флотационному обогащению из-за высокого содержания талька.

Результаты исследования кинетики растворения арсенида галлия легли в основу технологии очистки от мышьяка отходов производства полупроводников, разработанной для ПО "Планета" (г. Новгород).

Полученные кинетические зависимости удельной скорости растворения выбранных соединений от важнейших влияющих факторов и выявленные детали механизма позволяют осуществлять оптимизацию технологий, включающих гидрохимическое извлечение металлов, и создают информационную базу для разработки новых технологических процессов.

На защиту выносятся:

- выявленные кинетические закономерности процессов растворения оксидных и сульфидных соединений металлов в водных средах в широких диапазонах изменения величин pH, концентрации реагентов, температуры, интенсивности перемешивания и продолжительности взаимодействия в виде констант скорости процесса, наблюдаемых величин энергии активации, порядков по реагентам, частоте вращения диска и др.;
- кинетические модели процессов гидролитического и окислительного

растворения оксидных и сульфидных соединений, позволяющие рассчитать удельную скорость перехода металла в раствор при любом сочетании величин влияющих параметров в выбранной области исследования, а также результаты их физико-химической интерпретации;

- установленные на основании комплексного анализа полученных кинетических параметров режимы протекания изученных процессов;

- установленные природа промежуточных твердых продуктов взаимодействия оксидов и сульфидов металлов с водными растворами реагентов, причины и условия их образования, влияние на кинетику перехода металлов в раствор;

- выявленные лимитирующие стадии и детали механизма изученных процессов, обоснование представленных схем механизма взаимодействия;

- технологические рекомендации по практическому использованию результатов физико-химического исследования процессов растворения.

Личный вклад автора. Приведенные в диссертации результаты получены либо самим автором, либо в рамках сотрудничества, в котором он играл решающую роль в формулировке задачи, постановке и проведении экспериментальных исследований, а также в теоретическом анализе и трактовке полученных данных.

Апробация работы. Результаты исследований доложены и обсуждены на II-**VI** Всесоюзных совещаниях по химии, технологии и применению ванадиевых соединений (Алма-Ата, 1976 г.; Свердловск, 1979,1982, 1987,1990 гг.); III-V Всесоюзных совещаниях по химии и химической технологии молибдена и вольфрама (Орджоникидзе, 1977 г.; Ташкент, 1980 г.; Улан-Удэ, 1983 г.); Всесоюзной научной конференции "Химия и технология редких, цветных металлов и солей" (Фрунзе, 1982 г.); Всесоюзном совещании "Интенсификация процессов вскрытия и выщелачивания при переработке трудноперерабатываемого сырья цветных и редких металлов" (Новосибирск, 1984 г.); IX Международной конференции "Математические методы в химии и химической технологии" (Тверь, 1995 г.); XIII-XV и XVII Международных конференциях молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ" (Москва, 1999-2001,2003 гг.); Международной научно-технической конференции "Энергосбережение, экология и безопасность" (Тула, 1999 г.); I и II Международной конференции молодых ученых "Актуальные проблемы современной науки" (Самара, 2000 и 2001 гг.); Всероссийской конференции "Химия твердого тела и функциональные материалы" (Екатеринбург, 2000 г.); VIII Международной конференции "Математика. Компьютер. Образование" (Пущино, 2001 г.); Международной научно-методической конференции "Экология - образование, наука и промышленность" (Белгород, 2002 г.); Международной научно-практической конференции "Термодинамика и кинетика равновесных и неравновесных химических процессов" (Алматы, 2002 г.); областных научно-технических конференциях "Химия и химическая технология", проводимых в рамках **VII, VIII** и X Региональных Каргинских чтений (Тверь, 2000, 2001 и 2003 гг.); XVII Менделеевском

съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003 г.), а также на научных конференциях Тверского государственного технического университета и семинарах кафедры.

Публикации. Результаты исследования опубликованы в 46 печатных работах.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, шести разделов, выводов, списка использованных источников и приложений. Содержит в основной части 420 страниц машинописного текста. Общий объем работы - 473 страницы. В основной части диссертации 65 таблиц, 85 рисунков. Список использованных источников включает 608 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, определены цели и задачи исследования.

В **первом разделе** приведен обзор литературных источников, содержащих сведения о поведении оксидных и сульфидных соединений при растворении; рассмотрены теоретические положения и проанализированы основные методы исследования кинетики процессов растворения, обоснована необходимость применения метода вращающегося диска; описаны современные методы математического моделирования кинетики этих процессов.

Второй раздел посвящен характеристике образцов, описанию методик проведения экспериментальных исследований, обработки их результатов и получения кинетических моделей. При выполнении работы использованы методы инфракрасной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, молекулярно-абсорбционной фотометрии, полярографии переменного тока, потенциометрического титрования и прямой потенциометрии, дериватографии, рентгенофазового и химического анализа.

Удельную скорость процесса растворения *(W,* моль-дм$^{-2}$·с$^{-1}$) оценивали по количеству металла, переходящего в раствор за единицу времени с единицы площади поверхности диска (*Q*, моль·дм$^{-2}$). Поскольку между *Q* и влияющими факторами - молярной концентрацией реагента *C* (моль·дм$^{-3}$), температурой *T* (К), частотой вращения диска ω (с$^{-1}$)і и продолжительностью процесса τ (с) - в общем случае наблюдается зависимость вида

$$Q = k \cdot C^n \cdot \omega^m \cdot \tau^p \cdot e^{-E/RT}, \qquad 0)$$

то логарифмирование выражения (1) приводит к линейному уравнению

$$\ln Q = \ln k + n \cdot \ln C + m \cdot \ln \omega + p \cdot \ln \tau + q/T, \qquad (2)$$

где $q = -E/R$. Для упрощения ожидаемой полиномиальной модели в качестве влияющих факторов обычно выбирали $\ln C$, $1/T$, $\ln\omega$ и $\ln\tau$, а в качестве функции отклика— $\ln Q$. Замена переменных: $y = \ln Q$; $X_1 = \ln C$; $X_2 = 1/T$; $X_3 = \ln\omega$; $X_4 = \ln\tau$ и переход к безразмерным значениям факторов x_i по формуле

$x_i = (X_i - \overline{X}_i)/\Delta X_i$ позволяли в результате полного факторного эксперимента 2^4 получать полиномиальную модель вида

$$y = b_0 + \sum_i b_i x_i + \sum_{i \neq j} b_{ij} x_i x_j \qquad (3)$$

(коэффициенты при взаимодействиях третьего и четвертого порядков во всех случаях были незначимы).

Адекватную полиномиальную модель с целью проведения ее физико-химического обсуждения преобразовывали в соответствующее уравнение скорости процесса растворения следующим образом. При отсутствии парных эффектов (например, для диффузионного режима) полином (3) после перехода к натуральным переменным принимает вид уравнения (2), потенцирование которого приводит к выражению вида (1). Дифференцирование (1) по г дает возможность получить уравнение для расчета удельной скорости растворения:

$$W = dQ/d\tau = p \cdot k \cdot C^n \cdot \omega^m \cdot \tau^{p-1} \cdot e^{q/T}. \qquad (4)$$

При описании смешанного режима в полиноме (3) значимыми оказываются коэффициенты при некоторых парных взаимодействиях. При изучении кинетики растворения вращающихся дисков оксидов и сульфидов наблюдались парные эффекты типа "$C-\omega$", "$C-T$" и "$T-\omega$". В случае одновременного их присутствия вид уравнения (4) усложняется:

$$W = p_1 \cdot k_1 \cdot C^{n_1 + q_2/T + m_2 \ln\omega} \cdot \omega^{m_1 + q_3/T} \cdot \tau^{p_1 - 1} \cdot e^{q_1/T}, \qquad (5)$$

или, что равносильно,

$$W = p_1 \cdot k_1 \cdot C^{n_1 + q_2/T} \cdot \omega^{m_1 + m_2 \ln C + q_3/T} \cdot \tau^{p_1 - 1} \cdot e^{q_1/T}, \qquad (5^1)$$

$$W = p_1 \cdot k_1 \cdot C^{n_1 + m_2 \ln\omega} \cdot \omega^{m_1} \cdot \tau^{p_1 - 1} \cdot e^{(q_1 + q_2 \ln C + q_3 \ln\omega)/T}, \qquad (5'')$$

где n_1, m_1, q_1 - преобразованные коэффициенты при линейных составляющих уравнения (3); m_2, q_2, q_3 - коэффициенты, характеризующие парные взаимодействия "$C-\omega$", "$C-T$" и "$T-\omega$".

Константу скорости растворения ($K_т$) рассчитывали из уравнения (4) при условии: C - 1, $\omega = 1$. Эмпирическое значение энергии активации ($E_{акт}$) находили из температурной зависимости константы скорости процесса. Уравнение (5") показывает, что характер влияния температуры на скорость процесса при смешанном режиме его протекания изменяется в зависимости от сочетания С и ω. В результате появляется дополнительная информация, позволяющая оценить тенденцию изменения макромеханизма процесса растворения в зависимости от концентрации реагента и частоты вращения диска.

В третьем разделе описано поведение оксидов ванадия (V) и молибдена (VI) в водных растворах.

<u>Растворение</u> V_2O_5 <u>в воде</u>. Изучена скорость этого процесса при pH = 7, T =298-348, $\omega = 1{,}6 \div 10$ и τ =1200+3600. Получена модель

$$W = 3{,}18 \cdot 10^{-1} \cdot \omega^0 \cdot \tau^0 \cdot e^{-4778/T}, \qquad (6)$$

в соответствии с которой $K_{298} = 3{,}5\cdot10^{-8}$ моль V·дм$^{-2}$·с$^{-1}$, $E_{акт} = 39{,}7$ кДж·моль$^{-1}$. Уравнение (6) отражает кинетический режим взаимодействия. Зависимости в координатах "$Q-\tau$" остаются линейными при продолжительности опыта до 4 ч.

Взаимодействие V_2O_5 со щелочными растворами. *Гидроксид натрия.* Анализ зависимости удельной скорости растворения V_2O_5 от pH (рис. 1) позволяет предполагать наличие широких областей смешанной кинетики. В связи с этим для построения кинетических моделей выделены границы областей изменения величин влияющих параметров так, чтобы в исследуемой области не наблюдалось радикального изменения механизма процесса.

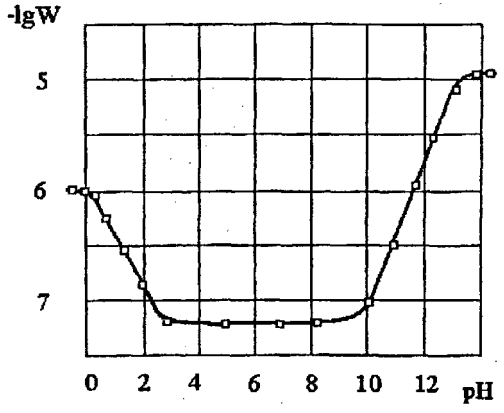


Рис. 1. Влияние pH на скорость растворения V_2O_5 при 298 K и ω = 4 с$^{-1}$ (щелочную среду задавали, добавляя NaOH, кислую - H_2SO_4)

Для условий: $0{,}001 \le C_{NaOH} \le 0{,}1$; $278 \le T \le 348$; $4 \le \omega \le 25$ и $300 \le \tau \le 1200$ справедлива кинетическая модель

$$W = 158 \cdot C^{1,52} \cdot \omega^{1,04} \cdot \tau^{-0,3} \cdot e^{-(4400 + 288 \ln C + 277 \ln \omega)/T}, \quad (7)$$

из которой следует, что скорость растворения V_2O_5 существенно снижается в течение опыта ($W \sim \tau^{-0,3}$). Порядок по NaOH, согласно (7), зависит от Г и возрастает от 0,49 при 278 K до 0,68 при 348 K. Показатель степени при *со* также зависит от температуры: при 278 K он равен 0, а при увеличении T до 348 K возрастает до 0,25. Величина K_{298} составляет $6{,}1\cdot10^{-5}$ моль^{0,46}·дм$^{-0,38}$·с$^{-0,59}$. В изученной области наблюдается не только влияние величины T на порядок по NaOH и значение показателя степени при ω, но также и изменение характера зависимости скорости процесса от температуры по мере роста C и ω. Оценка $E_{акт}$ по зависимости "$\ln W$- (1/T)", согласно (7), приводит к изменению значения от 23,0 кДж·моль$^{-1}$ при $C = 10^{-3}$ и $\omega = 4$ до 38,5 для 0,1 M NaOH и 25 с$^{-1}$. Это является свидетельством смешанного режима и позволяет оценить тенденцию изменения величины энергии активации, рассчитанной по уравнению Аррениуса, которая в исследованных условиях равна 36,6 кДж·моль$^{-1}$. Замедление растворения ($W \sim \tau^{-0,3}$) объясняется образованием пленки твердых промежуточных продуктов - рыхлой гидратированной массы красно-коричневого цвета, в которой по данным ИКС присутствуют поливанадаты. Возрастание порядка по NaOH от 0,49 до 0,68 и показателя степени при со от 0 до 0,25 по мере повышения температуры является следствием усиления диффузионного характера процесса. Влияние величин C и ω на зависимость W от T таково, что при их увеличении проявляется тенденция перехода в кинетический режим. Таким образом, в изученной области значений C, T и ω растворение V_2O_5 протекает в смешанном режиме.

Взаимное влияние параметров в условиях смешанного режима хорошо иллюстрируют трехмерные диаграммы, построенные по уравнению (7) и представленные на рис. 2 и 3.

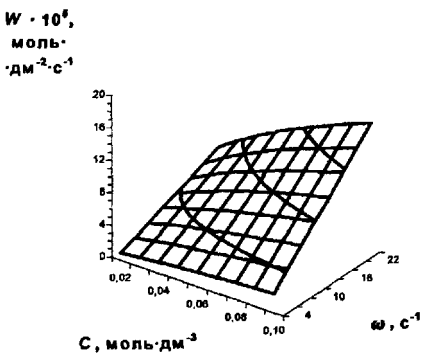


Рис. 2. Влияние концентрации NaOH и частоты вращения диска на величину удельной скорости растворения V_2O_5

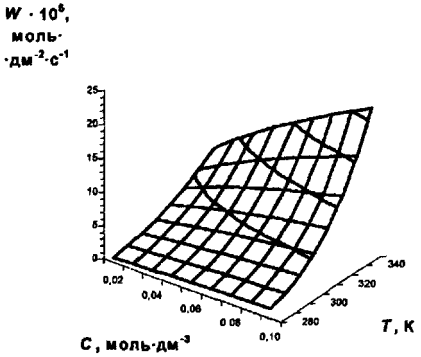


Рис. 3. Влияние концентрации NaOH и температуры на величину удельной скорости растворения V_2O_5

При уменьшении C, ω и увеличении T отмечена тенденция перехода в диффузионный режим. Для условий: $10^{-4} \le C \le 10^{-3}$; $298 \le T \le 348$; $1{,}6 \le \omega \le 10$ и $600 < \tau < 1800$ получена кинетическая модель

$$W = 4{,}3 \cdot C^{0{,}62} \cdot \omega^{0{,}34} \cdot \tau^{0} \cdot e^{-3772/T}. \qquad (8)$$

Из уравнения (8) следует, что показатель степени при ω достиг значения 0,34. Эмпирическая величина $E_{акт}$ составила 31,4 кДж-моль$^{-1}$, что заметно ниже, чем в более концентрированных растворах щелочи (36,6 кДж-моль$^{-1}$ по модели (7)). Это свидетельствует об усилении влияния диффузии в растворе на скорость процесса растворения V_2O_5. K_{298} составляет $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ моль$^{0{,}38}$·дм$^{-0{,}14}$·с$^{-0{,}66}$.

При 298 K, $C = 10^{-4}$ и $\omega = 1{,}6$ с$^{-1}$ $W = 5{,}5 \cdot 10^{-8}$ моль·дм$^{-2}$·с$^{-1}$, что лишь в 1,5 раза выше соответствующей скорости растворения в воде. Анализ зависимости скорости растворения V_2O_5 от концентрации щелочи (см. рис. 1) показывает, что изменение кривизны при $C_{NaOH} \sim 10^{-4}$ обусловлено относительно высокой скоростью растворения оксида в воде. Вероятно, в нейтральных и слабощелочных средах ванадий переходит в раствор как за счет реакции V_2O_5 с ионами OH^-, так и путем взаимодействия с молекулами воды. При этом в нейтральных растворах оксид с ионами водорода не реагирует. Растворение V_2O_5 за счет взаимодействия его с ионами H^+, вероятно, протекает лишь при pH < 3,0-3,5, характерном для состояния равновесия в системе "$V_2O_5 - H_2O$". Приведенные данные свидетельствуют о практической недостижимости в исследованных условиях чисто диффузионного режима растворения оксида ванадия (V) в водных растворах NaOH. Причиной этого является высокая скорость взаимодействия V_2O_5 с H_2O и осложняющее влияние пленки промежуточной твердой фазы.

В условиях, при которых ожидалось отсутствие диффузионных ограничений ($0{,}1 \le C \le 1{,}0$; $278 \le T \le 298$; $10 \le \omega \le 25$ и $300 \le \tau \le 600$), получена модель

$$W = 9{,}17 \cdot 10^3 \cdot C^{0{,}20} \cdot \omega^0 \cdot \tau^0 \cdot e^{-5929/T}, \qquad (9)$$

описывающая кинетический режим протекания исследуемого процесса. Это подтверждается достаточно высоким значением $E_{акт}$, найденным из уравнения (9), – 49,3 кДж·моль$^{-1}$, а также снижением константы скорости по сравнению с предыдущей областью до $2{,}1 \cdot 10^{-5}$ моль$^{0{,}80}$·дм$^{-1{,}40}$·с$^{-1}$. Экспериментальный порядок по NaOH равен 0,2. В более концентрированных растворах ($C > 1{,}0$) наблюдается нулевой порядок по щелочи.

Высокое значение K_{298} для V_2O_5 в растворах щелочей при кинетическом режиме протекания процесса объясняет причину наличия широкой области смешанной кинетики и практической недостижимости диффузионного режима. В этих условиях реакция NaOH с оксидом ванадия (V) протекает со скоростью, сравнимой с величиной диффузионного потока. Константа скорости диффузии в растворах NaOH при 298 К составляет $2{,}61 \cdot 10^{-4}$ моль·дм$^{-2}$·с$^{-1}$ и лишь на порядок отличается от константы скорости растворения V_2O_5, полученной в растворе гидроксида натрия при кинетическом режиме взаимодействия.

Карбонат натрия. Предполагалось, что скорость растворения V_2O_5 зависит от концентрации ионов OH^-, образующихся при гидролизе Na_2CO_3 в объеме раствора. В условиях, аналогичных тем, для которых справедливо уравнение (7), получена кинетическая модель

$$W = 1{,}08 \cdot 10^2 \cdot C^{2{,}17 - 484/T} \cdot \omega^{1{,}73 - 487/T} \cdot \tau^0 \cdot e^{-4960/T}, \qquad (10)$$

или, что равноценно,

$$W = 1{,}08 \cdot 10^2 \cdot C^{2{,}17} \cdot \omega^{1{,}73} \cdot \tau^0 \cdot e^{-(4960 + 484 \ln C + 487 \ln \omega)/T}, \qquad (10')$$

описывающая смешанный режим протекания процесса (в уравнении (10) C – эквивалентная концентрация карбоната натрия).

Порядок по Na_2CO_3 зависит от величины T и изменяется от 0,43 при 278 К до 0,78 при 348 К. Показатель степени при ω для 278 К равен нулю, а с возрастанием T до 348 К достигает значения 0,33. В исследованной области $K_{298} = 6{,}4 \cdot 10^{-6}$ моль$^{0{,}45}$·дм$^{-0{,}35}$·с$^{-0{,}90}$, $E_{акт} = 41{,}2$ кДж·моль$^{-1}$. Анализ температурной зависимости скорости изучаемого процесса в координатах "$\ln W - (1/T)$" показывает, что рассчитанная по ней энергия активации, согласно уравнению (10'), равна 19,2 кДж·моль$^{-1}$ при $C = 0{,}001$ и $\omega = 4$, увеличиваясь до 45,1 в 0,1 н. растворе Na_2CO_3 при 25 с$^{-1}$. Это подтверждает вывод о смешанном режиме процесса и позволяет оценить тенденцию изменения величины $E_{акт}$, рассчитываемой по уравнению Аррениуса. Абсолютные значения и характер изменения основных кинетических параметров растворения V_2O_5 в изученной области величин влияющих факторов указывают на изменение механизма исследуемого процесса. При минимальных C и ω и максимальной T он наиболее близок к диффузионному. Увеличение эквивалентной концентрации Na_2CO_3 до 0,1 моль·дм$^{-3}$, частоты вращения диска до 25 с$^{-1}$ и уменьшение температуры до 278 К снимает затруднения внешней диффузии, и лимитирующей стадией становится взаимодействие на поверхности диска V_2O_5.

С целью исследования взаимодействия V_2O_5 с Na_2CO_3 при отсутствии диффузионных ограничений для условий: $0{,}1 \le C_н \le 1{,}0$; $278 \le T \le 298$; $10 \le \omega \le 25$ и $300 \le \tau \le 600$ получена кинетическая модель

$$W = 1{,}24 \cdot 10^3 \cdot C^{0{,}58} \cdot \omega^0 \cdot \tau^0 \cdot e^{-5565/T}. \qquad (11)$$

Рассчитанные по уравнению (11) величины K_{298} и $E_{акт}$ составляют $9{,}6 \cdot 10^{-6}$ моль$^{0{,}42}$·дм$^{-0{,}26}$·с$^{-1}$ и 46,3 кДж·моль$^{-1}$. Величины ω и τ не оказывают влияния на скорость растворения V_2O_5 в этих условиях. Режим процесса кинетический.

Аммиак. При исследовании кинетики растворения оксида ванадия (V) в водном аммиаке изучена зависимость W от концентрации NH_3 (рис. 4, кривая 1), которая указывает на возможность проявления диффузионного режима при $C < 0{,}1$.

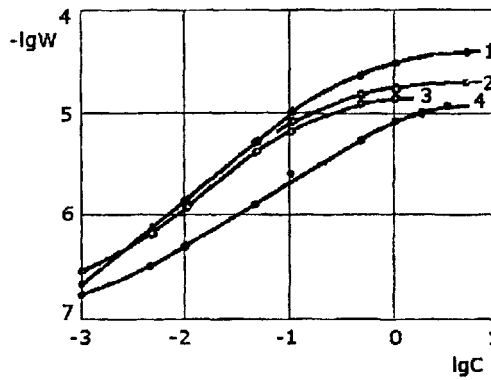


Рис. 4. Зависимость скорости растворения V_2O_5 от концентрации реагента при $T = 298$ К и $\omega = 4$ с$^{-1}$: 1 – NH_3; 2 – NH_3 + 2NaOH (построена по концентрации NH_3); 3 – NaOH; 4 – Na_2CO_3

Для этой области ($0{,}001 \le C \le 0{,}1$; $278 \le T \le 323$; $4 \le \omega \le 25$; $300 \le \tau \le 1200$) справедлива модель

$$W = 3{,}48 \cdot 10^{-1} \cdot C^{1{,}47 - 151/T} \cdot \omega^{1{,}95 - 510/T - 0{,}04 \ln C} \cdot \tau^0 \cdot e^{-2459/T}, \qquad (12)$$

или равноценное ей выражение

$$W = 3{,}48 \cdot 10^{-1} \cdot C^{1{,}47} \cdot \omega^{1{,}95 - 0{,}04 \ln C} \cdot \tau^0 \cdot e^{-(2459 + 151 \ln C + 510 \ln \omega)/T}. \qquad (12')$$

Как следует из (12), величина порядка по NH_3 зависит от T и ω. Максимальное его значение (0,98) достигается при 323 К и $\omega = 4$ с$^{-1}$, минимальное (0,87) – при 278 К и 25 с$^{-1}$. Показатель степени при ω зависит от C и T и уменьшается от 0,49 (при $C = 0{,}001$ и $T = 323$) до 0,16 (0,1 М раствор NH_3, 278 К). K_{298} составляет $9{,}1 \cdot 10^{-5}$ моль$^{0{,}08}$·дм$^{-0{,}76}$·с$^{-0{,}68}$, $E_{акт}$ равна 20,5 кДж·моль$^{-1}$. Согласно уравнению (12'), рассчитанная по зависимости "$\ln W - (1/T)$" величина кажущейся энергии активации изменяется от 17,6 (при $C = 0{,}001$ и $\omega = 4$) до 31,4 кДж·моль$^{-1}$ (при $C = 0{,}1$ и $\omega = 25$). Это свидетельствует об изменении макромеханизма процесса. Исследована область со смешанным, близким к диффузионному режимом растворения. Наиболее существенное влияние на изменение режима протекания процесса в исследованных условиях оказывает температура. Ее увеличение приводит к тому, что лимитирующей стадией растворения становится диффузия в растворе.

Предпринята попытка найти условия кинетического режима взаимодействия V_2O_5 с NH_3. Для области: $0{,}1 \le C \le 5{,}0$; $278 \le T \le 298$; $4 \le \omega \le 25$; $300 \le \tau \le 600$ получена модель

$$W = 10{,}8 \cdot C^{0{,}40 - 0{,}11 \ln \omega} \cdot \omega^{0{,}09} \cdot \tau^{0} \cdot e^{-3760/T}, \text{ или} \quad (13)$$

$$W = 10{,}8 \cdot C^{0{,}40} \cdot \omega^{0{,}09 - 0{,}11 \ln C} \cdot \tau^{0} \cdot e^{-3760/T}. \quad (13')$$

Анализ уравнений (13) и (13') показывает, что в выбранной области варьирование T не оказывает влияния на режим протекания процесса растворения V_2O_5 в водном аммиаке. Величина $E_{акт}$ (31,4 кДж·моль$^{-1}$) соответствует максимальному значению, рассчитанному по зависимости "$\ln W - (1/T)$", достигнутому на границе предыдущей области исследования. K_{298} равна $3{,}6 \cdot 10^{-5}$ моль$^{0{,}73}$·дм$^{-1{,}19}$·с$^{-0{,}81}$. Взаимное влияние "концентрация – скорость вращения диска", которое проявляется в зависимости величины показателя степени при C от значения ω (или наоборот), указывает на смешанный режим процесса. Порядок по аммиаку уменьшается от 0,29 при $\omega = 10$ до 0,25 при 25 с$^{-1}$, а показатель степени при ω снижается от 0,2 при $C = 0{,}1$ до 0 при 5 моль·дм$^{-3}$ NH_3. Полученные данные свидетельствуют, что в указанной области изменения величин влияющих факторов режим процесса растворения V_2O_5 – смешанный, близкий к кинетическому, а при $C \sim 5{,}0$ и $\omega \sim 25$ – кинетический.

Величина K_{298} для процесса растворения оксида ванадия (V) в водном аммиаке в 1,7 раза выше соответствующей величины, полученной для растворов NaOH (уравнения (9) и (13)). Предполагается, что на поверхности оксида адсорбируются не ионы OH^-, а нейтральные молекулы $NH_3 \cdot H_2O$, которые легче, чем заряженные частицы, проникают через двойной электрический слой на поверхности V_2O_5 (на это указывает и величина $E_{акт}$, которая для аммиака составляет 31,4, а для растворов NaOH – 49,3 кДж·моль$^{-1}$). При адсорбции молекулы $NH_3 \cdot H_2O$ диссоциируют с образованием ионов OH^-. В остальном, взаимодействие, вероятно, не отличается от растворения в щелочи. Как и в растворах NaOH, лимитирует процесс адсорбция реагента.

Предположения о механизме растворения V_2O_5 в присутствии аммиака подтверждено измерением скорости растворения его в водной смеси NH_3 и NaOH при их молярном отношении 1:2 (рис. 4, кривая 2). Добавление щелочи к раствору аммиака приводит к заметному снижению скорости процесса растворения оксида ванадия (V); она становится близкой к скорости растворения в щелочи. Если бы процесс растворения протекал за счет OH^--ионов, диффундирующих к поверхности диска из раствора, то добавление NaOH привело бы к его ускорению.

<u>Растворение MoO_3 в карбонатных растворах</u>. О характере зависимости скорости растворения MoO_3 от концентрации Na_2CO_3 можно судить по кривой 2 на рис. 5. Первый порядок по карбонату сохраняется до $C_н = 0{,}1$ моль·дм$^{-3}$, затем он несколько уменьшается. С точки зрения технологии, наиболее интересным представляется поведение MoO_3 в растворах Na_2CO_3 при $C_н > 0{,}1$, повышенной температуре и различной интенсивности перемешивания. В связи с этим для области $0{,}1 \le C_н \le 5{,}0$; $293 \le T \le 313$; $4 \le \omega \le 25$; $300 \le \tau \le 1200$ получена кинетическая модель

$$W = 6{,}94 \cdot 10^{-2} \cdot C^{0{,}61} \cdot \omega^{0{,}38} \cdot \tau^{0} \cdot e^{-2648/T}. \quad (14)$$

Порядок по карбонату натрия в изученных условиях равен 0,61, а в более разбавленных растворах - 1 (см. рис. 5). Зависимость скорости растворения от частоты вращения диска выражена слабее ($W \sim \omega^{0,38}$), чем для процессов, контролируемых внешней диффузией. $K_{298} = 9{,}6 \cdot 10^{-6}$ моль^{0,39}·дм$^{-0,17}$·с$^{-0,62}$; $E_{акт} = 22$ кДж·моль$^{-1}$. Анализ рассчитанных по уравнению (14) значений основных кинетических параметров позволяет заключить, что в пределах выбранной области эксперимента рассматриваемый процесс протекает в смешанном режиме, близком к внешнедиффузионному. Скорость химических превращений приближается к скорости диффузии, наиболее медленной стадией остается диффузия реагента к поверхности MoO_3. В рассматриваемом процессе реагентом следует считать не карбонат натрия, а ионы OH^- - продукт гидролиза карбонат-ионов.

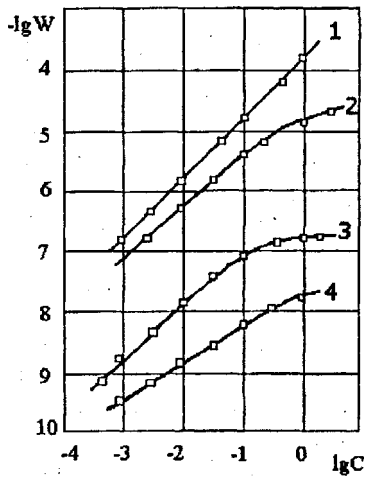


Рис. 5. Зависимость скорости растворения MoO_3 (1, 2) и WO_3 (3, 4) от концентрации растворов NaOH (1, 3) и Na_2CO_3 (2, 4) при 298 К и $\omega = 4$ с$^{-1}$

При повышенной концентрации Na_2CO_3 в процессе растворения отмечено образование у поверхности MoO_3 в растворе гелеобразного промежуточного твердого продукта, который, однако, не приводит к торможению растворения. Получен ИК-спектр этого вещества, позволяющий идентифицировать его как гидратированный молибдат натрия.

Поведение V_2O_5 в кислотах. Оксид ванадия (V) обладает амфотерными свойствами с преобладанием кислотной функции в водных растворах. С кислотами он реагирует менее активно, чем со щелочами (рис. 1). Дня растворения V_2O_5 в разбавленной серной кислоте при $0{,}5 \le pH \le 2{,}5$; $293 \le T \le 333$; $4 \le \omega \le 25$ и $900 \le \tau \le 3600$ получена модель

$$W = 9{,}9 \cdot 10^{-2} \cdot [H^+]^{1,81-375/T} \cdot \omega^0 \cdot \tau^0 \cdot e^{-3792/T}. \qquad (15)$$

Порядок по H^+ зависит от T и растет от 0,53 при 293 К до 0,6 при 333 К. K_{298} имеет значение $2{,}9 \cdot 10^{-6}$ моль^{0,45}·дм$^{-0,35}$·с$^{-1}$, $E_{акт}$ – 31,5 кДж·моль$^{-1}$. Оценка величины энергии активации по зависимости "$\ln W - (1/T)$" приводит к значению, возрастающему от 13,4 до 28,0 кДж·моль$^{-1}$ по мере уменьшения pH. Это позволяет оценить тенденцию изменения температурной зависимости скорости растворения от условий его протекания. Режим процесса смешанный, однако ω не влияет на величину W. На поверхности оксида отмечено образование пленки промежуточных твердых продуктов.

В более концентрированной H_2SO_4 ($0{,}5 \le C_н \le 2{,}5$; $292 \le T \le 333$; $4 \le \omega \le 25$; $300 \le \tau \le 1500$) скорость процесса описывает уравнение

$$W = 0{,}14 \cdot [H^+]^0 \cdot \omega^0 \cdot \tau^0 \cdot e^{-3537/T}. \qquad (16)$$

Частота вращения диска не влияет на скорость растворения. Величина $E_{акт}$ составляет 29,4 кДж·моль$^{-1}$, а K_{298} – 1,0·10^{-6} моль·дм$^{-2}$·с$^{-1}$. В исследованной области изменения величин влияющих факторов наблюдается кинетический режим процесса. Нулевой порядок по кислоте свидетельствует об адсорбционном насыщении. Образование промежуточной твердой фазы не отмечено.

Влияние природы реагента на кинетику растворения V_2O_5 отражено в данных, представленных в табл. 1. Из них следует, что кинетический режим растворения V_2O_5 наблюдается в воде и при концентрации гидроксида, карбоната или гидрокарбоната натрия больше 0,1 моль·дм$^{-3}$ (для NH_3 при C> 1), а также в кислой среде при $C_н$ > 0,5. В сильнокислой и сильнощелочной средах осложняющее действие пленок не наблюдается. Для широких диапазонов концентрации щелочей и кислот (pH от 0,5 до 13; рис. 1) характерно образование на поверхности оксида промежуточных твердых продуктов растворения. Смешанный режим наблюдается при переходе от нейтральных к сильнощелочным и сильнокислым растворам.

Таблица 1

Кинетические характеристики процессов растворения V_2O_5

Реагент	Модель	Порядок по реагенту	Показатель при ω	$E_{акт}$, кДж·моль$^{-1}$	$K_{298}\cdot10^6$
H_2O	(6)	—	0	39,7	0,035
NaOH	(8)	0,62	0,34	31,4	14
	(7)	0,49 → 0,68 при T↑	0 → 0,25 при T↑	36,6	61
	(9)	0,20	0	49,3	21
Na_2CO_3	(10)	0,43 → 0,78 при T↑	0 → 0,33 при T↑	41,2	6,4
	(11)	0,58	0	46,3	9,6
NH_3	(12)	0,87 → 0,98 при T↑, ω↓	0,16 → 0,49 при T↑, C↓	20,5	91
	(13)	0,29 → 0,25 при ω↑	0,20 → 0 при C↑	31,4	36
H_2SO_4	(15)	0,53 → 0,60 при T↑	0	31,5	2,9
	(16)	0	0	29,4	1,0

Сравнение кинетики растворения V_2O_5, MoO_3 и WO_3. Установлено, что в ряду MoO_3 – V_2O_5 – WO_3 реакционная способность оксидов в процессах растворения снижается. Это может быть связано с увеличением прочности их кри-

сталлической решетки. Полученные кинетические данные обобщены в табл. 2. Отметим близость значений $E_{акт}$ и K_{298}, найденных для V_2O_5 и MoO_3 в воде при кинетическом режиме растворения обоих оксидов. Скорость растворения WO_3 в воде можно считать равной нулю. В растворах NaOH различие значений кинетических характеристик для V_2O_5 и MoO_3 возрастает.

Таблица 2

Кинетические параметры растворения V_2O_5, MoO_3 и WO_3

Условия процесса	$K_{298} \cdot 10^6$			$E_{акт}$, кДж·моль$^{-1}$		
	MoO_3	V_2O_5	WO_3	MoO_3	V_2O_5	WO_3
H_2O	0,056	0,035	0	32,6	39,7	—
[NaOH] < 0,1	176	61	1,7	14,2	36,6	51,0
[NaOH] > 0,1	176	21	0,16	24,7	49,3	54,8
[NH_3] < 0,1	104	91	1,6	16,7	20,5	50,2
[NH_3] > 0,1	27	36	0,034	36,9	31,4	50,2
[½ Na_2CO_3] < 0,1	—	6,4	1,7	—	31,5	—
[½ Na_2CO_3] > 0,1	9,6	9,6	1,7	22	46,3	—

Оксид молибдена (VI) растворяется в диффузионном режиме. Для V_2O_5 найден кинетический и смешанный режим, приближающийся к диффузионному лишь при $T = 348$ K. Вольфрамовый ангидрид растворяется в щелочах в кинетическом режиме. Величина K_{298} для МоОз при кинетическом режиме, как правило, выше, чем для V_2O_5 (см. табл. 2). При малых значениях [NH_3] MoO_3 растворяется в смешанном режиме. В тех же условиях для V_2O_5 отмечен смешанный режим, близкий к диффузионному. Значения констант скорости растворения этих оксидов практически не отличаются при $C = 0,1$.

В области больших концентраций аммиака (~5 моль·дм$^{-3}$) и для MoO_3, и для V_2O_5 отмечен переход к кинетическому режиму. Оксид ванадия (V) при C = 0,1 растворяется в водном NH_3 несколько легче, чем MoO_3, однако различия в величинах K_{298} незначительны- Вольфрамовый ангидрид в аммиачных растворах растворяется в кинетическом режиме при любых C и ω медленнее, чем MoO_3 и V_2O_5.

Сравнение кинетических параметров растворения трех оксидов - MoO_3, V_2O_5 и WO_3 - при взаимодействии их с растворами NaOH и NH_3 (табл. 2) показывает закономерное изменение величин K_{298} и $E_{акт}$ в соответствии с последовательным увеличением в этом ряду прочности кристаллической решетки и снижением активности по отношению к водным растворам щелочей. Надежность полученных данных подтверждена использованием различных методик проведения эксперимента. Вывод о роли ионов OH^- как реагента-растворителя и экспериментально найденные значения порядков скорости по NaOH позволяют установить лимитирующую стадию процесса. Наиболее вероятно, что такой стадией является адсорбция реагента на поверхности оксида, а по достижении со-

стояния адсорбционного насыщения (область нулевого порядка при $C_{NaOH} > 1$) – взаимодействие адсорбированных ионов OH^- с V_2O_5.

В **четвертом разделе** обсуждено влияние гидратации и гидролитических процессов у поверхности оксидов на кинетику их растворения. Роль процессов гидратации исследована при взаимодействии V_2O_5 с 0,1 М растворами NaOH в абсолютном этаноле и этанольно-водных растворах. Скорость перехода ванадия в раствор по мере увеличения концентрации воды практически равна нулю до содержания H_2O 10 моль·дм$^{-3}$, которое приводит к образованию и накоплению на поверхности диска и в реакторе белого кристаллического осадка, ИК-спектр которого идентичен спектру пировандата натрия. Средняя скорость взаимодействия V_2O_5 с этанольно-водными растворами NaOH, рассчитанная по суммарному количеству ванадия, перешедшего в раствор и осадок за 180 мин, составляет $8 \cdot 10^{-7}$ моль V·дм$^{-2}$·с$^{-1}$, что в 23 раза превышает скорость растворения этого оксида в воде и в 26 раз ниже, чем в 0,1 н. водном растворе щелочи. Однако фактическая скорость взаимодействия имеет более высокое значение, поскольку осадок на поверхности диска достигает толщины 0,1 мм и оказывает значительное внутридиффузионное торможение. Если учитывать, что для внутридиффузионных процессов характерна зависимость $W \sim \tau^{-0,5}$, то начальную скорость взаимодействия в опыте можно оценивать величиной $1 \cdot 10^{-5}$ моль V·дм$^{-2}$·с$^{-1}$, которая соответствует скорости растворения V_2O_5 в 0,1 М водном растворе NaOH. Выявленная на примере растворов щелочи роль стадии гидратации может быть с полным основанием отнесена к взаимодействию оксидов с другими водными растворами. Она является необходимой и предшествует взаимодействию оксида с присутствующими в растворе реагентами (NaOH, Na_2CO_3, NH_3 и др.). Можно утверждать, что стадия гидратации оксида в водном растворе является быстрой и не лимитирует процесс в целом. К такому заключению приводит сравнительный анализ кинетических характеристик процессов растворения V_2O_5 в присутствии NaOH и NH_3.

Влияние pH на потенциал оксида ванадия (V) и механизм его взаимодействия с водными растворами. Установлен вид ионов, преимущественно адсорбирующихся на поверхности оксида в зависимости от pH раствора. Проведено исследование зависимости потенциала электрода, приготовленного из V_2O_5, от pH в различных растворах. Измерения проводили относительно нормального хлорсеребряного электрода с последующим пересчетом величины потенциала относительно стандартного водородного электрода (рис. 6). Судя по зависимости "E – pH", механизм взаимодействия V_2O_5 с растворами кислот и оснований меняется в диапазоне pH от 3 до 4. Потенциалопределяющими ионами для оксида в водных растворах при pH < 3 являются H^+, а при pH > 4 – OH^-. Сдвиг величины потенциала в область отрицательных значений при уменьшении кислотности и увеличении концентрации гидроксид-ионов в растворе свидетельствует об их преимущественной адсорбции на поверхности оксида, начиная уже с величины pH ~3,5. При этом адсорбционным процессам на поверхности оксида предшествует ее гидратация.

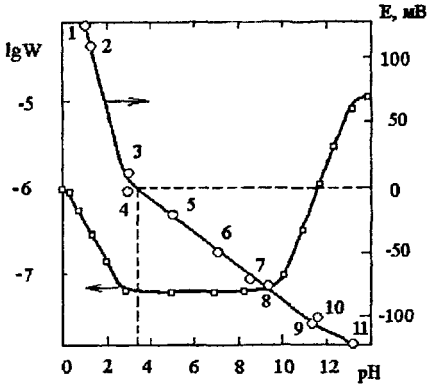


Рис. 6. Изменение потенциала V_2O_5 и скорости его растворения в 0,1 н. водных растворах электролитов: 1 – HNO_3, 2 – H_2SO_4, 3 – CH_3COOH, 4 – (HNO_3), 5 – H_3BO_3, 6 – H_2O, 7 – $NaHCO_3$, 8 – Na_2HPO_4, 9 – NH_3, 10 – Na_2CO_3, 11 – NaOH

Экспериментальный результат может быть подтвержден термодинамически. Если принять для гидратированной формы оксида $V_2O_5 \cdot mH_2O$ простейший вид соответствующим формуле HVO_3, то вследствие амфотерности этого соединения для него характерны равновесия:

$$HVO_3 \leftrightarrow VO_3^- + H^+, \qquad K_1 = 2{,}0 \cdot 10^{-4}; \qquad (17)$$

$$VO_2^+ + H_2O \leftrightarrow HVO_3 + H^+, \qquad K_2 = 5{,}0 \cdot 10^{-4}. \qquad (18)$$

Произведение констант равновесия

$$K_1 \cdot K_2 = [VO_3^-] \cdot [H^+] \cdot [HVO_3] \cdot [H^+] / [HVO_3] \cdot [VO_2^+]. \qquad (19)$$

В изоэлектрической точке $[VO_3^-] = [VO_2^+]$, тогда $K_1 \cdot K_2 = [H^+]^2$.
Таким образом, $pH_{и.э.т.} = 0{,}5 \cdot (pK_1 + pK_2) = 0{,}5 \cdot (3{,}7 + 3{,}3) = 3{,}5$. Полученная величина совпадает с найденной опытным путем (см. рис. 6). Левее $pH_{и.э.т.}$ поверхность V_2O_5 заряжена положительно вследствие адсорбции ионов H^+, а правее – отрицательно из-за преобладающей адсорбции OH^--ионов.

Влияние гидролиза солей у поверхности оксидов на скорость их растворения. В 0,1 н. растворах NaOH концентрация гидроксид-ионов в 40 раз выше, чем в эквинормальных растворах Na_2CO_3 (pH 13,1 и 11,5 соответственно), а величины K_{298} отличаются лишь в 2,2 раза. Близость скоростей можно объяснить только тем, что гидролиз карбоната у поверхности оксида в поле действия адсорбционных сил протекает глубже, чем в растворе. Аналогичный результат усиления гидролиза получен и для растворов $NaHCO_3$. В условиях, для которых справедливы модели (9) и (11), для $NaHCO_3$ получено:

$$W = 2{,}85 \cdot 10^3 \cdot C^{0,63} \cdot \omega^0 \cdot \tau^0 \cdot e^{-6086/T}. \qquad (20)$$

Уравнение (20) отражает кинетический режим протекания процесса. Величины K_{298} и $E_{акт}$ составляют соответственно $3{,}8 \cdot 10^{-6}$ моль^{0,37}·дм$^{-0,11}$·с$^{-1}$ и 50,6 кДж·моль$^{-1}$. Приведенные значения основных кинетических параметров близки полученным для Na_2CO_3 (см. уравнение (11)), однако и в этом случае скорость растворения в растворе гидрокарбоната натрия всего лишь в 2,5 раза ниже, чем в растворе карбоната, в то время как отношение концентрации гидроксид-ионов в 0,1 н. растворах Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ равно 1300 (pH соответственно 11,6 и 8,4). Очевидно, что и в растворах гидрокарбоната натрия решающую роль играет гидролиз в приповерхностном слое, а не в объеме раствора.

Сравнительный анализ процессов растворения V_2O_5, MoO_3 и WO_3 в карбонатных средах показал, что эффект усиления гидролиза карбоната в приповерхностном слое оксидов отмечается также и для MoO_3 и WO_3. На рис. 5 в логарифмических координатах представлены результаты исследования зависимости скорости растворения MoO_3 и WO_3 в водных растворах гидроксида и карбоната натрия. Видно, что скорость растворения обоих оксидов в присутствии Na_2CO_3 приближается к наблюдаемой в эквинормальном растворе NaOH. Данные по скоростям растворения трех оксидов - молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) - приводят к выводу, что различие между растворами гидроксида и карбоната натрия тем меньше, чем выше реакционная способность оксида.

Характер и роль промежуточных твердых продуктов. Гидролитические процессы с участием ванадия (V), протекающие при осаждении его соединений из растворов, сложны из-за многообразия ионных состояний этого элемента. Важной особенностью изученных процессов растворения V_2O_5 является образование на его поверхности пленок промежуточных твердых продуктов, появляющихся как в слабощелочной, так и в слабокислой среде в условиях смешанного режима, когда у поверхности оксида концентрация ионов ванадия существенно превышает наблюдаемую в объеме раствора. Для равновесия "V_2O_5 - H_2O" характерна величина водородного показателя 3,5, поэтому в щелочном растворе pH в приповерхностном слое может снижаться, а в кислом - повышаться вплоть до указанного значения. При этом на поверхности оксида создаются условия осаждения поливанадиевых кислот и их солей. В инфракрасных спектрах получаемых осадков (рис. 7) присутствуют полосы, характерные для гидратированных поливанадиевых кислот. Их отличительной особенностью является сдвоенный пик интенсивного поглощения при 1005 и 965 см$^{-1}$, присутствующий в спектрах гекса-, дека- и додекаванадиевых кислот, который обусловлен валентными колебаниями по связи V=O. На гидратированный характер соединения указывают полосы поглощения при 3600 и 1640 см$^{-1}$. Дериватографическое исследование и химический анализ прокаленных осадков подтверждают заключение ИК-спектроскопического анализа.

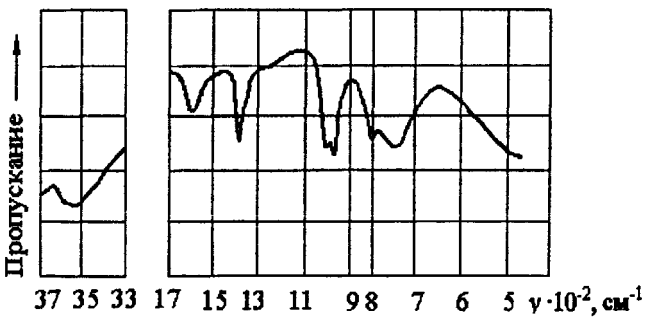
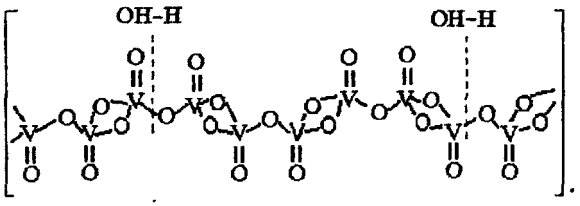


Рис. 7. ИК-спектр промежуточного продукта растворения V_2O_5 в азотной кислоте при $C(HNO_3)$ = 0,05 моль·дм$^{-3}$, T=323 К, ω=4 с$^{-1}$

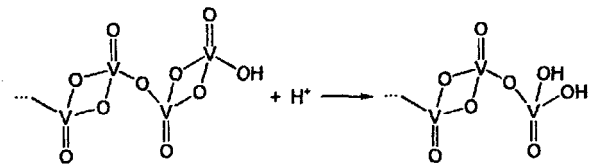
Вероятный механизм взаимодействия оксида ванадия (V) с кислыми и щелочными водными растворами следующий. Известно, что V_2O_5 имеет слоистую структуру, сформированную искаженными тетраэдрами VO_4 путем их со-

единения вершинами и ребрами. Гидратация поверхности оксида приводит к ослаблению связей между слоями (на это указывает увеличение межслоевых расстояний в ксерогелях $V_2O_5 - H_2O$ по мере увеличения содержания в них H_2O), а также между цепями в самих слоях вплоть до их частичного разрыва:

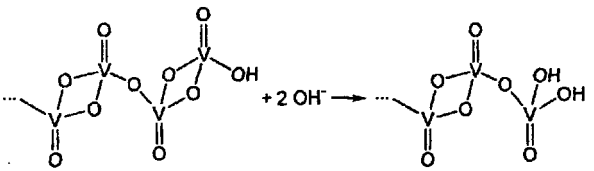


(21)

В качестве центров, с которыми протекает взаимодействие протонов кислоты или гидроксид-ионов щелочи, можно рассматривать концевые фрагменты цепей VO_4, имеющие группы V-OH, полученные в результате гидратации оксида. Такой гидратированный центр может реагировать с образованием соответствующих продуктов как с кислыми, так и со щелочными водными растворами:



(22)



(23)

Подобным образом протекают последующие стадии взаимодействия образующихся концевых фрагментов цепи с ионами H^+ и OH^-. Образование поливанадатов, например гексаванадата, может протекать как путем ассоциации мононванадат-ионов:

$$H_2VO_4^-{}_{адс} \leftrightarrow VO_3^- + H_2O, \quad (24)$$

$$3\,VO_3^- \leftrightarrow V_3O_9^{3-}, \quad (25)$$

$$2\,V_3O_9^{3-} + 4\,H^+ + (n\text{-}2)\,H_2O + 2\,Na^+ \leftrightarrow Na_2V_6O_{16}\cdot nH_2O, \quad (26)$$

так и путем отрыва из цепи растворяемого оксида сформированных из тетраэдров VO_4 фрагментов, содержащих 6 или 12 атомов ванадия. Второй вариант в большей мере соответствует известному принципу наименьшего изменения строения при протекании реакций.

В **пятом разделе** обсуждено кислотное растворение ванадатов. Кинетика растворения ванадатов кальция в воде. Определены кинетические параметры, построены и обсуждены модели процессов растворения $Ca(VO_3)_2$, $Ca_2V_2O_7$ и $Ca_3(VO_4)_2$.

Растворение *метаванадата кальция* в воде описывает модель

$$W = 4{,}88\cdot10^{-2}\cdot\omega^{0}\cdot\tau^{0}\cdot e^{-3596/T}. \qquad (27)$$

Уравнение (27) соответствует кинетическому режиму протекания процесса. $K_{298} = 2{,}8\cdot10^{-7}$ моль·дм$^{-2}$·с$^{-1}$; $E_{акт} = 29{,}9$ кДж·моль$^{-1}$. Лимитирующая стадия растворения $Ca(VO_3)_2$ в H_2O – взаимодействие на поверхности ванадата.

Для процесса растворения *пированадата* $Ca_2V_2O_7$ в воде справедливо:

$$W = 4{,}38\cdot10^{-1}\cdot\omega^{0}\cdot\tau^{0}\cdot e^{-5077/T}. \qquad (28)$$

Пированадат растворяется в воде также в кинетическом режиме ($K_{298} = 1{,}7\cdot10^{-8}$ мольV·дм$^{-2}$·с$^{-1}$; $E_{акт} = 42{,}2$ кДж·моль$^{-1}$), однако полученная константа скорости в 16 раз ниже найденной для метаванадата.

Поведение *ортованадата кальция* в воде подчиняется зависимости

$$W = 1{,}36\cdot10^{-5}\cdot\omega^{0{,}48}\cdot\tau^{0}\cdot e^{-1814/T}. \qquad (29)$$

Наблюдается диффузионный режим ($W \sim \omega^{0,5}$). Значения K_{298} и $E_{акт}$ равны соответственно $3{,}1\cdot10^{-8}$ моль·дм$^{-2}$·с$^{-0,5}$ и 15,0 кДж·моль$^{-1}$. Поскольку молекулы воды присутствуют на поверхности ортованадата в избытке, то наиболее медленной стадией является отвод продуктов взаимодействия от поверхности диска в объем раствора, при этом значение K_{298} определятся их растворимостью C_s. Наблюдаемой скорости растворения при 298 К соответствует $C_s(CaHVO_4) = 1{,}75\cdot10^{-4}$ моль·дм$^{-3}$, что в 18 раз ниже равновесной величины. Расхождение объясняется малой скоростью установления равновесия в системах с участием ионов ванадия (V). Предельная растворимость у поверхности вращающегося диска $Ca_3(VO_4)_2$ не достигается.

Поведение ванадатов кальция в кислотах. На первом этапе предпочтение отдано HNO_3, поскольку она не образует малорастворимых солей.

Растворение мета- и пированадата кальция в азотной кислоте. Наибольший интерес в изучаемых процессах представляет зависимость удельной скорости растворения от концентрации кислоты (рис. 8). Несмотря на то, что в воде при 298 К $Ca(VO_3)_2$ растворяется в 16 раз быстрее, чем $Ca_2V_2O_7$, скорости их растворения в кислоте очень близки и характеризуются одинаковым (0,5) порядком по HNO_3. Это указывает на близость механизмов двух различных процессов. Растворение ортованадата кальция протекает с более высокой скоростью при первом порядке по кислоте (рис. 8, кривая 2).

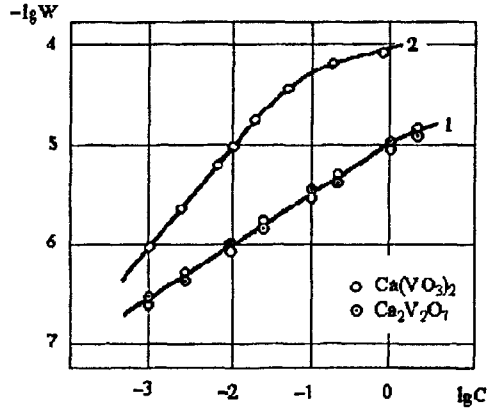


Рис. 8. Зависимость логарифма скорости растворения от концентрации HNO_3 при $T = 298$ К и $\omega = 10$ с$^{-1}$: 1– $Ca(VO_3)_2$ и $Ca_2V_2O_7$, 2 – $Ca_3(VO_4)_2$

Кинетическая модель процессов растворения мета- и пированадата кальция в азотной кислоте

$$W = 495 \cdot C^{0,47} \omega^{0} \cdot e^{-5227/T} \qquad (30)$$

построена для области эксперимента, ограниченной следующими пределами: $0,01 \le C \le 0,10$; $293 \le T \le 328$ и $0,64 \le \omega \le 10$. Она в равной мере справедлива для обоих ванадатов. Из модели (30) следует, что ω и τ в выбранных пределах не оказывают влияния на скорость процесса ($W \sim \omega^0$; $W \sim \tau^0$). Наблюдаемый порядок по кислоте равен 0,5; расчетное значение константы скорости процесса $K_{298} = 1,2 \cdot 10^{-5}$ моль^{0,5}·дм$^{-0,5}$·с$^{-1}$; $E_{акт} = 43,5$ кДж·моль$^{-1}$. Эти параметры соответствуют кинетическому режиму взаимодействия. Ванадаты, имеющие различную реакционную способность по отношению к воде, дают одинаковые кинетические характеристики растворения в кислоте. Причина – в образовании на поверхности дисков промежуточной твердой фазы одинаковой природы, имеющей красно-коричневый цвет.

Растворение ортованадата кальция в азотной кислоте при $0,001 \le C \le$ $\le 0,10$; $293 \le T \le 313$ и $1,6 \le \omega \le 10$ описывает кинетическая модель

$$W = 0,96 \cdot C^{0,98} \omega^{0,49} \cdot e^{-2487/T}. \qquad (31)$$

Рассчитанные по (31) величины K_{298} и $E_{акт}$ составляют соответственно $2,3 \cdot 10^{-6}$ дм·с$^{-0,5}$ и 20,5 кДж·моль$^{-1}$. Наблюдается диффузионный режим процесса. Наиболее вероятная лимитирующая стадия – транспорт ионов H^+ к поверхности ванадата из объема раствора (для $C = 0,01$ величина W практически равна расчетному предельному диффузионному потоку ионов H^+ к поверхности диска). При растворении в кислоте на поверхности $Ca_3(VO_4)_2$ отмечено образование красно-коричневого насыщенного водой осадка. Однако толщина пленки незначительна, она рыхлая и слабо удерживается на поверхности ввиду высокой основности ванадата.

Растворение ванадатов кальция в серной кислоте. Поведение мета- и пированадата кальция при растворении исследовали в широком диапазоне концентрации серной кислоты (рис. 9). При $C_н = 10^{-5}$ моль·дм$^{-3}$ скорость перехода ванадия в раствор для обоих ванадатов практически равна скорости растворения каждого из них в воде (см. уравнения (27) и (28)). При $C_н < 10^{-3}$ взаимодействие в обоих случаях протекает без образования на поверхности дисков пленок промежуточных твердых продуктов. В диапазоне $C_н$ от 10^{-4} до 10^{-3} для пированадата найден первый порядок по кислоте; $E_{акт} = 18,4$ кДж·моль$^{-1}$; $W \sim \omega^{0,5}$. Таким образом, растворение пированадата кальция в сильно разбавленной серной кислоте ($C_н = 10^{-4} \div 10^{-3}$) протекает в диффузионном режиме.

Оценка величин диффузионных потоков кислоты к поверхности ванадата и продуктов растворения (наиболее вероятная их форма – $CaHVO_4$) в объем раствора приводит к следующему результату. Если считать концентрацию ванадия у поверхности $Ca_2V_2O_7$ равной его равновесной растворимости, то для $\omega = 10$ с$^{-1}$ получим значение W, на порядок превышающее наблюдаемую скорость перехода ванадия в раствор. Высокое значение имеет и диффузионный поток кислоты к поверхности диска. Следовательно, поверхностная концентра-

ция ванадия не достигает величины равновесной растворимости, так как для ванадиевых систем характерен длительный период установления равновесия. Приводимые здесь данные о том, что поверхностная концентрация существенно отличается от равновесной растворимости, свидетельствуют об ограниченной применимости теории Нернста для описания кинетики процессов растворения, сопровождающихся химическим взаимодействием. Таким образом, для процесса растворения пированадата кальция в серной кислоте наиболее медленной стадией является диффузия продуктов в объем раствора.

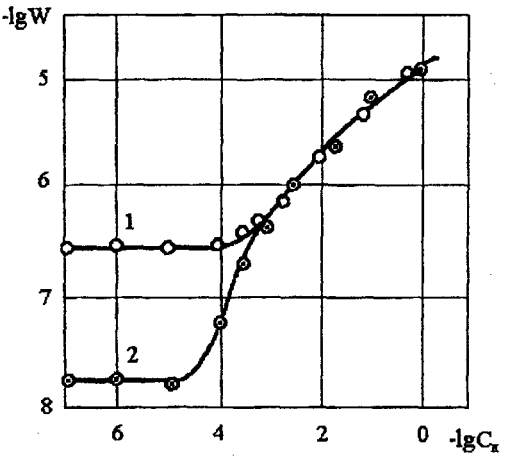


Рис. 9. Логарифмическая зависимость скорости растворения $Ca(VO_3)_2$ (1) и $Ca_2V_2O_7$ (2) от концентрации серной кислоты при T=293 K и $\omega = 4\ c^{-1}$

Метаванадат кальция имеет в 16 раз большую скорость растворения в воде, чем пированадат, и должен реагировать с кислотой не менее активно. Однако на рис. 9 для $Ca(VO_3)_2$ отсутствует участок, соответствующий первому порядку по кислоте, а частота вращения диска не влияет на скорость перехода ванадия с поверхности в раствор. Характер процесса растворения обоих ванадатов кальция при $C_н > 10^{-3}$ определяет образующаяся на поверхности диска пленка промежуточных твердых продуктов взаимодействия с кислотой. Скорости растворения мета- и пированадата кальция в этих условиях практически совпадают. Порядок процесса по кислоте, судя по графику (рис. 9), равен 0,5 вплоть до $C_н = 1$.

Для области существования пленки в диапазоне величин влияющих факторов $0{,}01 \le C_н \le 0{,}30$; $288 \le T \le 318$; $1{,}6 \le \omega \le 10$ и τ до 1800 исследована кинетика процессов растворения $Ca(VO_3)_2$ и $Ca_2V_2O_7$ в серной кислоте. Кинетические зависимости линейны. Полученная модель

$$W = 250 \cdot C^{0,50} \omega^0 \cdot e^{-4970/T}, \qquad (32)$$

как и в случае с HNO_3, справедлива и для $Ca(VO_3)_2$, и для $Ca_2V_2O_7$.

Из уравнения (32) следует, что частота вращения диска и продолжительность растворения в выбранном интервале их значений не влияют на величину *W*. Наблюдаемый порядок по кислоте равен 0,5 (он остается неизменным от $C_н(H_2SO_4) = 10^{-3}$ до 0,5 моль·дм$^{-3}$). Основные кинетические характеристики процессов растворения в серной кислоте для пиро- и метаванадата соответствуют кинетическому режиму протекания процесса ($K_{298} = 1{,}4 \cdot 10^{-5}$ моль^{0,5}дм$^{-0,5}$с$^{-1}$; $E_{акт}$ = 41,3 кДж·моль$^{-1}$). Причина идентичности поведения двух ванадатов свя-

зана с образованием на их поверхности пленки промежуточной твердой фазы одинаковой природы.

Для описания поведения ортованадата кальция в растворах серной кислоты применима модель (31). В обеих кислотах при $C_н > 0{,}01$ он растворяется в диффузионном режиме ($K_{298} = 2{,}3\cdot10^{-4}$ моль^{0,5}·дм$^{-0,5}$·с$^{-1}$; $E_{акт} = 20{,}5$ кДж·моль$^{-1}$). Наиболее вероятная лимитирующая стадия - транспорт ионов H^+ из объема раствора к поверхности ванадата. Образование красно-коричневого промежуточного продукта вследствие его незначительной толщины, высокой степени гидратации и проницаемости не приводит к внутреннедиффузионному торможению процесса.

Растворение ванадатов магния и марганца в серной кислоте. *Ванадаты магния.* На поверхности ванадатов магния визуально отмечено образование пленки при $C_н(H_2SO_4) > 10^{-3}$. При $0{,}01 < C_н < 0{,}30$; $288 < T < 318$; $1{,}6 < \omega < 10$ и τ до 1800 получена кинетическая модель процесса растворения $Mg(VO_3)_2$ в серной кислоте:

$$W = 1{,}62\cdot10^3\cdot C^{0,45}\omega^0\cdot e^{-5410/T}. \qquad (33)$$

Из уравнения (33) следует, что частота вращения диска не влияет на скорость перехода ванадия в раствор. Порядок по кислоте близок к 0,5; $K_{298} = 2{,}1\cdot10^{-5}$ моль^{0,55}·дм$^{-0,65}$·с$^{-1}$; $E_{акт} = 44{,}9$ кДж-моль$^{-1}$. Перечисленные параметры наряду с зависимостями $W \sim \omega^0$ и $W \sim \tau^0$ соответствуют кинетическому режиму протекания процесса растворения $Mg(VO_3)_2$ в серной кислоте.

Для пированадата магния в аналогичных условиях

$$W = 3{,}8\cdot10^2\cdot C^{0,47}\omega^0\cdot e^{-4845/T}. \qquad (34)$$

Рассчитанные по (34) K_{298} и $E_{акт}$ имеют значения соответственно $3{,}3\cdot10^{-5}$ моль^{0,53}·дм$^{-0,59}$·с$^{-1}$ и 40,2 кДж·моль$^{-1}$. Интенсивность перемешивания и продолжительность опыта не влияют на скорость процесса ($W \sim \omega^0$; $W \sim \tau^0$), а порядок по кислоте практически равен 0,5. Все макрокинетические характеристики типичны для кинетического режима процесса растворения. Отмечено образование красно-коричневого сильно гидратированного промежуточного продукта взаимодействия. Диффузионных затруднений в изученных условиях он не вызывает.

Ванадаты марганца. Области эксперимента при описании процессов растворения ванадатов марганца в серной кислоте идентичны тем, для которых получены модели кислотного растворения ванадатов магния. Для $Mn(VO_3)_2$ в серной кислоте справедливо:

$$W = 5{,}1\cdot10^2\cdot C^{0,53}\omega^0\cdot e^{-5395/T}. \qquad (35)$$

Рассчитанные по уравнению (35) основные кинетические параметры имеют значения: $K_{298} = 7{,}0\cdot10^{-6}$ моль^{0,5}·дм$^{-0,5}$·с$^{-1}$ и $E_{акт} = 44{,}8$ кДж·моль$^{-1}$. В сочетании с зависимостями $W \sim C^{0,53}$, $W \sim \omega^0$ и $W \sim \tau^0$ они позволяют утверждать, что в исследованной области имеет место кинетический режим взаимодействия. Визуально отмечаемая на поверхности ванадата пленка промежуточных твердых продуктов растворения не оказывает диффузионных затруднений протеканию процесса.

Для пированадата марганца в аналогичных условиях

$$W = 1{,}8 \cdot 10^4 \cdot C^{0{,}59} \omega^0 \cdot e^{-6210/T}. \qquad (36)$$

Макрокинетические характеристики, рассчитанные из (36), имеют значения: $K_{298} = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$ моль^{0,5}·дм$^{-0,5}$·с$^{-1}$; $E_{акт} = 51{,}6$ кДж·моль$^{-1}$; $W \sim C^{0,59}$; $W \sim \omega^0$. Порядок по кислоте для этого ванадата больше обычной величины ~0,5. Для уточнения этого параметра проведена серия изотермических опытов при различных величинах $C_н$ серной кислоты, которая подтвердила более высокое значение порядка по кислоте. В целом сочетание кинетических характеристик, соответствующих уравнению (36), отражает кинетический режим процесса растворения, который не искажают присутствующие на поверхности пированадата марганца пленки промежуточных твердых продуктов.

Общий анализ кинетики кислотного растворения ванадатов. Близость макрокинетических характеристик обусловлена однотипностью механизма взаимодействия и природы промежуточных твердых продуктов реакции ванадата с кислотой. Несмотря на наличие пленки, основные параметры растворения типичны для кинетического режима протекания процесса (обычно появление и рост пленки обусловливают внутреннедиффузионный режим, но для него характерны зависимость $W \sim \tau^{-0,5}$ и, как правило, первый порядок по реагенту). Результаты исследования кинетики процессов растворения мета- и пированадатов кальция, магния и марганца приведены в табл. 3. Для них характерны практически одинаковые величины порядка по кислоте (0,50 ± 0,03). Несколько большее значение (0,59) наблюдается только для пированадата марганца. Такая же близость наблюдается и для энергии активации обсуждаемых процессов: 42,5 ± 2,3 кДж·моль$^{-1}$, за исключением пированадата марганца, для которого этот параметр оказался большим (51,6 кДж-моль-^{1}).

Таблица 3

Кинетические параметры процессов кислотного растворения ванадатов кальция, магния и марганца

Соль	Кислота	Порядок по $C_н$	$E_{акт}$, кДж·моль$^{-1}$	$K_{298} \cdot 10^5$
$Ca(VO_3)_2$	HNO_3	0,47	43,5	1,2
$Ca_2V_2O_7$	HNO_3	0,47	43,5	1,2
$Ca(VO_3)_2$	H_2SO_4	0,50	41,3	1,4
$Ca_2V_2O_7$	H_2SO_4	0,50	41,3	1,4
$Mg(VO_3)_2$	H_2SO_4	0,45	44,9	2,1
$Mg_2V_2O_7$	H_2SO_4	0,47	40,2	3,3
$Mn(VO_3)_2$	H_2SO_4	0,53	44,8	0,7
$Mn_2V_2O_7$	H_2SO_4	0,59	51,6	1,6

Значения K_{298} имеют одинаковый порядок (10^{-5}). Очевидно, что для всех рассматриваемых процессов при $C_н > 0{,}01$ характерен однотипный механизм взаимодействия солей с кислотами. Выравнивание кинетических характеристик процессов кислотного растворения нескольких ванадатов в различных кислотах обусловлено присутствием на их поверхности промежуточных продуктов близкой или одинаковой природы.

Природа промежуточных твердых продуктов и их влияние на кинетику растворения ванадатов. Изучена природа осадков, образующихся на поверхности ванадатов в процессах их кислотного растворения. Получены их ИК-спектры, записаны дериватограммы и проведен химический анализ продуктов после прокаливания.

Исследование природы промежуточных твердых продуктов растворения ванадатов. Проведен термогравиметрический анализ воздушно-сухих осадков, образующихся при растворении мета- и пированадата кальция в азотной кислоте. На кривых TG и DTG имеются участки, соответствующие трем стадиям потери массы: первая – 45-140 °С с максимальной скоростью при 105 °С; две другие начинаются соответственно при 250 и 280 °С. Если допустить, что первой стадии соответствует испарение кристаллизационной воды, а второй и третьей – химически связанной, а также предположить, что остаток после прокаливания представляет собой V_2O_5, то в результате расчета молярного отношения $H_2O : V_2O_5$ стехиометрию продукта можно представить формулой $12H_2O \cdot 5V_2O_5$, или $3H_2O \cdot 5V_2O_5 \cdot 9H_2O$, что соответствует $H_6V_{10}O_{28} \cdot 9H_2O$.

Особенностью осадков, образующихся на поверхности ванадатов при их кислотном растворении, является насыщенность их водой – общее содержание воды в осадке превышает 80 %. В составе остатка после прокаливания по результатам химического анализа содержание ванадия – 56 %, что соответствует стехиометрии V_2O_5. Молярное отношение $H_2O : V_2O_5$ для последней стадии потери воды и твердого остатка после прокаливания составляет 1 : 6, что позволяет выразить состав продукта формулой $H_2O \cdot 6V_2O_5 \cdot xH_2O$. Такое соотношение соответствует гидратированной додекаванадиевой кислоте $H_2V_{12}O_{31} \cdot xH_2O$. Однако следует учитывать, что быстрая потеря большой массы воды на первой стадии, о чем свидетельствуют значительные по площади пики на кривых DTG и DTA, могла скрыть небольшую по интенсивности предпоследнюю стадию потери химически связанной воды, которая хорошо различима на других дериватограммах. В таком случае стехиометрия осадка приблизится к составу декаванадиевой кислоты $H_6V_{10}O_{28} \cdot xH_2O$. Результаты термографического исследования природы промежуточных фаз указывают на то, что эти фазы представляют собой сильно гидратированные поливанадиевые кислоты. К аналогичному выводу приводит обработка дериватограмм осадков, получаемых на поверхности дисков мета- и пированадатов магния и марганца при их кислотном растворении.

Высказанное суждение о природе промежуточных фаз подтверждено анализом их инфракрасных спектров. На рис. 10 такие спектры представлены для образцов, полученных при растворении дисков мета- и пированадата кальция в

азотной кислоте. На них отмечены типичные для гидратированных поливанадиевых кислот и их солей полосы поглощения (интенсивная сдвоенная полоса при 960-1000 $см^{-1}$, а также полоса при 750 $см^{-1}$) . Наличием собственных ОН-групп и присутствием в осадках воды обусловлено поглощение при 1640 и 3400-3600 $см^{-1}$. Достаточно интенсивное поглощение при 1380 $см^{-1}$ указывает на присутствие группы NO_2 (полная отмывка продукта от азотной кислоты практически невозможна).

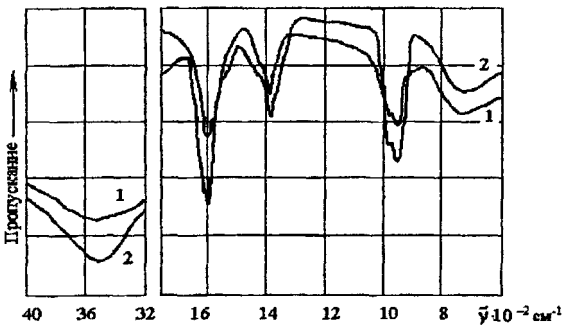


Рис. 10. ИК-спектр осадка, образующегося на поверхности $Ca(VO_3)_2$ (1) и $Ca_2V_2O_7$ (2) при растворении в азотной кислоте

Растворение ванадатов кальция в серной кислоте при $C_н > 0,1$ сопровождается образованием на их поверхности осадка $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Исследование поверхности дисков ванадатов кальция после их растворения в серной кислоте при помощи стереомикроскопа МБС-2 показало, что хорошо сформированные изолированные кристаллы гипса образуются на границе осадка поливанадиевой кислоты со стороны раствора H_2SO_4, контрастно выделяясь на фоне основного красно-коричневого осадка аморфной структуры. На поверхности растворяемого ванадата их практически нет. В целом, включения кристаллов гипса не приводят к заметному торможению процессов массопереноса.

Следует особо остановиться на поведении ортованадата кальция в кислотах. Непосредственно у поверхности $Ca_3(VO_4)_2$ при растворении в азотной и серной кислотах создаются условия для образования осадка поливанадиевой кислоты. Однако толщина пленки незначительна, она рыхлая и очень слабо удерживается на поверхности. После извлечения диска из раствора кислоты пленка быстро разрушается за счет высокой основности соли (значение pH, соответствующее состоянию равновесия ортованадата кальция с водой, равно 9,8). Поливанадиевая кислота подвергается гидролитическому разложению: кислотному - со стороны раствора кислоты и щелочному - со стороны поверхности ортованадата кальция. Удалось получить ИК-спектр вещества пленки, который оказался аналогичным записанному для осадков, образующихся на поверхности $Ca(VO_3)_2$ и $Ca_2V_2O_7$ в растворе HNO_3.

Роль поливанадиевых соединений в процессе растворения ванадатов. Кинетические параметры растворения ванадатов в кислотах незначительно отличаются между собой. Причина этого не может быть объяснена одинаковой реакционной способностью самих ванадатов. На примере растворения трех ванадатов кальция в воде легко убедиться, что эти процессы во многом различны - скорости перехода ванадия в раствор отличаются на порядки. Поведение ванадатов кальция, магния и марганца в кислотах имеет большое сходство как по

режимам протекания процессов, так и по абсолютным значениям основных кинетических параметров (см. табл. 3). Наблюдаемое однообразие обусловлено присутствием на поверхности всех изученных ванадатов при их растворении в кислотах пленок промежуточных продуктов одинаковой природы - гидратированных поливанадиевых кислот. Судя по кинетическим закономерностям, при взаимодействии $Ca(VO_3)_2$ и $Ca_2V_2O_7$ с водным раствором HNO_3 на поверхности ванадата создаются условия быстрого формирования осадка промежуточного продукта. Наиболее вероятной лимитирующей стадией является кислотное гидролитическое разложение изополиванадиевой кислоты (или ее соли). Некоторое различие скоростей растворения различных ванадатов в кислотах обусловлено частичным обменом ионов H^+ изополиванадиевой кислоты на катионы Ca^{2+}, Mg^{2+} и Mn^{2+}, что оказывает влияние на устойчивость поверхностного соединения. Особенность пленок промежуточных твердых продуктов состоит в том, что они представляют собой рыхлую массу с высоким содержанием воды, поэтому оказывают незначительное сопротивление диффузии кислоты к поверхности растворяемого ванадата и продуктов взаимодействия в объем раствора. В результате при продолжительности опыта до 30 минут не наблюдалось нарушения линейности кинетической зависимости "$Q-\tau$".

Образование поливанадиевых соединений при растворении ванадатов в кислотах может протекать двояко: либо из продуктов, содержащих монованадиевые ионы (их состав определяется концентрацией ванадия у поверхности и величиной pH в этой зоне), либо из фрагментов поливанадиевых цепей, существующих в структуре ванадатов. В рассмотренных случаях промежуточные твердые соединения имеют одинаковую природу - это поливанадиевые кислоты с ионами H*, частично замещенными на катионы металлов. Их состав может быть описан формулами: $Me_xH_{2-2x}V_6O_{16} \cdot yH_2O$, $Me_xH_{2-2x}V_{12}O_{31} \cdot yH_2O$, $Me_xH_{6-2x}V_{10}O_{28} \cdot yH_2O$. Переход ванадия в раствор лимитирует одна из стадий протолитического разложения поливанадиевой кислоты. При продолжительности опыта до 30 минут кинетические кривые линейны, и наблюдаемый режим перехода ванадия в раствор - кинетический. Различия в величинах макрокинетических характеристик процессов кислотного растворения, получаемых для мета- и пированадатов кальция, магния и марганца, обусловлены природой катиона.

В шестом разделе обсуждены кинетические закономерности гидрохимического окисления сульфидов. Извлечение металлов из сульфидных соединений путем их гидрохимического окисления обладает рядом преимуществ перед методами, включающими обжиг, поэтому представляет интерес исследование кинетики растворения ряда важных с технологической точки зрения сульфидов: молибденита и часто сопутствующих ему в рудах пирита, сфалерита и халькопирита. При выборе окислителей для названных соединений предпочтение отдано азотной кислоте, пероксиду водорода и гипохлориту натрия.

Растворение молибденита в азотной кислоте. Кинетические зависимости "$Q-\tau$" для процессов растворения MoS_2 в азотной кислоте во всех случаях линейны. Для $0{,}5 \le C \le 6{,}0$; $298 \le T \le 318$; $1{,}6 \le \omega \le 10{,}0$ и $1800 \le \tau \le 5400$ получе-

на кинетическая модель

$$W = 5{,}8\cdot 10^{-3}\cdot C^{13{,}1-3700/T}\cdot \omega^{-0{,}37}\cdot e^{-3454/T}. \qquad (37)$$

Согласно уравнению (37), экспериментальный порядок по HNO_3 в пределах изученной области величин влияющих факторов зависит от температуры и изменяется от 0,7 при 298 К до 1,5 при 318 К. При $C = 1$ и $\omega = 1$ из (37) получим $K_T = 5{,}80\cdot 10^{-3}\cdot e^{-3454/T}$, откуда $K_{298} = 5{,}4\cdot 10^{-8}$ моль^{0,3}·с$^{-1,4}$; $E_{акт} = 28{,}9$ кДж·моль$^{-1}$. Константа скорости на три порядка ниже величин, характерных для процессов, лимитируемых внешней диффузией. Особое внимание привлекает обратная зависимость скорости растворения от интенсивности перемешивания ($W \sim \omega^{-0{,}37}$). Предполагалось, что наблюдаемый эффект связан с удалением из зоны реакции продуктов, катализирующих процесс. Сделан вывод о смешанном режиме взаимодействия, являющимся следствием протекания на поверхности достаточно быстрой реакции, каталитически ускоряемой выделяющимися продуктами.

Исследование кинетики растворения молибденита при 1,0 < С < 6,0; $293 \le T \le 313$; $1{,}6 \le \omega \le 10{,}0$ и насыщении раствора оксидом азота (II) привело к кинетической модели

$$W = 340\cdot C^{1{,}33}\cdot e^{-7210/T}. \qquad (38)$$

Из уравнения (38) получено: $K_{298} = 1{,}1\cdot 10^{-8}$ моль$^{-0,3}$·дм$^{-2,0}$·с$^{-1}$, $E_{акт} = 60{,}2$ кДж-моль , т.е. характеристики процесса резко расходятся с рассчитываемыми по модели (37). Величина $E_{акт}$ увеличилась в 2,1 раза, а K_{298} уменьшилась в 5,5 раза, при этом *со* не влияет на скорость растворения. При избытке N0 наблюдается кинетический режим, а каталитический характер реакции не проявляется. Показано, что катализатором окисления MoS_2 является другой оксид азота - NO_2. Для указанных условий молярное отношение NO : NO2 равно 6 : 1 , причем на 1 моль окисленного MoS_2 образуется 1 моль NO_2. Насыщение 1 М раствора HNO_3 оксидом азота (IV) ускоряет растворение молибденита в 5,5 раза. Таким образом, в состав продуктов взаимодействия MoS_2 с HNO_3 наряду с NO входит NO_2, оказывающий каталитическое влияние на рассматриваемый процесс. В изученных условиях растворение MoS_2 протекает в смешанном режиме, обусловленном близкими значениями скорости окисления молибденита и диффузии продуктов реакции в объем раствора. Увеличение ω, также как и избыток NO, замедляет взаимодействие вследствие снижения концентрации NO_2 у поверхности MoS_2, поэтому проявляется тенденция к переходу в кинетический режим.

Окислительное растворение MoS_2 в присутствии H_2O_2. Исследовано поведение MoS_2 при $0{,}05 \le C(H_2O_2) \le 1{,}0$; $288 \le T \le 318$; $4 \le \omega \le 25{,}0$; pH = 3,5 и $1800 \le \tau \le 7200$. В этих условиях

$$W = 664\cdot C\cdot \omega^{0}\cdot \tau^{0}\cdot e^{-6850/T}. \qquad (39)$$

Рассчитанные по (39) величины K_{298} и $E_{акт}$ составляют $6{,}9\cdot 10^{-8}$ дм·с$^{-1}$ и 56,9 кДж·моль$^{-1}$. Скорость растворения MoS_2 не зависит от ω и τ. Процесс протекает в кинетическом режиме. Лимитирующая стадия – химическая реакция на поверхности MoS_2, характеризующаяся первым порядком по H_2O_2.

Окисление MoS_2 щелочными растворами NaOCl. Исследование влияния концентрации гипохлорита натрия на скорость окисления молибденита показало, что порядок по NaOCl в диапазоне C от 0,001 до 1 равен 0,75. Даже при $C = 0{,}001$ (~0,07 г·дм$^{-3}$ NaOCl) окисление MoS_2 протекает с заметной скоростью. Щелочность раствора при pH = 8÷12 не влияет на скорость гипохлоритного окисления молибденита, а при pH > 12,5 процесс замедляется.

Для построения модели выбраны условия: $1{,}0 \le C_{NaOCl} \le 6{,}0$; $293 \le T \le 313$; $1{,}6 \le \omega \le 10{,}0$ и $300 \le \tau \le 1200$. В этой области справедливо:

$$W = 0{,}11 \cdot C^{0{,}74} \cdot \omega^{0} \cdot \tau^{0} \cdot e^{-2705\ /T}. \qquad (40)$$

Интенсивность перемешивания и продолжительность опыта не влияют на скорость перехода Mo в раствор. Из уравнения (40) следует: $K_{298} = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$ моль$^{0{,}26}$·дм$^{0{,}22}$·с$^{-1}$; $E_{акт} = 22{,}6$ кДж·моль$^{-1}$. Описанный процесс протекает в кинетическом режиме. Константа скорости в 220 раз превышает величину K_{298}, полученную для разложения MoS_2 азотной кислотой (уравнение (37)). Щелочной раствор NaOCl более эффективно окисляет MoS_2.

При геотехнологической переработке руды необходимо знать кинетические характеристики процессов взаимодействия бедных по NaOCl слабощелочных растворов с MoS_2. Для диапазона $0{,}02 \le C_{NaOCl} \le 0{,}1$ и $8 \le pH \le 10$ получена адекватная модель

$$W = 1{,}86 \cdot 10^{-2} \cdot C^{1{,}11} \cdot \omega^{0{,}22} \cdot e^{-2072/T}. \qquad (41)$$

Уравнение (41) описывает смешанный режим растворения MoS_2. Из него следует, что $K_T = 1{,}86 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-2072/T}$ и $K_{298} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ моль$^{-0{,}11}$·дм$^{1{,}33}$·с$^{-0{,}78}$. По сравнению с моделью (40), полученной для более концентрированных растворов NaOCl, отмечается снижение $E_{акт}$ до 17,2 кДж·моль$^{-1}$ при заметном влиянии интенсивности перемешивания на скорость взаимодействия ($W \sim \omega^{0{,}22}$). Все это указывает на появление внешнедиффузионных ограничений окисления MoS_2 раствором NaOCl. Отметим, что даже сильно разбавленный раствор гипохлорита натрия продолжает растворять молибденит. При этом изменение pH от 10 до 8 не сказывается на наблюдаемой скорости растворения MoS_2. Однако дальнейшее снижение pH приводит к ускорению разложения гипохлорита.

Поведение пирита в растворах азотной кислоты. Определена зависимость скорости процесса от концентрации HNO_3 (рис. 11), имеющая максимум при $C \approx 11$ моль·дм$^{-3}$. Дальнейший рост C замедляет процесс.

При $C < 11$ моль·дм$^{-3}$ ($C = 3 \div 9$; $T = 303 \div 333$; $\omega = 1{,}6 \div 10$ и $\tau = 60 \div 1200$), согласно полученной кинетической модели

$$W = 1{,}92 \cdot 10^{3} \cdot C^{2{,}81} \cdot \omega^{-0{,}20} \cdot e^{-8230/T}, \qquad (42)$$

наблюдается смешанный режим процесса. Основные кинетические параметры указывают на близость к кинетическому режиму при автокаталитическом действии продуктов реакции на скорость: $K_{298} = 1{,}95 \cdot 10^{-9}$ моль$^{-1{,}81}$·дм$^{6{,}43}$·с$^{-1{,}20}$; $E_{акт} = 68{,}4$ кДж·моль$^{-1}$; $W \sim C^{2{,}81}$; $W \sim \omega^{-0{,}20}$.

Для условий: $C = 12 \div 15{,}6$; $T = 303 \div 333$; $\omega = 1{,}6 \div 10{,}0$ и $\tau = 60 \div 1200$, соответствующих участку снижения W на кривой 1 (рис. 11), получена кинетиче-

ская модель

$$W = 4{,}69 \cdot 10^7 \cdot C^{-2{,}49} \cdot \omega^{3{,}73-1150/T} \cdot e^{-7230/T}, \qquad (43)$$

описывающая смешанный (с тенденцией перехода к диффузионному при нагревании) режим взаимодействия: $K_{298} = 1{,}36 \cdot 10^{-3}$ моль^{3,49}·дм$^{-9,47}$·с$^{-1,13}$; $E_{акт} = 60{,}1$ кДж·моль$^{-1}$; $W \sim C^{-2,49}$; $W \sim \omega^0$ при $T = 303$ и $W \sim \omega^{0,3}$ при $T = 333$.

Измерения окислительно-восстановительного потенциала азотной кислоты показали, что ее окислительная способность при $C > 11$ не снижается. Не отмечено и образование пассивирующей пленки на поверхности пирита.

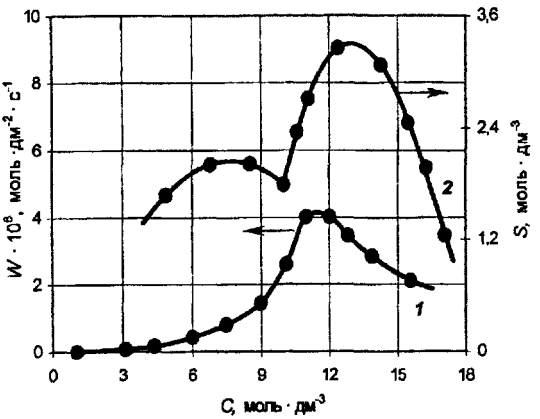


Рис. 11. Зависимости скорости окисления пирита (кривая 1) и равновесной концентрации нитрата железа (III) S (кривая 2) от концентрации HNO_3 ($T = 303$ К; $\omega = 1{,}6$ с$^{-1}$)

Согласно модели (43), при $C > 11$ наблюдается диффузионное торможение; вероятно, лимитирует отвод продуктов реакции в объем раствора. Это возможно при уменьшении растворимости продуктов реакции по мере роста $C(HNO_3)$. Исследование растворимости $Fe(NO_3)_3$ (S, моль·дм$^{-3}$) в присутствии HNO_3 (рис. 11, кривая 2) показало, что при $C > 12{,}5$ она резко падает. Согласованность зависимостей W и S при $C > 12{,}5$ подтверждает предположение о том, что причиной уменьшения W с ростом C является снижение растворимости продуктов реакции.

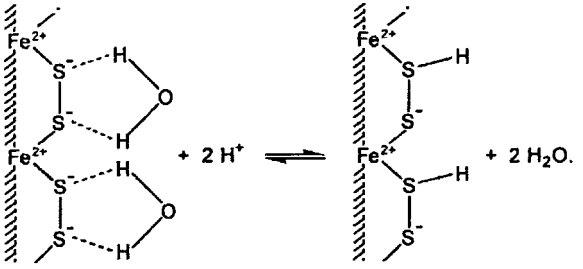
Окисление пирита пероксидом водорода. Исследована зависимость W от величины pH раствора. В интервале pH от 0 до 4 наблюдается нулевой порядок по активности ионов H^+. Дальнейший рост pH (pH > 6) приводит к снижению скорости взаимодействия при первом порядке по H^+. Это может быть связано с недостатком ионов водорода, необходимых для протекания процесса окисления. Образование твердых продуктов окисления пирита не отмечено.

Для условий: $C = 3 \div 11{,}5$; pH = 0÷4; $T = 296 \div 333$; $\omega = 1{,}6 \div 10$ и $\tau = 300 \div 1800$ получена кинетическая модель

$$W = 7{,}58 \cdot 10^3 \cdot C^{0,96} \cdot e^{-7513/T} \cdot \omega^0, \qquad (44)$$

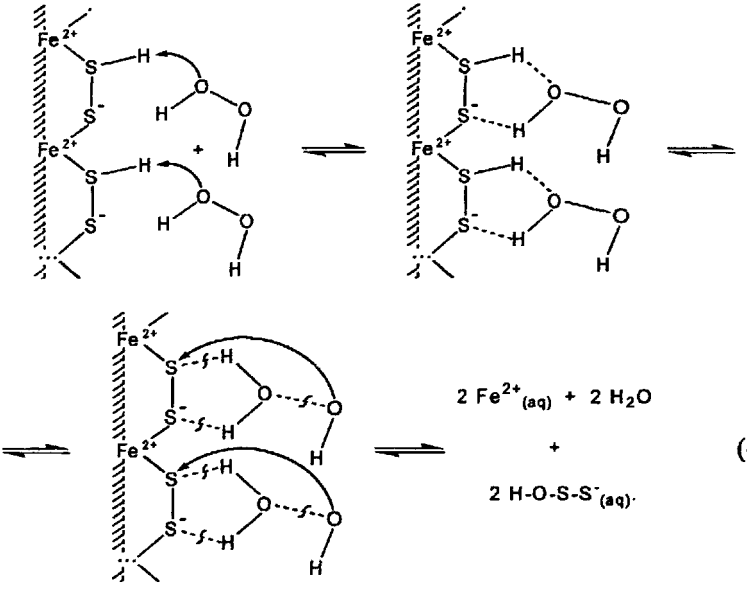
которой соответствуют $K_{298} = 8{,}52 \cdot 10^{-8}$ моль^{0,04}·дм^{0,88}·с$^{-1}$ и $E_{акт} = 62{,}5$ кДж·моль$^{-1}$. Отсутствие влияния ω на W при высоком значении $E_{акт}$ указывает на кинетический режим взаимодействия FeS_2 с H_2O_2. Порядок по C близок к единице, что наблюдалось для порошкообразного пирита.

Для условий, при которых справедлива модель (44), предложен механизм взаимодействия FeS_2 с H_2O_2. При недостатке ионов H^+ процесс окисления FeS_2 резко замедляется. Следовательно, необходимой стадией является проникновение протонов к гидратированной поверхности персульфида:



(45)

Схема (45) объясняет наблюдаемый первый порядок скорости растворения FeS_2 по активности ионов H^+ при pH > 6. Дальнейшее окисление протекает через стадию адсорбции молекул H_2O_2 с образованием промежуточных структур, стабилизированных водородными связями:



(46)

Наиболее вероятно, что при pH < 4 именно стадия (46) является лимитирующей, поскольку она объясняет наблюдаемый первый порядок по пероксиду.

Окисление пирита гипохлоритом натрия. Зависимость скорости растворения FeS_2 в растворах NaOCl от величины pH раствора (рис. 12, кривая 3) свидетельствует о сложном характере изучаемого процесса и изменении его механизма при переходе от кислых растворов к щелочным.

Для условий: $C = 0{,}005 \div 0{,}1$; $T = 293 \div 303$; $\omega = 1{,}6 \div 10{,}0$ и pH = 6 получена кинетическая модель

$$W = 1{,}01 \cdot C_н \cdot \omega^{0{,}51} \cdot e^{-3319/T}, \qquad (47)$$

отражающая внешнедиффузионный режим протекания процесса (K_{298} = = $1{,}48 \cdot 10^{-5}$ дм·с$^{-0{,}49}$; $E_{акт}$ = 27,5 кДж·моль$^{-1}$; первый порядок по NaOCl, $W \sim \omega^{0{,}5}$ типичны для диффузионных процессов). Однако расчетный диффузионный поток NaOCl к поверхности пирита значительно выше наблюдаемой скорости растворения FeS_2, следовательно, диффузия гипохлорита не является лимитирующей стадией разложения пирита. Вероятно, наиболее медленно осуществляется отвод продуктов реакции от поверхности минерала. Расчет диффузионного потока продукта в объем раствора подтверждает медленную диффузию ионов железа, лимитирующую окисление FeS_2 гипохлоритом натрия.

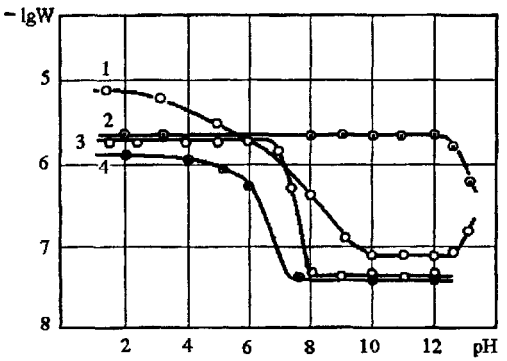


Рис. 12. Влияние pH на скорость растворения сфалерита (1), молибденита (2), пирита (3) и халькопирита (4) в присутствии гипохлорита натрия: C_{NaOCl} = 0,1 моль·дм$^{-3}$; T = 298 К, $\omega = 4$ с$^{-1}$

При pH > 8 (см. рис. 12) переход железа в раствор резко замедляется, а поверхность диска покрывается тонкой, но плотной пленкой промежуточной твердой фазы, растворимой в соляной кислоте. Поэтому для проведения необходимых расчетов W определяли содержание железа как в растворе, так и в материале пленки, смывая ее разбавленной HCl. Найдено, что количество окисленного пирита возрастает пропорционально $\tau^{0{,}5}$. Мощность пленки через 5 мин после начала взаимодействия оценена по результатам анализа кислотного смыва величиной $3 \cdot 10^{-5}$, а через 3 ч – $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ моль Fe·дм$^{-2}$. Учитывая быстрый рост пленки в начале взаимодействия и связанные с этим осложнения, начальную скорость процесса определяли по количеству железа в растворе при $\tau \to 0$. Получены зависимости скорости от температуры ($E_{акт}$ = 10,5 кДж·моль$^{-1}$), концентрации гипохлорита ($W \sim C_{NaOCl}$), частоты вращения диска ($W \sim \omega^0$). Эти результаты позволяют заключить, что скорость окисления пирита при pH > 8 определяет внутренняя диффузия в порах пленки новой фазы на поверхности минерала. О составе пленки можно судить по результатам анализа полученного РФЭ-спектра окисленной поверхности пирита. На нем наблюдаются пики железа и кислорода, которые могут соответствовать гематиту α-Fe_2O_3 или гетиту α-FeOOH, и отсутствуют пики серы.

Растворение сфалерита в азотной кислоте. Изучена зависимость скорости окисления ZnS от концентрации HNO_3 (при T = 298 и ω = 1,6). Результаты опытов представлены на рис. 13. Видно, что увеличение концентрации азотной

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 300 акт

кислоты до значения $C \approx 13$ моль·дм$^{-3}$ приводит к росту W, которая далее практически не изменяется.

Кинетическая модель, построенная для условий $C = 6 \div 12$; $T = 292 \div 333$ $\omega = 1{,}6 \div 10{,}0$, имеет вид:

$$W = 1{,}30 \cdot 10^3 \cdot C^{2{,}65} \cdot \omega^{(0{,}33 \cdot \ln C - 0{,}92)} \cdot e^{-8250/T}. \qquad (48)$$

Наблюдаемый высокий порядок скорости по HNO_3, вероятно, обусловлен каталитическим действием NO_2 и HNO_2 на окисление ZnS.

При $C < 9$ и $T < 313$ в растворе обнаружена только одна форма серы - ионы SO_4^{2-}. Как и пирит, сфалерит в этих условиях окисляется азотной кислотой по электрохимическому механизму:

$$ZnS + 4\,H_2O = Zn^{2+} + SO_4^{2-} + 8\,H^+ + 8\,\bar{e}. \qquad (49)$$

При $C > 9$ и $T > 313$ растворение ZnS сопровождается образованием промежуточной твердой фазы желтого цвета. Дериватографический анализ показал, что это сера. Следовательно, сульфид цинка окисляется по схеме:

$$ZnS = Zn^{2+} + S^{o} + 2\,\bar{e}. \qquad (50)$$

Рыхлый осадок серы в исследованных условиях не приводит к внутридиффузионному торможению. Показатель при ω в уравнении (48) зависит от концентрации кислоты. При $C = 6{,}0$ он равен –0,33, а увеличение C до 12,0 приводит к снижению его значения практически до нуля. С ростом концентрации HNO_3 наблюдается переход смешанного режима в кинетический. Отрицательные значения показателя при ω обусловлены удалением каталитически активных продуктов восстановления HNO_3 с поверхности диска.

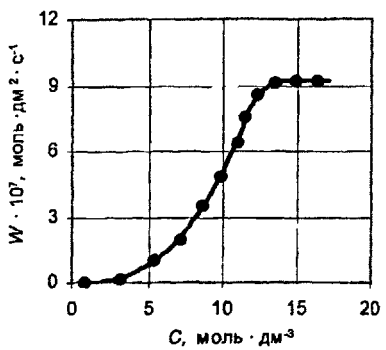


Рис. 13. Влияние концентрации HNO_3 на скорость окисления ZnS ($T = 298$ K; $\omega = 1{,}6$ с$^{-1}$)

Для описания процесса растворения сфалерита в азотной кислоте при $13{,}8 \le C \le 15{,}6$; $293 \le T \le 333$ и $1{,}6 \le \omega \le 10{,}0$ получена кинетическая модель

$$W = 4{,}91 \cdot 10^5 \cdot C^0 \cdot \omega^0 \cdot e^{-8050/T}, \qquad (51)$$

которой соответствуют $K_{298} = 9{,}11 \cdot 10^{-7}$ моль·дм$^{-2}$·с$^{-1}$ и $E_{акт} = 66{,}9$ кДж·моль$^{-1}$. Взаимодействие сфалерита с азотной кислотой при $C > 13$ протекает в кинетическом режиме ($W \sim \omega^0$). Близость значений энергии активации при $C < 13$ и $C > 13$ свидетельствует об идентичности реакционного механизма во всем диапазоне концентраций HNO_3. Нулевой порядок W по HNO_3 обусловлен насыщением реакционной поверхности сульфида каталитически активными частицами. Отсутствие зависимости скорости от частоты вращения диска объяснено тем, что в концентрированных растворах HNO_3 имеется избыток каталитически ак-

тивных частиц, в результате чего унос их из зоны реакции с повышением ω не приводит к понижению W.

Окисление сфалерита растворами пероксида водорода. Изучено влияние величины pH на скорость окисления ZnS растворами H_2O_2 (рис. 14, кривая 1). (Значения pH задавали при помощи HCl и NaOH.) Кислотность среды при pH от 1 до 6 не влияет на скорость растворения сфалерита. Усиление кислотности (pH < 1) приводит к увеличению скорости взаимодействия. Порядок W по активности ионов H^+ равен 0,5.

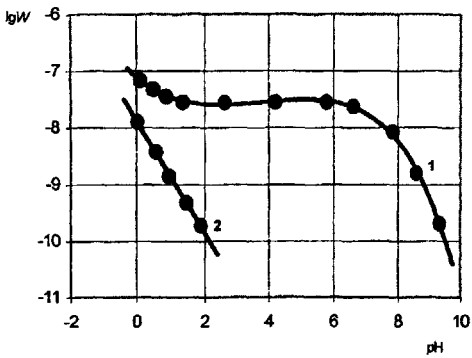


Рис. 14. Зависимость логарифма скорости растворения сфалерита от pH в присутствии H_2O_2 (кривая 1) и в соляной кислоте (прямая 2)

Переход от нейтральных растворов к щелочным (pH > 6) приводит к снижению скорости растворения согласно зависимости первого порядка. Как и в случае пирита, это может быть связано с недостатком ионов H^+, необходимых для окисления сфалерита и указывает на необходимость стадии проникновения протонов к поверхности сульфидов при их гидрохимическом окислении. Вместе с тем кинетика растворения ZnS и FeS_2 в растворах H_2O_2 при pH < 1 имеет отличия: для сфалерита наблюдается зависимость $W \sim a(H^+)^{0,5}$, а для пирита – $W \sim a(H^+)^0$. Это объясняется способностью преимущественно ионного сульфида ZnS растворяться в сильнокислой среде по гидролитическому механизму. Для дисульфидов с большей степенью ковалентности связей (FeS_2) такое поведение не характерно.

Для оценки соотношения скоростей гидролитического и окислительного процессов растворения сульфида цинка исследована кинетика его взаимодействия с хлороводородной кислотой в отсутствие пероксида водорода (рис. 14, прямая 2). Анализ этой зависимости позволяет сделать вывод, что при взаимодействии ZnS с кислыми растворами H_2O_2 при pH > 1 преобладает окислительный механизм растворения, а при pH < 1 скорость гидролитического растворения сопоставима с окислительным.

Для условий: $C = 0,5 \div 6,0$; pH = 2÷5; $T = 292 \div 335$; $\omega = 1,6 \div 10,0$ получена кинетическая модель

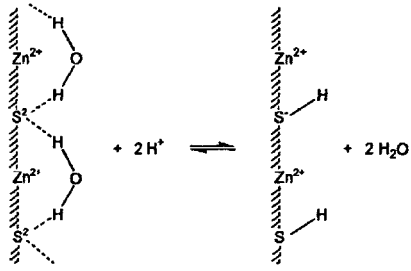
$$W = 0,28 \cdot C^{2,50} \cdot \omega^{0,10} \cdot e^{-583/T} \cdot e^{-4940/T}, \qquad (52)$$

которой соответствует $K_{298} = 1,74 \cdot 10^{-8}$ моль^{0,46}·дм$^{-0,38}$·с$^{-0,90}$. Из уравнения (52) следует, что порядок скорости по H_2O_2 зависит от T. При 292 К $W \sim C^{0,5}$, что типично для кинетического режима, а при 335 К – $W \sim C^{0,76}$. Этот факт с учетом заметного влияния ω указывает на проявление диффузионных затруднений. Влияние T на W, как это видно из (52), носит сложный характер. Энергия акти-

вации, рассчитанная из зависимости Аррениуса "lnK – (1/*T*)", составляет 41,1 кДж·моль$^{-1}$. В то же время оценка этого параметра по зависимости "ln*W* – (1/*T*)" варьирует в пределах от 38,6 кДж·моль$^{-1}$ (при *C* = 0,6) до 49,8 кДж·моль$^{-1}$ (при *C* = 6,0). Это указывает на ослабление диффузионных затруднений при увеличении *C*. В исследованных условиях взаимодействие ZnS и H_2O_2 протекает в смешанном, близком к кинетическому режиме с проявлением диффузионных затруднений при понижении *C* и росте *T*.

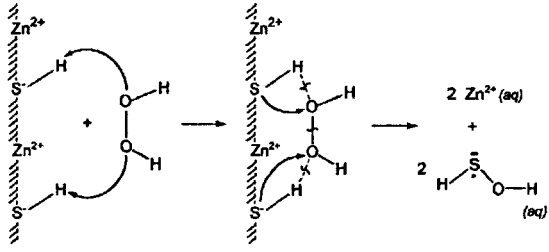
Сравнение кинетических моделей (44) и (52) показывает, что эти процессы имеют общие черты: протекают в кинетическом режиме и характеризуются достаточно высокими значениями $E_{акт}$ (для FeS_2 – 62,5, для ZnS – 41,1 кДж·моль$^{-1}$). Скорость реакции либо не зависит от частоты вращения диска (FeS_2), либо эта зависимость выражена слабо (ZnS). Отмечаются и различия: для FeS_2 порядок по концентрации окислителя близок к единице, тогда как для ZnS – зависит от температуры и при выбранных значениях *T* варьирует от 0,5 до 0,76. Величина K_{298} для взаимодействия FeS_2 с H_2O_2 примерно на порядок выше, чем ZnS с H_2O_2 в тех же условиях, что может быть объяснена более высокой склонностью к окислению дисульфид-ионов, находящихся в кристаллической решетке FeS_2, в сравнении с аналогичной способностью ионов S^{2-} в ZnS.

Предложен механизм взаимодействия ZnS с H_2O_2. Взаимодействию сульфидов с окислителями предшествует стадия гидратации их поверхности. Из рис. 14 (кривая 1) следует, что при недостатке ионов H^+ окисление сфалерита резко замедляется. Следовательно, необходимой стадией взаимодействия является протонизация гидратированной поверхности сульфида цинка:



(53)

По-видимому, при pH > 6 эта стадия является лимитирующей; она соответствует первому порядку скорости растворения ZnS по активности ионов H^+ (рис. 14, кривая 1). Окисление протонизированной поверхности ZnS протекает путем адсорбции молекул H_2O_2 с образованием неустойчивых ион-радикалов $HS{\cdot}OH^-$:



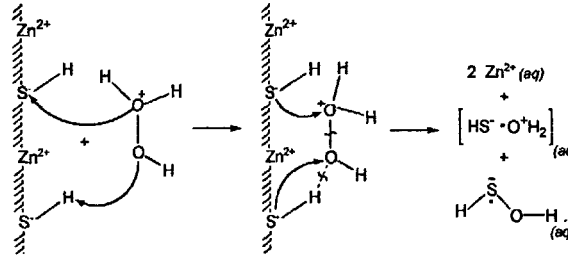
(54)

Наиболее вероятно, что при pH < 6 именно эта стадия является лимитирующей, поскольку она объясняет наблюдаемый порядок 0,5 по H_2O_2. Расчет ΔG^o_{298} для суммарного процесса, представляющего собой первый этап гидрохимического окисления сфалерита в растворах пероксида водорода:

$$ZnS_{тв} + H_2O_{2\,р\text{-}р} + 2\,H^+_{р\text{-}р} = Zn^{2+}_{р\text{-}р} + HOSH_2OH_{р\text{-}р}, \qquad (55)$$

подтверждает возможность его самопроизвольного протекания (ΔG^o_{298} = = –159,5 кДж < 0). Согласно предлагаемому механизму, последующие гомогенные стадии окисления серусодержащих частиц более быстрые.

В сильнокислой среде (pH < 1) молекулы H_2O_2 образуют ионы $H_3O_2^+$. В этом случае лимитирующей стадией может быть взаимодействие протонизированной поверхности сфалерита с ионами гидроксилгидроксония:



(56)

Предложенный механизм соответствует наблюдаемому при pH < 1 порядку скорости реакции по активности ионов водорода, равному 0,5.

Расчет ΔG^o_{298} для суммарного процесса, представляющего собой первый этап гидрохимического окисления ZnS пероксидом водорода при pH < 1:

$$2\,ZnS_{тв} + 1{,}5\,H_2O_{2\,р\text{-}р} + 3\,H^+_{р\text{-}р} = 2\,Zn^{2+}_{р\text{-}р} + HSOH_{р\text{-}р} + HOSH_2OH_{р\text{-}р}, \qquad (57)$$

подтверждает возможность его самопроизвольного протекания при стандартных условиях (ΔG^o_{298} = –211,6 кДж < 0).

<u>Поведение ZnS в растворах NaOCl</u>. Изучено влияние величины pH на скорость окисления ZnS в растворах NaOCl (рис. 12, кривая 1). При pH < 6 наблюдается нулевой порядок по активности ионов H^+. Дальнейшее уменьшение кислотности раствора (pH > 6) приводит к снижению скорости взаимодействия. В интервале pH = 10÷12 скорость процесса опять не зависит от активности ионов H^+, и лишь при pH > 12 отмечается увеличение W.

Для условий: C = 0,01÷0,15; T = 290÷333; ω = 1,6÷10,0; pH = 2÷4; τ = 300÷1800 получена кинетическая модель

$$W = 4{,}68 \cdot 10^{-2} \cdot C \cdot \omega^{0{,}53} \cdot e^{-2110/T}, \qquad (58)$$

которой соответствуют $K_{298} = 3{,}94 \cdot 10^{-5}$ дм·с$^{-0{,}47}$ и $E_{акт}$ = 17,5 кДж·моль$^{-1}$. Основные кинетические параметры указывают на то, что взаимодействие ZnS и NaOCl в кислой среде лимитирует внешняя диффузия: первый порядок W по NaOCl, невысокое значение энергии активации и типичная зависимость $W \sim \omega^{0{,}5}$. Лимитирует процесс диффузия окислителя к поверхности минерала. Расчет удельного диффузионного потока j молекул хлорноватистой кислоты HOCl к поверхности диска подтвердил вывод о режиме взаимодействия и пред-

положение о диффузии реагента как лимитирующей стадии процесса: при $C=0{,}04$, $T=298$, $\omega=1{,}6$ $j=9{,}11\cdot10^{-6}$ моль·дм$^{-2}$·с$^{-1}$, а $W=8{,}08\cdot10^{-6}$ моль·дм$^{-2}$·с$^{-1}$.

Сравнение моделей, описывающих кинетику окисления пирита и сфалерита гипохлоритом натрия, указывает на общие черты этих процессов. Они протекают в диффузионном режиме и характеризуются невысокими значениями $E_{акт}$ (для FeS_2 – 27,5, для ZnS – 17,5 кДж·моль$^{-1}$). Их порядок по NaOCl равен единице, а по ω – 0,5. Сходство рассматриваемых процессов наблюдается и в характере зависимости W от pH. В кислой среде скорость окисления обоих минералов растворами гипохлорита натрия не зависит от активности ионов водорода, что также свидетельствует о родственности реакционных механизмов их растворения в кислой среде. Повышение pH от 6 до 10 приводит к резкому (для FeS_2) и более плавному (для ZnS) снижению скорости взаимодействия. При pH = 10÷12 величина W как для ZnS, так и для FeS_2 вновь не зависит от активности ионов H^+, что может указывать на аналогию кинетики их растворения.

При pH > 10 переход ионов цинка в раствор резко замедляется, поверхность диска покрывается тонкой, но плотной пленкой промежуточной твердой фазы, растворимой в HCl. Поэтому для определения удельного количества растворившегося сфалерита содержание цинка находили как в растворе, так и в материале пленки, смывая ее в разбавленной HCl. Исследование зависимости удельного количества цинка Q, переходящего в раствор и пленку промежуточной фазы при взаимодействии ZnS с 0,15 М раствором NaOCl при pH = 11 ($T=298$; $\omega=1{,}6$), от времени показало, что $Q\sim\tau^{0,5}$. Это указывает на внутридиффузионный режим процесса, причем лимитирующей стадией может являться диффузия реагента (NaOCl) через пленку промежуточной фазы. Для проверки этого предположения в указанном диапазоне pH изучено влияние концентрации окислителя, температуры и частоты вращения диска на начальную скорость гидрохимического окисления ZnS. Для условий: C = 0,004÷0,425; T=293÷333; ω=1,6÷10,0; pH=11 получена модель

$$W=4{,}27\cdot10^{-5}\cdot C\cdot\omega^{0}\cdot e^{-1420/T}, \qquad (59)$$

которой соответствуют $K_{298}=3{,}64\cdot10^{-7}$ дм·с$^{-1}$ и $E_{акт}=11{,}8$ кДж·моль$^{-1}$. Отсутствие влияния ω на величину W в сочетании с типичным для диффузионных процессов значением $E_{акт}$ и первым порядком скорости по реагенту, а также наблюдаемая зависимость $W\sim\omega^{-0,5}$ подтверждают предположение о внутридиффузионном режиме процесса окисления ZnS гипохлоритом натрия при pH=10÷12.

Изучена природа промежуточных твердых продуктов, образующихся на поверхности сфалерита при взаимодействии с гипохлоритом натрия в щелочной среде. При C=0,15, pH=11, T=298 и ω=10,0 в течение 0,5 ч проводили окисление поверхности кристалла ZnS раствором NaOCl. После сушки на воздухе поверхность сфалерита исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На спектре присутствуют только полосы, соответствующие цинку и кислороду, и отсутствуют пики, характерные для серы. Следовательно, новая фаза может быть представлена соединениями ZnO, Zn(OH)2 и

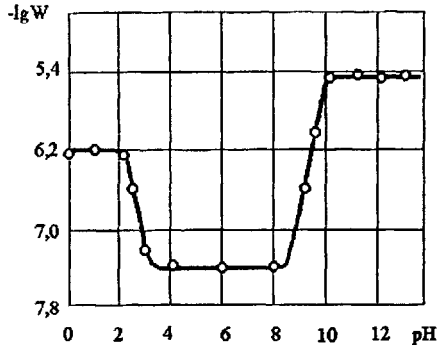
$(ZnOH)_2O$. Оценка пассивирующей способности указанных соединений по критерию Пиллинга-Бэдвордса показала, что в наибольшей степени ею обладают $Zn(OH)_2$ и $(ZnOH)_2O$.

Сравнение кинетических характеристик процессов гидрохимического окисления FeS_2 и ZnS в щелочных растворах NaOCl указывает на их общие черты. Оба взаимодействия протекают во внутридиффузионной области, характеризуются невысокими значениями $E_{акт}$, первым порядком W по окислителю и нулевым - по частоте вращения диска. Лимитирующей стадией в обоих случаях является диффузия реагента через слой промежуточной твердой фазы, представленной оксидными соединениями этих металлов.

Условия селективного извлечения молибдена из руды определены на основании кинетических исследований поведения молибденита, пирита и сфалерита в присутствии HNO_3, H_2O_2 и NaOCl. Наиболее эффективным окислителем, обеспечивающим селективное извлечение молибдена в раствор, является гипохлорит натрия в щелочной среде. Пероксид водорода и гипохлорит натрия использованы в опытах по выщелачиванию молибдена непосредственно из руды. При перколяционном выщелачивании молибдена из руды, измельченной до размера частиц 0-10 мм, щелочным раствором NaOCl в течение 23 суток достигнута степень извлечения а = 95,8 %. Взаимодействие щелочного раствора гипохлорита натрия с молибденитовой рудой сопровождается заметным снижением pH, вплоть до значений 2,5-3,0. Получение после выщелачивания слабокислых растворов улучшает условия последующего сорбционного извлечения Mo. Наибольшая концентрация ионов Fe в растворах после выщелачивания составила $0{,}01\ г{\cdot}дм^{-3}$, Ca и Mg – $0{,}02\ г{\cdot}дм^{-3}$. Следовательно, снижение pH до указанных пределов не приводит к ухудшению селективности извлечения молибдена. На основании анализа полученных данных предложена технологическая схема выщелачивания Mo из руды.

Гидрохимическое окисление арсенида галлия исследовано, во-первых, в связи с интересом к поведению в процессе гидрохимического окисления преимущественно ковалентного соединения, обладающего способностью к образованию плотных кристаллических промежуточных твердых продуктов, и, во-вторых, в связи с необходимостью решения проблемы обезвреживания от мышьяка отходов производства полупроводниковых приборов на основе арсенида галлия.

Кинетика растворения арсенида галлия. Выбор условий обезвреживания отходов возможен на основании анализа сведений о поведении арсенида при растворении в широком интервале величин pH, концентрации окислителя и температуры процесса. Наибольший интерес представляли растворы пероксида водорода и гипохлорита натрия. Поведение арсенида галлия в процессах растворения существенно зависит от кислотности среды. Влияние pH на скорость растворения арсенида галлия представлено на рис. 15. Характер кривой отражает специфику поведения арсенида галлия в водных растворах в присутствии окислителей. При $pH = 2 \div 10$ он пассивирован пленками малорастворимых соединений Ga_2O_3, $Ga(OH)_3$. Эффективное гидрохимическое окисление твердых



отходов арсенида галлия пероксидом водорода возможно при pH < 2 или pH > 10.

Рис. 15. Зависимость скорости растворения арсенида галлия от pH при $[H_2O_2]$ = 0,25 моль·дм$^{-3}$, $\omega = 10$ с$^{-1}$ и 298 К

С целью получения возможности рассчитывать скорость процесса при любом сочетании величин влияющих факторов в широкой области их изменения ($0,3 \le [NH_3] \le 5,9$; $0,15 \le [H_2O_2] \le 4,4$; $1,6 \le \omega \le 10$; $293 \le T \le 303$) построена модель

$$W = 9,62 \cdot 10^2 \cdot [H_2O_2]^{0,65} \cdot [NH_3]^0 \cdot \omega^0 \cdot e^{-5357/T}. \qquad (60)$$

Ей соответствуют $E_{акт}$ = 44,3 кДж·моль^{1} и $K_{298} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль^{0,35}·дм$^{-0,05}$·с$^{-1}$. Порядок по H_2O_2 равен 0,65 при нулевом порядке по NH_3 и независимости скорости от τ. Показано, что ω не влияет на величину W. При более узком диапазоне значений концентраций H_2O_2 наблюдается первый порядок по пероксиду. Все это указывает на кинетический режим взаимодействия. Снижение pH от 10 до 8 приводит к уменьшению W в 300 раз вследствие пассивации.

Исследована *растворимость (C_s) арсенида галлия в присутствии пероксида водорода*. Она возрастает по мере увеличения концентрации окислителя, причем в кислой среде наблюдается большее значение C_s, чем в щелочной. Зависимость растворимости GaAs от величины pH согласуется со скоростью растворения в тех же условиях. Она минимальна в диапазоне pH = 3÷10.

Выделение мышьяка из растворов после обработки GaAs. В качестве осадителя выбран $Ca(OH)_2$, обеспечивающий полноту выделения и соответствующий технологическим и экологическим критериям. На рис. 16 отражены результаты опытов по исследованию влияния избытка $Ca(OH)_2$ на полноту осаждения мышьяка из раствора состава $NH_3 : H_2O_2 : H_2O$ = 1 : 1 : 1 с исходной концентрацией мышьяка 1,4 г·дм$^{-3}$ и галлия 1,36 г·дм$^{-3}$. Видно, что очистка от мышьяка, соответствующая ПДК для технологических растворов 0,1 мг·дм$^{-3}$, достигается при избытке осадителя, характеризующемся отношением Ga/As от 15 до 30 г/г. Перед осаждением мышьяк должен быть полностью окислен и иметь остаточную концентрацию H_2O_2 не менее 5 г·дм$^{-3}$.

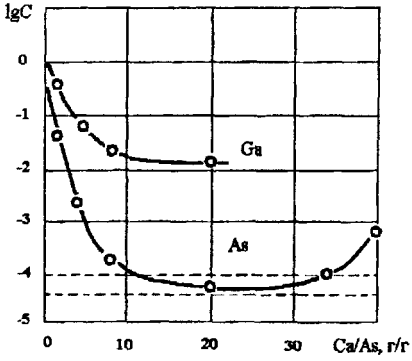


Рис. 16. Влияние избытка гидроксида кальция на остаточную концентрацию мышьяка и галлия в растворе

В результате проведенных исследований предложена схема очистки от мышьяка отходов производства полупроводниковых изделий на основе арсенида галлия и описаны режимы осуществления всех операций.

В **приложениях** представлены экспериментальные результаты, использованные для построения кинетических моделей, а также их математическая и статистическая обработка.

ВЫВОДЫ

1. Описание процессов растворения оксидных и сульфидных соединений металлов в виде степенных и экспоненциальных зависимостей удельных скоростей *(W) от* важнейших влияющих факторов (C, $a(H^+)$, T, ω, τ) в результате применения методов вращающегося диска и факторного планирования эксперимента позволяет получать адекватные кинетические модели для неосложненных и смешанных режимов и проводить их физико-химическую интерпретацию. Разработаны основы исследования кинетики процессов растворения с равнодоступной поверхности вращающегося диска путем построения многофакторных кинетических моделей и их последующей физико-химической интерпретации.

2. Значительная часть процессов гидролитического и окислительного растворения оксидных и сульфидных соединений протекает при обычных условиях в смешанном режиме, когда скорости диффузии и химического взаимодействия сравнимы между собой. Это затрудняет описание зависимости удельной скорости растворения от влияющих факторов, поскольку изменение условий взаимодействия влечет за собой изменение наблюдаемых кинетических параметров. Для исследования таких процессов высокоэффективным и информативным является предложенный в работе метод построения и обсуждения кинетических моделей.

3. Растворение оксидных и сульфидных соединений в водных средах включает *а* качестве необходимой быструю стадию гидратации, в результате которой создаются условия для последующего взаимодействия с реагентами. На это указывают, например, результаты исследования поведения V_2O_5 в 0,1 н. этанольном и этанольно-водных растворах NaOH, когда взаимодействие начиналось лишь при $[H_2O] = 10$ моль*дм-^{3}, однако его скорость была равна наблюдаемой в водном растворе щелочи той же концентрации.

4. Обнаружено усиление гидролиза солей слабых электролитов (Na_2CO_3, $NaHCO_3$ и др.) у поверхности оксидов MoO_3, V_2O_5 и WO_3 и ускоряющее влияние этого фактора на скорость их растворения в карбонатных средах. Вследствие высокой реакционной способности оксида по отношению к OH^--ионам степень гидролиза анионов у поверхности твердой фазы выше, чем в объеме раствора, что обусловливает высокую скорость растворения: для 0,1 н. растворов NaOH и Na_2CO_3 отношение концентраций OH^--ионов равно 40 (значения pH соответственно 13,1 и 11,5), а величин K_{298} для растворения V_2O_5 - 2,2.

5. Все изученные процессы при определенном сочетании величин pH, концентрации реагентов, растворенного вещества и других условий протекают

с образованием на поверхности оксидов и сульфидов металлов пленок промежуточных твердых продуктов, природа которых и влияние на кинетику растворения разнообразно. На поверхности V_2O_5 в щелочных и кислых растворах, а также на поверхности ванадатов кальция, магния и марганца в кислой среде обнаружены, в основном, аморфные сильно гидратированные поливанадиевые кислоты с ионами H\ частично замещенными на ионы металлов. При малой толщине слоя эти промежуточные продукты не оказывают торможения, а при значительной - обусловливают режим внутренней диффузии. Однотипная природа поверхностных пленок приводит для различных по реакционной способности оксидных соединений - мета- и пированадатов кальция и магния - к идентичным кинетическим закономерностям растворения в кислотах. На сульфидах преобладают не содержащие серы плотные пассивирующие пленки кристаллических оксидов и гидроксооксидов металлов.

6. Окисление MoS_2, FeS_2 и ZnS азотной кислотой происходит в кинетическом или смешанном режиме автокаталитически, что вызывает отрицательное влияние увеличения частоты вращения диска на скорость процесса из-за уноса каталитически активных продуктов восстановления кислоты (NO_2, HNO_2) из зоны взаимодействия. Для FeS_2 при высокой концентрации HNO_3 из-за падения растворимости продуктов реакции отмечен переход в диффузионный режим.

7. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что необходимой стадией окислительного растворения сульфидов является протонизация их поверхности. Характер влияния кислотности среды на скорость гидрохимического окисления сульфидов позволяет сделать вывод о применимости к рассмотренным системам протонной теории, разработанной для объяснения механизма растворения оксидов.

8. Комплексный анализ кинетических закономерностей поведения MoS_2, FeS_2, ZnS и других сульфидов при окислительном растворении в присутствии HNO_3, H_2O_2 и NaOCI позволил определить условия эффективного и селективного выщелачивания молибдена непосредственно из руды без ее обогащения и разработать способ геотехнологического извлечения Mo из сульфидных руд с высоким содержанием талька гипохлоритом натрия при $pH = 6 \div 12,5$.

9. Физико-химическая интерпретация полученной кинетической модели процесса окислительного растворения GaAs в аммиачно-пероксидной среде и исследование растворимости мышьяка в присутствии H_2O_2 и $Ca(OH)_2$ позволили разработать технологию обезвреживания отходов производства полупроводников, включающую растворение арсенида галлия, полное окисление мышьяка и осаждение высокоосновных арсенатов кальция, которая обеспечивает очистку растворов от мышьяка до уровня предельно допустимой концентрации.

10. Полученные кинетические модели процессов гидролитического и окислительного растворения оксидных и сульфидных соединений позволили решить ряд технологических проблем, связанных с переводом металлов в раствор, могут быть использованы при определении оптимальных условий проведения существующих технологических процессов извлечения металлов и служить информационной базой для разработки перспективных технологий.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Поташников Ю.М., Луцик В.И. Кинетика растворения V_2O_5 в растворах NaOH // Известия вузов. Химия и хим. технология. - 1977.-№ 8.- С. 1107-1110.

2. Луцик В.И., Поташников Ю.М. Растворение оксида ванадия (V) в щелочных, содовых и аммиачных растворах // Известия вузов. Химия и хим. технология. - Иваново, 1978. - 14 с. -Деп. в ОНИИТЭХИМ 30.05.78. -№ 1691-78.

3. Луцик В.И., Поташников Ю.М. Скорость растворения оксида ванадия (V) в растворах соды и аммиака // Известия вузов. Цветная металлургия. - 1978. - № 4. - С. 83-86.

4. Взаимодействие MoO_3 с водными растворами Na_2CO_3 / В.И. Луцик, Ю.М. Поташников, В.А. Луцик, В.В. Стецик // Известия вузов. Цветная металлургия. - 1983. - № 5. - С. 74-78.

5. Поташников Ю.М., Луцик В.И., Чурсанов Ю.В. Исследование взаимодействия молибденита с азотной кислотой // Известия вузов. Цветная металлургия. - 1984. - № 1. - С. 57-61.

6. Извлечение молибдена из руды щелочным раствором гипохлорита натрия / В.И. Луцик, Ю.М. Поташников, ВА. Луцик и др. // Известия Сибирского отделения АН СССР. Серия Химические науки. -1985. - № 11/4. - С. 49-54.

7. Луцик В.И., Поташников Ю.М., Луцик В.А. Поведение V_2O_5 в водных растворах // Известия вузов. Цветная металлургия. - 1985. - № 3. - С. 62-66.

8. Поташников Ю.М., Луцик В.И., Луцик В.А. Поведение пирита в растворах гипохлорита натрия // Известия вузов. Цветная металлургия. - 1987. - № 3. - С. 45-48.

9. Луцик В.И. Кинетические закономерности растворения ванадатов кальция в воде // Комплексное использование минерального сырья. -1991. - № 4. - С. 43-46.

10. Луцик В.И. Кинетика растворения ванадатов кальция в азотной кислоте // Комплексное использование минерального сырья. -1992. - № 2. - С. 69-72.

11. Гидрохимическая очистка мышьяксодержащих отходов производства полупроводниковых приборов / В.И. Луцик, Ю.В. Чурсанов, Ю.М. Поташников, В.А. Луцик // Известия Тульского государственного технического университета. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности. -1994. - С. 209-220.

12. Луцик В.И. Сравнение кинетических моделей процессов растворения ванадатов кальция, магния и марганца в кислотах // Математические методы в химии и химической технологии: Материалы IX Международной конференции. - Ч. III. - Секция 4.-Тверь, 1995.-С. 89-90.

13. Луцик В.И., Поташников Ю.М., Луцик В.А. Кинетика кислотного растворения ванадатов кальция и магния // Журн. физ. химии. - Т. 72. - 1998. - № 2. - С. 264-267.

14. Луцик В.И., Поташников Ю.М. Потенциал оксида ванадия (V) в водных растворах и механизм взаимодействия V_2O_5 с кислотами и щелочами // Журн. физ. химии. - Т. 72. - 1998. - № 8. - С. 1526-1527.

15. Способ извлечения молибдена из сульфидных руд / Н.Б. Коростышевский, В.И. Луцик, С.С. Грицай, А.А. Рыбальченко и др. // А.с. 1331093 (СССР). - МКИ 4 С 22 В 34/34,05/12/85.-4 с.

16. Соболев А.Е., Луцик В.И., Поташников Ю.М. Кинетика растворения сульфида цинка (сфалерита) в азотной кислоте // Успехи в химии и химической технологии. Вып. 13: XIII Международная конференция "МКХТ-99". - М., 1999. - Ч. 3. - С. 23-24.

17. Соболев А.Е., Луцик В.И., Поташников Ю.М. Азотнокислое растворение сульфида цинка (сфалерита) // Энергосбережение, экология и безопасность: Международная научно-техническая конференция. - Тула, 1999. - С. 56-57.

18. Соболев А.Е., Луцик В.И., Поташников Ю.М. Кинетика растворения пирита в азотной кислоте // Успехи в химии и химической технологии. Вып. 14: XIV Международная конференция "МКХТ-2000". - М., 2000. - Ч. 3. - С. 51-53.

19. Соболев А.Е., Луцик В.И., Поташников Ю.М. Кинетика гидрохимического окисления персульфида железа (II) (пирита) азотной кислотой // Журн. физ. химии. - Т. 75.-2001.-№ 5.-С. 850-853.

» 20. Соболев А.Е., Луцик В.И., Поташников Ю.М. Механизм взаимодействия пирита с кислыми растворами пероксида водорода // Катализ в биотехнологии, химии и химических технологиях. - Вып. 3. - Тверь: ТГТУ, 2001. - С. 7-9.

21. Соболев А.Е., Луцик В.И., Поташников Ю.М. Кинетика растворения FeS2 (пирита) в растворах H_2O_2 // Успехи в химии и химической технологии. Вып. 15: XV Международная конференция "МКХТ-2001". - М., 2001. - Ч. 3. - С. 90-91.

22. Соболев А.Е., Луцик В.И., Поташников Ю.М. Физико-химическое обоснование азотнокислотного извлечения цинка из сульфидного сырья // Экология - образование, наука и промышленность. - Белгород, 2002. - Ч. 3. - С. 218-224.

23. Соболев А.Е., Луцик В.И., Поташников Ю.М. Кинетика окисления персульфида железа (II) (пирита) в растворах пероксида водорода // Журн. физ. химии. - Т. 76. - 2002.-Х» 5. - С. 842-845.

24. Соболев А.Е., Луцик В.И., Поташников Ю.М. Кинетика и механизм растворения пирита и сфалерита в растворах азотной кислоты и пероксида водорода // Вестник Казахского национального университета. Сер. Химическая. - № 3 (27). - Алматы: "К,азак, университет!", 2002. - С. 231-233.

25. Соболев А.Е., Луцик В.И., Поташников Ю.М. Поведение сульфидов металлов в процессах окислительного растворения // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. — Казань, 2003. - Т. 2. - С. 269.

26. Соболев А.Е., Луцик В.И., Поташников Ю.М. Кинетика взаимодействия сфалерита с растворами пероксида водорода // Успехи в химии и химической технологии: Сборник научных трудов / Гл. ред. П.Д. Саркисов; ред. В.Б. Сажин. - Т. 17. - М.: РХТУ,2003.-С. 63-69.

Подписано в печать 14.09.04

Формат 60x84 1/16
Физ. печ. л. 2,75 Усл. печ. л. 2,56 Уч.-изд. л. 2,38
Тираж 100 экз. Заказ № 187

Типография Тверского государственного технического университета
170026 Тверь, наб. А. Никитина, 22

#17984

РНБ Русский фонд

2005-4
14795